



INSTITUTO POLITÉCNICO DE SANTARÉM
ESCOLA SUPERIOR AGRÁRIA DE SANTARÉM
MESTRADO EM TECNOLOGIA ALIMENTAR

Departamento de Tecnologia Alimentar, Biotecnologia e Nutrição

**ÓLEOS ALIMENTARES USADOS: SELECÇÃO DE
INDICADORES DE DEGRADAÇÃO DA QUALIDADE, NO
DOMÍNIO DA PREVENÇÃO, SUA REQUALIFICAÇÃO E
VALORIZAÇÃO**

SARA PINTO TEIXEIRA ABREU DOS SANTOS

Nº130391012

Orientador: Marília Oliveira Inácio Henriques (*PhD*)

Co-Orientador: Cristina Maria Carruço Laranjeira (*MSc*)

Co-Orientador: Maria Fernanda da Silva Pires Ribeiro (*MSc*)

SANTARÉM 2016

Óleos Alimentares Usados: Indicadores de Degradação de Qualidade,
no Domínio da Prevenção, sua Requalificação e Valorização

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar devo agradecer aos meus Pais e familiares que sempre me apoiaram ao longo destes anos da minha vida académica e proporcionaram o prosseguimento ao mestrado. Assim como a todos os Docentes e Amigos que me acompanharam e que me transmitiram os seus conhecimentos, como também à Escola Superior Agrária de Santarém, que para mim sempre foi e sempre será um grande orgulho pertencer a esta família.

Ao grupo *Os Mosqueteiros* pela iniciativa da realização do projecto bienal no âmbito da Química Analítica e Ambiental, pelo financiamento do mesmo e pela disponibilidade em fornecer os óleos para a execução deste trabalho.

Para a realização desta dissertação de mestrado agradeço a proposta de estágio feita pela Professora Cristina Laranjeira, co-orientadora da dissertação e reponsável do referido projecto, por todo o apoio e disponibilidade que me cedeu e pela sua colaboração e incentivo neste trabalho.

Agradeço também à Professora Marília Henriques, orientadora da dissertação e à Professora Gabriela Lima, por toda a ajuda e dedicação que foi imprescindível.

Um muito obrigado à Professora Antonieta Santana por todas as dicas e sugestões para melhorar o meu trabalho.

Ao departamento de Tecnologia Alimentar, Biotecnologia e Nutrição da Escola Superior Agrária de Santarém, pela possibilidade de analisar as amostras, mas principalmente às técnicas de Laboratório de Química, Anabela Matos e Ana Reis, que sempre me acompanharam desde o início até o fim do meu trabalho, sem elas não seria capaz de realizar todas as tarefas da mesma maneira.

Às técnicas do Laboratório de Microbiologia Luzia Marques e Sofia Albergaria, que sempre estiveram disponíveis para esclarecer qualquer dúvida.

Às minhas grandes amigas Diana Lobo e Joana Cardoso obrigada por tudo, por me apoiarem e estarem sempre presentes nos meus momentos e por me acompanharem desde o início da minha vida académica.

Aos meus afilhados académicos, João Maria, Pedro Oliveira e Marco Jordão que de uma maneira ou de outra mostraram preocupação e contribuíram para que nunca desistisse.

E finalmente e não menos importante agradeço-te a ti, Fábio Miguel da Silva Matias, por todos os dias me motivares para que eu desse sempre o meu melhor.

A todos vocês um muito obrigado,

Sara Santos

NOTA DE AUTOR

O presente trabalho já foi parcialmente publicado e mencionado nos seguintes eventos científicos e de divulgação académica:

Laranjeira, C.; Bermejo S., Henriques M.; Lima M., Ribeiro M., Faro M., Santos S. & Ventura C. (2016) – *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados. 9ª Reunião Anual PortFIR*. Livro de Resumos. Publicação on-line (Repositório do INSA). Lisboa: INSA, 28 Out 2016. A-1. Comunicação por poster.

Laranjeira, C.M. (2016) - *Óleos alimentares usados: Mecanismos e indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, sua requalificação e valorização*. Ciclo de Seminários Académicos ESAS 2016.Santarém: IPS, Anfiteatro 2 da ESAS, 23 de Maio 2016. Conferência plenária.

Laranjeira, C.M.; Ventura, C.; Torgal,I.; Faro, M.C.; Ribeiro,M.F.;Lima,M.G.; Henriques,M.; Bermejo,S. & Santos,S. (2016). *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados*. Revista da UIIPS: Número especial Congresso UIIPS “Investigação em qualidade de vida, Inovação e tecnologia”, Resumos. Nº1, Vol 4, Fev2016,p.75.<http://ojs.ipsantarem.pt/index.php/REVUIIPS/article/view/115>. Comunicação oral.

Laranjeira, C.M.; Bermejo, S.; Ventura, C.; Ribeiro, M.F.;Henriques, M.; Lima, M.G.; Torgal,I. & Faro , M.C. (2015). *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados*. I Congresso Nacional de Escolas Superiores Agrárias. Livro de Resumos. Bragança: IPB-ESAB, 02-03 Dez 2015. **Sessão III: P-11**, p.213. Comunicação poster.

Laranjeira, C.M.; Ventura, C.; Torgal, I.; Faro, M.C.; Ribeiro,M.F.; Lima, M.G.; Henriques, M.; Bermejo,S. & Santos,S. (2015). *Indicadores de degradação de qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados. XXI Encontro Gallego Português de Química*. Livro de Resumos. Pontevedra, 18-20 Nov 2015. **AMA-07**, p. 99. Comunicação oral.

Esta dissertação não está redigida conforme o acordo ortográfico.

RESUMO

Óleos alimentares (OA) sucessivamente reutilizados (OAU) conduzem a degradações irreversíveis. Este projecto (2012-2015), resultou da parceria UIIPS/IPS & Grupo *Os Mosqueteiros*, sendo a ESAS executora. Pretendeu-se seleccionar *Indicadores de Degradação da Qualidade* (IDQ), parâmetros físico-químicos que aliem baixo custo, rapidez e rigor na sinalização de atributos de defeito em OAU's. Realizaram-se ensaios simulados em laboratório (testes de fritura e provas de estufa) e compararam-se resultados com os obtidos no biénio anterior, em OAU's de uso real, pela correlação dos parâmetros: *Acidez Total*, *Índice de Peróxidos*, *Índice de Iodo*, *Cor CIELab*, *Absorvência no UV* e monitorização por controlo microbiológico e *Compostos Polares Totais*. Aplicando *Melhores Práticas Laboratoriais Disponíveis*, foi validado, a partir do normativo, um procedimento interno para AbsUV. Dependendo da fase do ciclo de vida, concluiu-se que AT, IP e cor CIELab (b*, C*) se adequam como IDQ's; AbsUV e IInd, complexos e morosos, perfilam-se como métodos complementares, de referência.

Palavras-chave: óleo alimentar usado; fritura; físico-químico, parâmetro; qualidade, indicadores de degradação; valorização; ambiente.

ABSTRACT

Oils (OA) successively reused (OAU) lead to irreversible degradation. This project (2012-2015) resulted from the UIIPS / IPS & Grupo *Os Mosqueteiros* partnership, and ESAS is the executor. It was intended to select *Quality Degradation Indicators* (IDQ), physical-chemical parameters that combine low cost, speed and accuracy in the signaling of defect attributes in OAU's. Simulated laboratory tests (frying tests and greenhouse tests) were carried out and the results obtained were compared with those obtained in the previous biennium, in OAU's in real use, by the correlation of parameters: *Total Acidity*, *Peroxide Index*, *Iodine Index*, *CIELab Color*, *UV Absorbency* and *Microbiological Control Monitoring* and *Total Polar Compounds*. Applying the *Best Available Laboratory Practices*, an internal procedure for AbsUV was validated from the normative. Depending on the phase of the life cycle, it was concluded that AT, IP and color CIELab (b *, C *) are suitable as IDQ's; AbsUV and IInd, complex and time-consuming, are outlined as complementary, reference methods.

Keywords: used oil; frying; Physical-chemical, parameter; Quality, indicators of degradation; valuation; environment.

Lista de abreviaturas

Abs	Absorvência
ANR	Autoridade Nacional de Resíduos
AT	Acidez Total
aw	<i>Water Activity</i> [atividade de água]
AG	Ácidos Gordos
AGE	Ácidos Gordos Essenciais
AGS	Ácidos Gordos Saturados
AGL	Ácidos Gordos Livres
AVC	Acidente vascular cerebral
ASAE	Autoridade de Segurança Alimentar e Económica
C	Carbono
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CQO	Carência Química de Oxigénio
C18:2, n-6	Ácido linoleico
C18:2, n-3	Ácido α -linolénico
CPT	Compostos Polares Totais
DAG	Diacilgliceróis
DL	Decreto-Lei
DCV	Doenças cardiovasculares
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
g	Gramas
GEE	Gases com Efeito de Estufa
H	Hidrogénio
HDL	<i>High density lipoprotein</i> [“bom” colesterol]
HORECA	Hotéis, Restaurantes e Cafés
IA	Índice de Acidez
IDQ	Indicador de Degradação da Qualidade
IndI	Índice de Iodo
INE	Instituto Nacional de Estatística
IP	Índice de Peróxidos

kcal	Quilocaloria
kJ	Quilojoule
kg	Quilograma
LDL	<i>Low density lipoprotein</i> [“mau” colesterol]
MAG	Monoacilgliceróis
MPLD	Melhores Práticas Laboratoriais Disponíveis
MUFA	<i>Monounsaturated Fatty Acids</i> [ácidos gordos monosaturados]
NP	Norma Portuguesa
O	Oxigénio
OAN	Óleo alimentar novo, não usado em fritura
OAU	Óleo Alimentar Usado
OGR	Óleos ou Gorduras Residuais
TG	Triacilglicerol
VLDL	<i>Very low density lipoprotein</i> [lipoproteína de muito baixa densidade]
UV	Ultravioleta

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	i
Nota do Autor	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de abreviaturas	v
ÍNDICE GERAL	vii
Índice de figuras	x
Índice de quadros	xv
Índice de tabelas	xxii
I-INTRODUÇÃO	1
II-OBJECTIVOS	4
Objectivo geral	4
Objectivos específicos	4
III-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
1.Enquadramento	6
1.1.Lípidos e óleos vegetais	6
1.1.1.Lípidos	6
1.2.Óleos alimentar	14
2. Tecnologia dos óleos alimentares e processo de fritura	20
2.1.Tecnologia de fabrico	20
2.2.Utilização de óleos alimentares na fritura de alimentos	28
3.Consequências do consumo de alimentos fritos na saúde pública	31
4.Etapas e mecanismos de degradação dos óleos alimentares	34
4.1.Oxidação lipídica	36
4.2.Mecanismos de oxidação	36
4.2.1.Oxidação não-enzimática	37
4.2.1.1.Fotoxidação	37
4.2.1.2.Autoxidação	37
4.2.3.Oxidação térmica	39
4.2.4.Oxidação enzimática	40
4.3.Hidrólise	41
4.4.Polimerização	42
4.5.Actividade microbiana	43

4.5.1.Microrganismos lipolíticos	43
4.5.2.Microrganismos xerófilos	44
5.Óleos alimentares usados	44
5.1. Legislação Comunitária Nacional	44
5.2. Impacto ambiental	49
5.3. Requalificação e valorização de óleos alimentares usados	51
6.Selecção dos indicadores de degradação da qualidade para óleos alimentares usados	57
6.1.Depreciação da qualidade dos óleos alimentares	57
6.2.Indicadores de degradação da qualidade	58
6.3.Provas de fritura	60
6.4.Provas de estabilidade	61
IV-MATERIAIS E MÉTODOS	63
1.Materiais	63
1.1.Amostras	63
1.1.1.Óleo alimentar	63
1.1.2.Géneros alimentícios submetidos a fritura	64
1.2.Reagentes	64
2.Métodos e procedimentos	65
2.1.Técnicas de degradação induzida em laboratório	65
2.1.1.Ensaio de estabilidade ao calor (prova de estufa)	66
2.1.2.Ensaio de fritura	66
2.2.Controlo analítico físico-químico	67
2.2.1. Acidez total (AT)	67
2.2.2.Índice de peróxidos (IP)	69
2.2.3.Índice de iodo (IndI)	71
2.2.4.Cor CIELab	72
2.2.5.Absorvência no ultravioleta (AbsUV)	75
3.Compostos polares totais- FRITEST®	77
4.Controlo microbiológico	78
5.Validação de métodos de ensaio.	82
5.1.Precisão	82
5.2.Precisão intermédia	83
6.Análise estatística	84
V- RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
1.Validação de métodos de ensaio. Precisão intermédia	86

1.1.Enquadramento	86
1.2.Absorvência no ultravioleta (AbsUV)	87
2.Ensaio de Fritura	89
2.1.Acidez total (AT)	90
2.2.Índice de peróxidos (IP)	92
2.3 Índice de iodo (IndI)	97
2.4.Absorvência no ultravioleta (AbsUV)	100
2.5.Cor CIELab	105
2.6.Controlo microbiológico	113
3. Ensaio de Estabilidade	115
3.1.Acidez total (AT)	116
3.2.Índice de peróxidos (IP)	118
3.3.Índice de iodo (IndI)	120
3.4.Absorvência no ultravioleta (AbsUV)	121
3.5.Cor CIELab	123
4.Análise de Componentes Principais (PCA)	126
VII-CONSIDERAÇÕES FINAIS	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
APÊNDICES	A
Apêndice I- Resultados Analíticos e cálculos para a validação do método analítico:Absorvência no UV	B
Apêndice II- Resultados Analíticos e cálculos para os ensaios em óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos	F
Apêndice III- Resultados Analíticos e cálculos para os ensaios em óleos alimentares submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango	U
Apêndice IV- Resultados Analíticos e cálculos para os ensaios em óleos alimentares submetidos a provas de estabilidade em estufa	JJ
Apêndice V- Coordenadas dos factores baseados nas correlações: Análise de Componentes Principais	UU
ANEXOS	CCC
Anexo I – Calibração Instrumental. Aferição do espectrofotómetro de UV-Visível, <i>HITACHI</i> (Modelo U-2001, Tóquio, Japão), para determinação de Absorvência no UV	DDD
Anexo II – Diagrama da cor CIELab	GGG

Índice de figuras

Figura 1- Esquema representativo dos dois tipos de isómeros (<i>cis</i> e <i>trans</i>)	7
Figura 2- Estrutura representativa de algumas formas de lípidos	8
Figura 3- Fórmula estrutural do ácido linoleico e do ácido linolénico	9
Figura 4- Estrutura representativa de triacilgliceróis mistos de ácidos gordos insaturados ou saturados de cadeia longa	9
Figura 5- Representação de estruturas de moléculas de acilgliceróis. R ₁ ,R ₂ e R ₃ representam grupos alquilo constituídos por átomos de carbono e hidrogénio	12
Figura 6- Fluxograma genérico da preparação da matéria-prima e da extracção de óleos vegetais – Pré-tratamentos e Obtenção	25
Figura 7- Fluxograma genérico da refinação dos óleos vegetais	26
Figura 8- Representação da simbologia da embalagem PET	27
Figura 9- Representação ilustrativa da embalagem PET	27
Figura 10- Esquemas representativos da transferência de calor e massa no método de saltar (A) e de fritura por imersão (B)	29
Figura 11- Esquema das alterações que ocorrem durante o processo de fritura	35
Figura 12- Representação do mecanismo de fotoxidação	37
Figura 13- Esquema geral do mecanismo de autoxidação lipídica	39
Figura 14- Esquema geral do mecanismo de oxidação térmica	40
Figura 15- Circuito de produção, recolha e valorização de óleos alimentares usados	53
Figura 16- Representação esquemática das duas vias de transformação/valorização	54
Figura 17- Processo global de produção de biodiesel	55
Figura 18- Reacções de saponificação	56
Figura 19- Tintas obtidas a partir da mistura de diversos pigmentos com o veículo sintetizado a partir de óleo residual de fritura	57
Figura 20- Determinação da estabilidade oxidativa	59
Figura 21- Testes de estabilidade oxidativa	61

Figura 22- Óleo novo em garrafas originais do Grupo <i>Os Mosqueteiros</i>	63
Figura 23- Representação da esfera da cor CIEL*a*b*	74
Figura 24- Kit teste rápido FRITEST®- (a): Kit completo do teste FRITEST®; (b): Instruções do Kit; (c): Tabela de cores e seus significados	78
Figura 25- Esquema ilustrativo da metodologia analítica: (a): Amostras de óleos alimentares usados; (b): Semear por espalhamento à superfície; (c): Incubação das placas em posição invertida; (d): Observação as placas e registo de existência de colónias isoladas; (e): Placas com presença de microrganismos	81
Figura 26- Representação gráfica do parâmetro Acidez Total no caso da fritura de batatas aos cubos	90
Figura 27- Representação gráfica do parâmetro Acidez Total no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	90
Figura 28- Representação gráfica do parâmetro Índice de Peróxidos no caso da fritura de batatas aos cubos	93
Figura 29: Representação qualitativa da evolução gaussiana do Índice de Peróxidos ao longo do tempo (este define a degradação crescente do óleo)	94
Figura 30- Representação gráfica do parâmetro Índice de Peróxidos no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	96
Figura 31 - Representação gráfica do parâmetro Índice de Iodo no caso da fritura de batatas aos cubos	98
Figura 32- Representação gráfica do parâmetro Índice de Iodo no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	98
Figura 33 – Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV- K_{232} e K_{268} , no caso de fritura de batatas aos cubos	101
Figura 34- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – K_{232} e K_{268} , no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	101
Figura 35- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – Δ_{268} no caso da fritura de batatas aos cubos	104
Figura 36- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – Δ_{268} no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	104

Figura 37- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – L* no caso da fritura de batatas aos cubos	105
Figura 38- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – L* no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	106
Figura 39- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – a* e b* no caso da fritura de batatas aos cubos	108
Figura 40- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – a* e b* no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	108
Figura 41- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – C* e H° no caso da fritura de batatas aos cubos	111
Figura 42- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – C* e H° no caso da fritura de <i>nuggets</i> de frango	111
Figura 43 – Representação gráfica do parâmetro Acidez Total (AT) nas provas de estabilidade em estufa (39°C)	117
Figura 44 – Representação gráfica do parâmetro Índice de Peróxidos (IP) numa prova de estabilidade em estufa (39°C)	118
Figura 45- Representação gráfica do parâmetro Índice de Iodo (IndI) na prova de estabilidade em estufa (39°C)	120
Figura 46- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência em UV – K ₂₃₂ e K ₂₆₈ no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)	121
Figura 47- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência em UV – Δ ₂₆₈ no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)	122
Figura 48- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – L* no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)	123
Figura 49- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – a* e b* no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)	124

Figura 50- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – C* e H° no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)	125
Figura 51- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab. Projecção das variáveis no plano.	129
Figura 52- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab. Projecção dos casos (amostras) no plano.	129
Figura 53- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa (2012-2013, 2014-2015), utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab. Projecção das variáveis no plano.	133
Figura 54- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (2012-2013, 2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab.Projecção dos casos (amostras) no plano.	133
Figura 55- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, de todos os projectos. Projecção das variáveis no plano.	137
Figura 56- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, de todos os projectos. Projecção dos casos (amostras) no plano.	138
Figura 57- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, dos óleos mais degradados. Projecção das variáveis no plano.	140
Figura 58- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, dos óleos mais degradados. Projecção dos casos (amostras) no plano.	140

- Figura 59-**Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa - AT, IP, II, AbsUV e Cor CIELab – dados Sara Santos biénio (2014-2015) AAA
- Figura 60-** Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa - AT, IP, II, AbsUV e Cor CIELab – dos biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015) BBB
- Figura 61-** Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa - AT, IP, II, AbsUV e Cor CIELab – dados de todos os projectos BBB
- Figura 62-** Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a provas de estufa - AT, IP, II, AbsUV e Cor CIELab – dados dos óleos mais degradados BBB
- Figura 63-**Diagrama da cor CIELab HHH

Índice de quadros

Quadro 1- Composição química de uma gordura ou óleo	12
Quadro 2- Principais ácidos gordos saturados	13
Quadro 3- Principais ácidos gordos insaturados	13
Quadro 4- Características específicas da conservação dos alimentos testados	64
Quadro 5- Levantamento de reagentes necessários para parâmetros físico-químicos e microbiológicos	64
Quadro 6- Condições de ensaio nos testes de fritura (tempo de exposição do óleo ao calor)	67
Quadro 7- Contagem de microrganismos presentes nas placas de <i>Petri</i> na diluição (-1)	81
Quadro 8- Resultados obtidos da análise microbiológica das amostras de óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo	114
Quadro 9- Resultados obtidos da análise microbiológica das amostras de óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo	114
Quadro 10- Resultados obtidos da análise microbiológica das amostras de óleos alimentares submetidos a <i>nuggets</i> de frango, sem reposição de óleo novo	114
Quadro 11- Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a estufa – dados Sara Santos (biénio 2014-2015)	128
Quadro 12 - Variância explicada para os óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e para óleos submetidos a estufa - dados Sara Santos (biénio 2014-2015)	128
Quadro 13 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a estufa – dados dos biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015)	132
Quadro 14- Variância explicada para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a estufa- dados dos biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015)	132
Quadro 15 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a estufa- dados de todos os projectos.	135

Quadro 16- Variância explicada para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a estufa – dados de todos os projectos	136
Quadro 17 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a estufa – dados dos óleos mais degradados	139
Quadro 18- Variância explicada para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a estufa- dados dos óleos mais degradados	139
Quadro 19- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo	C
Quadro 20 – Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo	C
Quadro 21 – Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de estabilidade (provas em estufa)	D
Quadro 22- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de <i>nuggets</i> de frango, com reposição de óleo novo	D
Quadro 23 – Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de <i>nuggets</i> de frango, sem reposição de óleo novo	E
Quadro 24 – Resultados obtidos de todos os valores calculados das 32 amostras em estudo para a precisão intermédia	E
Quadro 25- Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT para amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo	G
Quadro 26- Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab, das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo	H
Quadro 27- Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} das amostras de óleos submetidas a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo	I
Quadro 28- Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT para amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo	J

Quadro 29- Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab, das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo	J
Quadro 30 - Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} das amostras de óleos submetidas a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo	J
Quadro 31- Efeito da amostra e variedade de parâmetros físico-químicos (<i>Test de Wilks, Multivariate</i>)	K
Quadro 32- Médias e desvio-padrão dos parâmetros IP, IndI e AT	L
Quadro 33 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros da Cor CIELab- L^* , a^* , b^* , C^* e H°	M
Quadro 34 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros K_{232} , Δ_{268} e K_{272}	N
Quadro 35 - Grupos homogêneos para o parâmetro IP (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	O
Quadro 36 - Grupos homogêneos para o parâmetro IndI (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	O
Quadro 37 - Grupos homogêneos para o parâmetro AT (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	P
Quadro 38- Grupos homogêneos para o parâmetro L^* (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	P
Quadro 39 - Grupos homogêneos para o parâmetro a^* (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	Q
Quadro 40 - Grupos homogêneos para o parâmetro b^* (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	Q
Quadro 41- Grupos homogêneos para o parâmetro C^* (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	R
Quadro 42 - Grupos homogêneos para o parâmetro H° (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	R
Quadro 43 - Grupos homogêneos para o parâmetro K_{232} (<i>LSD Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	S

Quadro 44 - Grupos homogêneos para o parâmetro Δ_{268} (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	T
Quadro 45 - Grupos homogêneos para o parâmetro K_{268} (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de batatas aos cubos	T
Quadro 46 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT para amostras de óleos submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango, com reposição de óleo novo	V
Quadro 47 – Resultados analíticos para os parâmetros: Cor CIELab para amostras de óleos submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango, com reposição de óleo novo	W
Quadro 48 - Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} para amostras de óleos submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango, com reposição de óleo	X
Quadro 49 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT para amostras de óleos submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango, sem reposição de óleo novo	Y
Quadro 50 – Resultados analíticos para os parâmetros: Cor CIELab para amostras de óleos submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango, sem reposição de óleo novo	Z
Quadro 51 -Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} para amostras de óleos submetidos a fritura de <i>nuggets</i> de frango, sem reposição de óleo novo	AA
Quadro 52 - Efeito da amostra e variedade de parâmetros físico-químicos (<i>Test de Wilks, Multivariate</i>)	AA
Quadro 53 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros IP, IndI e AT	BB
Quadro 54 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros K_{232} , Δ_{268} e K_{268}	CC
Quadro 55 - Grupos homogêneos para o parâmetro IP (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggets</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	CC
Quadro 56 - Grupos homogêneos para o parâmetro IndI (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggets</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	DD
Quadro 57 - Grupos homogêneos para o parâmetro AT (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggets</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	EE

Quadro 58 - Grupos homogêneos para o parâmetro L* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	EE
Quadro 59 - Grupos homogêneos para o parâmetro a* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	FF
Quadro 60 - Grupos homogêneos para o parâmetro C* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	GG
Quadro 61 - Grupos homogêneos para o parâmetro b* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	GG
Quadro 62 - Grupos homogêneos para o parâmetro H° (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	HH
Quadro 63 - Grupos homogêneos para o parâmetro K ₂₃₂ (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	HH
Quadro 64 - Grupos homogêneos para o parâmetro K ₂₆₈ (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	II
Quadro 65 - Grupos homogêneos para o parâmetro Δ ₂₆₈ (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de fritura de <i>nuggests</i> de frango, com e sem reposição de óleo novo	II
Quadro 66 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT para amostras de óleos submetidos ao calor da estufa (39°)	KK
Quadro 67 – Resultados analíticos para os parâmetros: Cor CIELab para amostras de óleos submetidos ao calor da estufa (39°C)	LL
Quadro 68 -Resultados analíticos para os parâmetros: K ₂₃₂ , K ₂₆₄ , Δ ₂₆₈ , K ₂₆₈ e K ₂₇₂ para amostras de óleos submetidos ao calor da estufa (39°C)	MM
Quadro 69 - Efeito da amostra e variedade de parâmetros físico-químicos (<i>Test de Wilks, Multivariate</i>)	MM
Quadro 70 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros IP, IndI e AT	NN
Quadro 71 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros L*,a*,b*,C* e H°	NN
Quadro 72 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros K ₂₃₂ , Δ ₂₆₈ e K ₂₆₈	OO

Quadro 73- Grupos homogéneos para o parâmetro IP (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	OO
Quadro 74 - Grupos homogéneos para o parâmetro Indi (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	PP
Quadro 75 - Grupos homogéneos para o parâmetro AT (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	PP
Quadro 76 - Grupos homogéneos para o parâmetro L* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	QQ
Quadro 77- Grupos homogéneos para o parâmetro a* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	QQ
Quadro 78 - Grupos homogéneos para o parâmetro b* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	RR
Quadro 79 - Grupos homogéneos para o parâmetro C* (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	RR
Quadro 80- Grupos homogéneos para o parâmetro H° (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	SS
Quadro 81- Grupos homogéneos para o parâmetro K ₂₃₂ (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	SS
Quadro 82- Grupos homogéneos para o parâmetro Δ ₂₆₈ (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	TT
Quadro 83- Grupos homogéneos para o parâmetro K ₂₆₈ (LSD <i>Fischer Post Hoc</i>) das provas de estabilidade em estufa	TT
Quadro 84- Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados Sara Santos biénio 2014-2015) – Análise de Componentes Principais	VV
Quadro 85 - Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados biénios anterior e actual 2012-2013 /2014-2015) – Análise de Componentes Principais	WW

Quadro 86- Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados de todos projectos 2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015- fritura em ambiente industrial e laboratorial) – Análise de Componentes Principais	YY
Quadro 87- Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados das amostras de óleo mais degradadas em todos os projectos 2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015) – Análise de Componentes Principais	AAA
Quadro A- Resultados e cálculos referentes a 20 leituras de absorvência da solução de dicromato de potássio versus hidróxido de potássio 0,05N, consideradas concordantes	EEE
Quadro B – Factor de correcção da absorvência no UV	FFF

Índice de tabelas

Tabela I- Composição nutricional de alguns óleos vegetais	11
Tabela II- Principais características organolépticas de um óleo alimentar	14
Tabela III- Limites ponderais (mínimo e máximo) de composição de ácidos gordos de um óleo alimentar	15
Tabela IV- Características físicas e químicas de um óleo alimentar	15
Tabela V- Recomendações da quantidade diária ingerida de calorias, gorduras e AG saturados para adultos e crianças	34
Tabela VI- Principais reacções de deterioração do óleo, durante o processo de fritura	35
Tabela VII- Resultados finais obtidos da precisão intermédia de todas as amostras de óleos estudados- Absorvência no UV	88
Tabela VIII- Correspondência dos códigos das amostras de óleos submetidos a fritura	89

I-INTRODUÇÃO

O consumo de alimentos fritos nos últimos anos aumentou devido ao crescimento das redes de *fast-food*, impulsionado por condições sociais, económicas e técnicas (Laranjeira *et al.*, 2012; Mendes, 2006). O consumo médio diário de óleos alimentares é de 10 g de óleo *per capita*; estes são uma fonte válida de energia, vitaminas e ácidos gordos essenciais para uma dieta saudável e equilibrada, tendo sido estabelecido, pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que 30% do consumo calórico deveria ter origem em gorduras vegetais (Pitts *et al.*, 2007). O leque de produtos que podem ser fritos é muito vasto, podendo ser usadas batatas, carne, peixe, fruta, hortícolas ou mesmo queijo.

Apesar dos consumidores estarem cada vez mais preocupados com a relação existente entre a alimentação e a saúde, os alimentos fritos fazem parte do regime alimentar dos indivíduos de todo o Mundo, principalmente no Ocidente (Saguy & Dana, 2003). Com o ritmo de vida actual, há tendência para escolher pratos fáceis e rápidos de preparar, optando muitas vezes por este tipo de confecção. A evolução do mercado, com a produção dos alimentos pré-fritos, trouxe ainda outras vantagens ao consumidor actual: não exigem preparação nem tempero; o tempo de confecção é muito curto; existe uma grande oferta de produtos no mercado; e as crianças e jovens preferem-nos pois, geralmente, estão prontos para consumo, no final da fritura (por exemplo, o peixe não tem espinhas) e são muito apelativos (existem batatas fritas com formatos tão diversos como letras, números ou animais entre outros exemplos) (Varela *et al.*, 1988).

Para além disso, este processamento culinário pode ser vantajoso do ponto de vista sensorial (são conferidos aos alimentos características organolépticas únicas de textura, aparência e *flavour*) (Saguy & Dana, 2003; Varela *et al.*, 1988). Do ponto de vista nutricional, as gorduras são indispensáveis para o bom funcionamento do organismo. Além de ajudarem a satisfazer as necessidades energéticas diárias, fornecem ácidos gordos essenciais ao seu desenvolvimento e servem de veículo a vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K). No entanto, a ingestão de gordura em excesso é prejudicial à saúde. Este problema agrava-se quando as gorduras ingeridas estão alteradas, devido a, por exemplo, uma utilização incorrecta das mesmas na fritura de géneros alimentícios (Soriano *et al.*, 2002; Varela *et al.*, 1988).

Durante o processo de fritura há transferência de calor e massa entre o óleo, os alimentos e o ar sendo esta transferência responsável pelas diversas modificações que produzem comida apelativa. No processo de fritura, o óleo interage com o ar, água e outros

componentes dos alimentos, sofrendo reacções de oxidação, hidrólise e posteriormente, condensação, interesterificação e polimerização, entre outras, tornando-se uma preocupação para os profissionais das áreas de nutrição e saúde pública (Mendes, 2006; Mendonça, 2007). Dessa forma, há uma crescente preocupação sobre o efeito da fritura na qualidade dos alimentos e a sua posterior influência na saúde humana (Aladedunye & Przybylski, 2011). Assim, torna-se importante o controlo rigoroso do óleo de fritar e do processo de fritura de modo a reduzir ou eliminar a presença de compostos prejudiciais para a saúde humana, nos alimentos fritos.

Por definição, “Óleo alimentar” é a mistura de dois ou mais óleos, refinados isoladamente ou em conjunto (DL n.º106/2005). A sua degradação, por reutilizações sucessivas em fritura ou durante o armazenamento, pode ocorrer por diferentes vias: contacto, química, enzimática e microbiana, alterando-se o perfil de composição (Laranjeira *et al.*, 2014,2013 e 2012).

A caracterização físico-química de óleos alimentares usados (OAU) é uma área de I&D ainda insuficientemente explorada. Com efeito, nenhum parâmetro se correlaciona de forma perfeita com as alterações organolépticas e cada método fornece apenas informações parcelares sobre o complexo processo degradativo dos óleos e do seu ciclo de vida (Laranjeira & Ribeiro, 2013). A maior parte dos óleos alimentares usados são descartados inadequadamente e acabam no sistema de esgoto sanitário urbano ou atingem o sistema límnico. No primeiro caso, depósitos de gordura e óleos sobrenadantes causam entupimento no sistema de escoamento de esgotos sanitários e pluviais, além de dificultar os processos nas unidades de tratamento, causando enormes prejuízos económicos para as cidades. No segundo caso revela-se um impacto ambiental significativo, uma vez que é estimado que 1 L de óleos e gorduras residuais (OGR) é suficiente para contaminar 25.000 L de água (Sabesp, s.d). A produção estimada de OAU's em Portugal é na ordem de 43 000t a 65 000t por ano, na qual cerca de 62% provêm do sector doméstico, 37% da hotelaria e uma fracção residual da indústria alimentar (IGAOT, 2005).

A presente dissertação, foi desenvolvida no âmbito do Projecto em copromoção com o título ***Óleos Alimentares Usados: Indicadores de Degradação da Qualidade Biénio 2014-2015. Definição de Critérios e Melhores Práticas Laboratoriais Disponíveis, no âmbito da Prevenção, Requalificação e Valorização de Óleos Alimentares Usados.*** Este projecto resulta da renovação, para o biénio 2014-2015, (Laranjeira & Ribeiro, 2013) do contrato de parceria entre o Grupo *Os Mosqueteiros* e a Unidade de Investigação do Instituto Politécnico de Santarém (UIIPS), dando continuidade ao projecto original

(Laranjeira & Ribeiro, 2011), aprovado pelos dois parceiros (2012-2013), mantendo a Escola Superior Agrária de Santarém (ESAS) como entidade executora.

O projecto pretendeu dar cumprimento à alínea b) do n.º2 do artigo 13º do Decreto-Lei n.º267/2009, que refere que os produtores de óleos alimentares devem prever “acções na área de investigação e desenvolvimento no domínio da prevenção e valorização dos óleos alimentares usados”.No biénio 2014-2015 pretendeu-se direccionar e reforçar as acções na área de investigação de OAU’s no domínio da prevenção, com uma abordagem metodológica que visa simultaneamente a sua requalificação e valorização para fins não alimentares (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

Neste projecto, pretendeu-se seleccionar, de entre um conjunto de parâmetros físico-químicos aplicável ao grupo de óleos e gorduras alimentares, aqueles que reuniram três requisitos fundamentais: baixo custo, rigor e rapidez de resposta e rigor, no contexto analítico de OAU’s. Perspectivou-se identificar, assim, *Indicadores de Degradação da Qualidade* (IDQ), que sinalizam atributos de defeito, com o objectivo de identificar e quantificar estados de degradação incipiente e profunda (severa) em óleos alimentares, uma vez que o seu perfil de composição e grau de degradação é evolutivo ao longo do ciclo de utilização em fritura e em condições de armazenamento (Laranjeira & Ribeiro, 2013 e 2011). Acresce sublinhar a intenção de estabelecer, pela correlação de IDQ’s, um perfil sumário que facilitasse a triagem de metodologias e soluções a implementar, no âmbito da requalificação destes óleos usados, adequando o seu uso como matéria-prima em processos de valorização não alimentar (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

II-OBJECTIVOS

Objectivo geral

O presente projecto teve como objectivo avaliar, através da experimentação, o desempenho e adequação de parâmetros físico-químicos, e seleccionando os que permitem uma economia satisfatória e rápida detecção e qualificação de graus de degradação, em óleos alimentares novos e usados, por forma a identificá-los e recomendá-los como *Indicadores de Degradação da Qualidade (IDQ)*. Neste contexto, pretendeu-se ainda definir critérios e melhores práticas laboratoriais disponíveis (MPLD), no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados (Laranjeira & Ribeiro, 2011).

Para assegurar o cumprimento dos objectivos e intenções do Projecto original, iniciado no biénio 2012-2013 (Laranjeira & Ribeiro, 2011), tornou-se necessária a sua prossecução, no biénio de 2014-2015. Pretendeu-se, com a renovação do Projecto (biénio 2014-15) (Laranjeira & Ribeiro, 2013), minimizar e/ou dar solução a problemas e incertezas anteriormente identificadas, recorrendo a uma metodologia de simulação, que se apoia em técnicas de degradação em condição de laboratório (testes forçados e não forçados), a fim de estabelecer, em ambiente controlado, estados de degradação equivalentes às dos óleos usados em ambiente real (fritura e exposição ao calor), mas que são induzidas artificialmente e podem ser monitorizadas, replicadas e verificadas em condição de laboratório. Na continuação das actividades, uma vez completados os testes de simulação, pretendeu-se comparar os resultados obtidos nestes ensaios, com aqueles que foram obtidos em OAU's de uso real, no âmbito do Projecto original, no biénio de 2012-2013.

Objectivos específicos

Os objectivos específicos deste projecto, visaram aprofundar e interligar ópticas diferentes do estudo analítico em óleos alimentares usados (Laranjeira & Ribeiro, 2013):

1. Identificação de alterações significativas, em condições de ensaio especificadas, nos parâmetros de análise físico-química que se revelaram indicadores promissores no estudo anterior (2012-2013) - *Acidez Total, Índice de Peróxidos, Índice de Iodo, Cor CIELAB e*

Absorvência no UV – verificando a sua evolução no tempo (por prova de estufa) e com a reutilização (testes de fritura);

2.Estudo de correlações paramétricas entre aquelas variáveis;

3.Monitorização, por controlo microbiológico:- contagem de microrganismos lipolíticos a 30°C, de fungos xerófilos a 25°C e de fungos lipolíticos a 25°C;

4.Monitorização através da determinação dos Compostos Polares Totais (CPT) - único parâmetro do normativo nacional que define um valor máximo admissível (25%) para óleos de fritura. Optou-se pela utilização de testes rápidos vulgarmente aplicados no controlo dos CPT em óleos de fritura usados na restauração.

III-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.Enquadramento

Para uma melhor compreensão sobre esta temática, inicia-se este capítulo com uma explicação mais aprofundada sobre os óleos alimentares, desde a sua origem e composição, passando pelo fabrico e tecnologias utilizadas, até a sua degradação e os seus possíveis impactes ambientais. Uma das principais intenções deste trabalho foi servir como uma ferramenta facilitadora eficaz, no âmbito da tomada de decisões quanto ao destino final a dar aos óleos alimentares usados, em fim de vida, que permita a requalificação e valorização destes resíduos, com intuito de serem reutilizados como matéria-prima na produção de produtos com valor de mercado, no sector não alimentar (velas, tintas, biodiesel, sabões entre outros).

1.1.Lípidos e óleos vegetais

1.1.1.Lípidos

Os lípidos são um grupo de moléculas biológicas quimicamente complexo e diversificado, com diferentes funções, que têm em comum a sua elevada insolubilidade em água. Os óleos e gorduras são uma classe de lípidos e a principal forma de armazenamento de energia no organismo humano: fazem parte dos lípidos de armazenamento. Os ácidos gordos (AG) são ácidos carboxílicos, constituídos por cadeias de hidrocarbonetos e é destes que os óleos e gorduras derivam (adaptado de Lehninger *et al.*, 2008).

As cadeias de hidrocarbonetos e os ácidos carboxílicos, formam-se através de ligações entre elementos de carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O), sendo estes responsáveis pela variação da estrutura dos AG. Os átomos de C ligam-se entre si, formando cadeias ou anéis, através de ligações químicas e partilham um, dois ou três pares de electrões, que originam ligações simples, duplas ou triplas, respectivamente. Assim, a estrutura de um AG é diferente conforme a sua cadeia hidrocarbonada, pois esta pode ter diferentes ligações químicas, o que influencia nas propriedades físicas, como a solubilidade e o ponto de fusão, podendo também ter diferentes comprimentos e massa molar, possuindo normalmente entre três e vinte e quatro átomos de C (Lehninger *et al.*, 2008; Eing, 2000).

A saturação das cadeias hidrocarbonadas é caracterizada pelo tipo de ligação química entre átomos de C e é responsável pelas diferentes interações entre moléculas de AG. As cadeias de hidrocarbonetos saturadas não contêm ligações duplas, sendo por isso mais flexíveis podendo associar-se entre si através de interações hidrofóbicas. Por outro lado, as

cadeias insaturadas possuem ligações duplas que tornam a molécula relativamente reactiva e quimicamente instável. As cadeias insaturadas podem possuir mais do que uma ligação dupla sendo denominadas cadeias polinsaturadas. Estas cadeias podem ter duas conformações, a *cis*, que ocorre naturalmente, e a *trans*, que é normalmente produzida em animais ruminantes, mas também durante processos de hidrogenação industrial em peixe e óleos alimentares, por exemplo, como mostra a Figura 1 (Lehninger *et al.*, 2008; Voet *et al.*, 2007).



Figura 1- Esquema representativo dos dois tipos de isômeros (*cis e trans*) (adaptado AOCS, s.d)

O isômero *cis* ocorre quando os átomos de hidrogénio à volta da ligação dupla estão do mesmo lado da cadeia hidrocarbonada, se estes átomos se encontram em lados opostos da cadeia, ocorre o isômero *trans*. As duplas ligações, quando presentes, encontram-se quase sempre na natureza na forma *cis* (Coultate, 1999), como foi referido. Os AG apesar de poderem existir na sua forma livre, normalmente agrupam-se formando outras formas de lípidos. As moléculas mais simples são os triacilgliceróis (TG), também chamados óleos e gorduras, que são compostos por três moléculas de AG, não necessariamente iguais, ligadas a uma molécula central de glicerol através de ligações éster (Figura 2). Os TG podem variar a sua forma molecular, no entanto são moléculas essencialmente não polares, hidrofóbicas e praticamente insolúveis em água, sendo armazenados em gotículas de gordura em células adiposas do corpo humano (Lehninger *et al.*, 2008; Voet *et al.*, 2007). Os TG são armazenados na forma de óleos em sementes de várias plantas, fornecem energia e actuam como precursores no seu desenvolvimento. As moléculas de glicerol e de AG são as mesmas independentemente da origem, animal ou vegetal, variando apenas a composição das moléculas de TG (Enig, 2000).

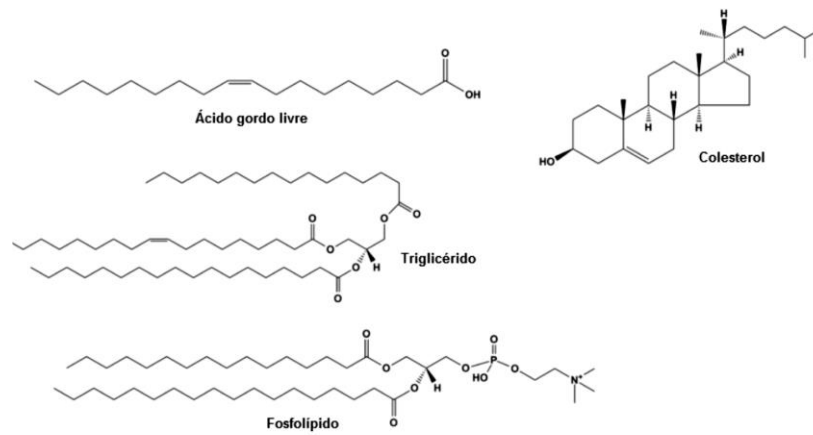


Figura 2- Estrutura representativa de algumas formas de lípidos. Adaptado de: *About education Chemistry* (2016)

Os óleos e gorduras da dieta humana consistem primariamente em TG (representam mais de 95% desses lípidos) e de uma pequena fracção de outros compostos como colesterol, fosfolípidos, esteróis e carotenóides. Na estrutura dos TG existe uma molécula central de glicerol, à qual três longas ou médias cadeias de ácidos gordos estão ligadas. Os ácidos gordos variam de acordo com o comprimento da cadeia e, a presença e número de ligações duplas, que condicionam a sua composição, estrutura e reactividade (Coultate, 1999).

O tipo de AG presente num triacilglicerol determina não só as características físicas da gordura (como o grau de suavidade ou de resistência à rancificação), mas também as suas propriedades nutricionais e os seus efeitos fisiológicos. No entanto, independentemente do tipo de AG que os TG contenham, todos fornecem do ponto de vista energético, cerca de 9 kcal (equivalentes a 37 kJ) por grama, tornando assim a gordura a fonte mais energética na dieta (Garrow, s.d).

Os lípidos desempenham um importante papel na qualidade de produtos alimentares, principalmente em relação às propriedades organolépticas que os tornam desejáveis, como por exemplo, *flavour*, cor e textura (Silva *et al.*, 1998). Os óleos e gorduras estão incluídos neste grupo, são uma fonte de energia e fornecem elementos e compostos essenciais para as células do corpo humano, tais como os ácidos gordos linoleico e linolénico (Figura 3) e são ricos em vitaminas A, D, E e K (Christian & Vaclavik, 2008).

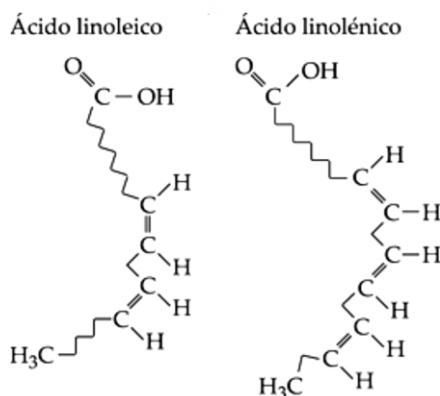


Figura 3- Fórmula estrutural do ácido linoleico e do ácido linolénico Adaptado de: *About education Chemistry* (2016)

Os lípidos presentes a nível dos sistemas biológicos e alimentares são constituídos por uma mistura de tri-, di- e monoacilgliceróis, ácidos gordos livres, glicolipídios, fosfolipídios, esteróis, entre outros, sendo a maior parte destes constituintes oxidáveis em diferentes graus (Berset & Cuvelier, 1996; Hamilton *et al.*, 1983; Sims & Fioriti, 1980). Os triacilgliceróis resultam da esterificação de uma molécula de glicerol com os ácidos gordos, sendo considerados os principais responsáveis pelo desenvolvimento do ranço. Os triacilgliceróis mistos de ácidos gordos insaturados ou saturados de cadeia longa, contendo um número par de átomos de carbono, são os principais componentes das gorduras naturais comestíveis, podendo existir na forma de diapasão (I) e/ou de cadeira (II), representado na Figura 4 (Hamilton *et al.*, 1983; Sims & Fioriti, 1980).

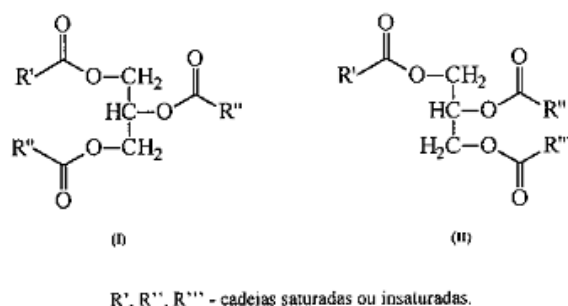


Figura 4- Estrutura representativa de triacilgliceróis mistos de ácidos gordos insaturados ou saturados de cadeia longa (adaptado de Silva *et al.*, 1998)

A hidrólise (enzimática e não enzimática) dos triacilgliceróis pode originar diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos gordos livres. A presença nestas moléculas das mesmas cadeias insaturadas dos triacilgliceróis torna-as predispostas à oxidação. No estado natural, estes compostos insaturados apresentam duplas ligações com configuração *cis*, separadas entre si por grupos metilénicos (Jadhav *et al.*, 1996; Sims & Fioriti, 1980). Os ácidos gordos que possuem uma ou duas ligações duplas não originam de início os mesmos

produtos de decomposição que os ácidos gordos altamente insaturados (Jadhav *et al.*, 1996; Berset & Cuvelier, 1996).

Funções

As gorduras estão distribuídas por quase todas as células do corpo e representam uma parte importante da sua estrutura, armazenamento e funções metabólicas, onde estão incluídas funções como (Garrow, s.d; DGS, 2005):

- Fornecimento de energia às células: - as gorduras são oxidadas para fornecerem energia e são a forma mais concentrada de energia veiculada pela alimentação;
- Fornecimento dos ácidos gordos essenciais (AGE);
- Transporte de vitaminas lipossolúveis e antioxidantes;
- Protecção contra perda de calor por meio de reservas de gordura subcutâneas;
- Constituição da camada protectora dos órgãos essenciais;
- Formação de um componente estrutural dos tecidos cerebrais;
- Formação de fosfolípidos que são os principais componentes das membranas celulares;
- Acção como substrato para a síntese de hormonas e prostaglandinas;
- Fornecimento de uma reserva de energia em forma de tecido adiposo;
- Fornecimento de ácidos gordos essenciais que não podem ser sintetizados pelo organismo humano;
- São, ainda, fundamentais para o crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescentes e para a manutenção do estado de saúde físico e mental de adultos;
- São o veículo para a ingestão de vitaminas lipossolúveis (vitaminas A, D, E, K, que são solúveis em gordura);
- Estimulam a secreção da biliar e melhoram o funcionamento da vesícula biliar;
- Atrasam o esvaziamento gástrico e por isso regulam o trânsito do bolo alimentar;
- Possuem grande capacidade de saciar o apetite, contribuindo assim para a diminuição da quantidade de alimentos consumidos.

Óleos vegetais

Diferentes tipos de óleos e gorduras podem ser utilizados para fritar alimentos, podendo variar a sua origem, estado físico e composição química, entre outros aspectos. Em todo o mundo existem diferentes dietas alimentares que estão intrinsecamente ligadas à cultura do país, sendo que cada país possui um óleo ou gordura que é mais utilizado na fritura, em reflexo das suas práticas agrícolas. Actualmente, o óleo vegetal é, de modo

geral, o mais usado devido ao valor nutricional benéfico que lhe está associado (Watkins *et al.*, 2005).

Os óleos vegetais derivam de óleos refinados, branqueados e desodorizados e podem ser obtidos a partir de sementes ou da polpa de frutos. Estes são produzidos principalmente de oleaginosas (ex: semente de girassol), legumes (ex: soja), frutos secos (ex: amendoim) e de alguns frutos (ex: azeitona). As gorduras naturais encontradas nos óleos vegetais são misturas complexas de diferentes formas de TG, normalmente com AG insaturados sendo por isso líquidos à temperatura ambiente (Lehninger *et al.*, 2008). Os óleos vegetais contêm também quantidades apreciáveis de vitamina E, na forma de tocoferóis e tocotrienóis, assim como de esteróis e compostos minoritários, como escelano e esfingolípidos (Christian & Vaclavik, 2008).

Estes compostos são responsáveis pelas propriedades benéficas dos óleos vegetais (Gunstone, 2005). A composição e a proporção em AG diferem em cada óleo (Tabela I), alterando a estabilidade assim como a funcionalidade do óleo vegetal. A estabilidade é característica de cada óleo e é altamente dependente do grau de insaturação dos AG, sendo que a maior parte dos óleos utilizados para fritar são ricos em AG monoinsaturados e polinsaturados. A forma livre de AG oxida-se com mais facilidade, estando presente apenas em pequenas quantidades e não tendo um efeito proeminente na estabilidade dos óleos de fritar (Casal *et al.*, 2010). Os óleos alimentares de origem vegetal são, como foi referido, constituídos essencialmente por uma mistura de ésteres derivados do glicerol, designados glicéridos, sendo os triacilgliceróis os compostos que constituem a maior proporção na composição química dos óleos alimentares vegetais (Tabela I) (INSA, 2006).

Tabela I- Composição nutricional de alguns óleos vegetais (INSA, 2006)

	Gordura Total	AG saturados	AG monoinsaturados	AG polinsaturados	AG trans	Ácido linoleico
Óleo de Amendoim	98,5	17,5	58,4	17,7	0,6	17,6
Óleo “ Becel”	98,5	11,1	21,3	61,6	0,1	61,5
Óleo de Girassol	99,5	11,6	22,3	62,2	0,1	62,1
Óleo de milho	99,5	13,3	25,1	53,5	1,5	52,8
Óleo alimentar	99,5	11,3	20,6	63,9	0,2	63,8
Óleo de soja	98,5	15,5	22,1	55,6	0,6	50,7
Óleo de palma	100	47,8	37,6	10,6	0	10,1
Óleo de canola	99,9	6,6	59,3	29,3	0,1	12,3
Azeite	99,9	14,4	78,6	6,9	0	6,2

A composição química do óleo é muito importante visto que influencia as propriedades físicas essenciais do mesmo, como a viscosidade, o ponto de fusão e a

estabilidade térmica, permitindo deste modo prever o comportamento do óleo vegetal, representado seguidamente no Quadro 1.

Quadro 1- Composição química de uma gordura ou óleo (adaptado de Dubois *et al.*, 2007)

97- 99%		1-3%
Acilgliceróis	Triacilgliceróis (TAG)	Fosfolípidos
	Diacilgliceróis (DAG)	Tocoferóis
Ácidos Gordos Livres	Monoacilgliceróis (MAG)	Esteróis
	Saturados	Hidrocarbonetos
	Monoinsaturados	Álcoois Superiores
	Polinsaturados	Vitaminas Lipossolúveis
		Pigmentos

- **Acilgliceróis**

Os acilgliceróis (ou lípidos neutros) contêm glicerol unido a um ou vários ácidos gordos através de ligações éster. De facto, é comum os óleos conterem cerca de 95% de triacilgliceróis e cerca de 0,1% a 2% de diacilgliceróis e monoglicéridos (Figura 5). Para além dos glicéridos, nos óleos e gorduras naturais encontram-se também pequenas fracções de fosfolípidos, terpenóides e outros compostos, como foi referido (Felizardo, 2003).

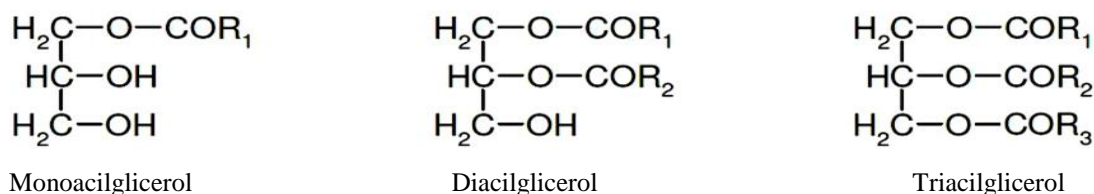


Figura 5- Representação das estruturas das moléculas de acilgliceróis. R₁, R₂ e R₃ representam grupos alquila constituídos por átomos de carbono e de hidrogénio (adaptado de AOCS, s.d)

- **Ácidos Gordos Livres**

Os ácidos gordos são moléculas cuja estrutura apresenta uma longa cadeia hidrocarbonada saturada ou insaturada, ligada a um grupo metilo (-CH₃) numa extremidade da cadeia e a um grupo carboxilo (-COOH) (Campos, 2005).

Os ácidos gordos que ocorrem na natureza têm predominantemente número par de carbonos, cadeia linear, são do tipo monocarboxílico alifático, contendo muito frequentemente 4 a 24 átomos de carbono (C₄-C₂₄) (Gunstone, 2005). O tamanho das cadeias de ácidos gordos, o grau de insaturação e a posição das duplas ligações influenciam as propriedades físicas e químicas destes compostos (Campos, 2005; Dubois *et al.*, 2007), como na generalidade dos lípidos. Quando saturados, possuem apenas ligações simples

entre carbonos e possuem pouca reactividade química. Encontram-se fundamentalmente nas gorduras de origem animal (Quadro 2). Já os ácidos gordos insaturados (Quadro 3), podem conter uma ligação dupla no seu esqueleto carbónico (*Monounsaturated Fatty Acids* – MUFA) ou várias ligações duplas *Polyunsaturated Fatty Acids* – PUFA). Com duas ou mais ligações duplas, são mais reactivos e mais susceptíveis à oxidação, em especial à termo-oxidação (Gariso, 2011). Consoante a espécie oleaginosa, verificam-se variações na composição química do óleo vegetal, as quais são expressas na massa molar dos diferentes ácidos gordos e na sua proporção ponderal (m/m). Os óleos vegetais são normalmente classificados em função dos ácidos gordos que neles predominam, sendo os principais óleos listados seguidamente nos Quadros 2 e 3:

Quadro 2- Principais ácidos gordos saturados

Principais Ácidos Gordos Saturados		
Nº de Carbonos	Nome Vulgar	Fórmula
4	Butírico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$
5	Valérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
6	Capróico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
8	Caprílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
10	Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
12	Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
14	Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
16	Palmítico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
18	Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
20	Araquídico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
22	Beénico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
24	Linhocérico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$

Adaptado de Campos (2005)

Quadro 3- Principais ácidos gordos insaturados

Principais Ácidos Gordos Insaturados			
Nº de Carbonos	Nº de duplas ligações	Nome Vulgar	Fórmula
14	1	Miristoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
16	1	Palmitoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18	1	Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
18	2	Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
18	3	Linolénico	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
20	4	Araquidónico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

Adaptado de Campos (2005)

A diferença entre uma gordura e um óleo reside no estado físico à temperatura ambiente, isto é, uma gordura considera-se sólida e um óleo é líquido. Geralmente, as gorduras sólidas são denominadas ácidos gordos saturados, e os líquidos ácidos gordos insaturados (O'Brien *et al.*, 2000). Entre os factores que afectam a composição dos ácidos gordos dos óleos vegetais está o clima, o tipo de solo, estação de desenvolvimento, maturidade e saúde da planta, factores microbiológicos, posição da semente dentro da flor e variação genética da planta (Gunstone, 2005).

1.2. Óleo alimentar

Segundo o Decreto-Lei n.º106/2005, de 29 de Junho, “Óleo alimentar é a mistura de dois ou mais óleos, refinados isoladamente ou em conjunto.”

O mesmo Decreto-Lei, refere que todas as gorduras e óleos alimentares devem ser provenientes de frutos ou sementes em condições de facultar um produto bromatologicamente aceitável, apresentar-se em conveniente estado de conservação, isentos de substâncias ou matérias estranhas à sua normal composição, bem como de microrganismos patogénicos ou de substâncias destes derivados, em níveis susceptíveis de prejudicar a saúde do consumidor. Todas as operações de obtenção e tratamento das gorduras e óleos vegetais devem decorrer a temperaturas que não os alterem e não deverão produzir alterações prejudiciais na estrutura natural dos componentes.

Características Organolépticas

As principais características organolépticas de um óleo alimentar são apresentadas na Tabela II, segundo a Norma Portuguesa 2037:2004:

Tabela II- Principais características organolépticas de um óleo alimentar

Características organolépticas	Descrição
Aspecto	Líquido límpido e sem depósito à temperatura de 20°C.
Cor	Característico do produto designado (amarelo claro a acastanhado ou por vezes esverdeado).
Aroma e sabor	Características do produto designado, praticamente inodoro/insípido, isento de aromas/sabores estranhos e de ranço, à temperatura de 20°C, e isento de cheiros anormais aquando aquecido a 180°C.

(Adaptado do Decreto-lei n.º 106/2005 e da NP 2037:2004)

Características químicas

A principal característica química que identifica um óleo alimentar é a sua composição em ácidos gordos totais, que obedece a limites específicos, verificados na Tabela III. Quando o teor de ácido linolénico for superior a 2%, é obrigatório figurar na rotulagem a menção "Teor de ácido linolénico superior a 2%" (NP 2037:2004).

Tabela III- Limites ponderais (mínimo e máximo) da composição de ácidos gordos de um óleo alimentar

Ácidos gordos	Limites
n-Tetradecanóico (mirístico) C14:0	máx. 2,0%
n-Hexadecanóico (palmítico) C16:0	min. 3,5% máx. 36,0%
9-Hexadecenóico (palmitoleico) C16:1	máx. 3,5%
9-Heptadecanóico C17:0	máx. 0,5%
9-Heptadecenóico C17:1	máx. 1,0%
n-Octadecanóico (esteárico) C18:0	min. 0,5% máx. 7,4%
9-Octadecenóico (oleico) C18:1	min. 9,0% máx. 84,0%
9,12 – Octadecadienóico (linoleico) C18:2	min. 2,0% máx. 82,0%
9,12,15 Octadecatrienóico (linolénico) C18:3	máx. 2,0%
n- Eicosanóico (araquídico) C20:0	máx. 1,7%
9-Eicosenóico (gadoleico) C20:1	máx. 4,0%
n-Docasanóico (beénico) C22:0	máx. 4,0%
13-Docasenóico (erúxico) C22:1	máx. 1,7%
n-Tetracosanóico (lignocérico) C24:0	máx. 2,2%

(Adaptado da Norma Portuguesa NP 2037:2004)

Para além destas características, existem outras, físicas e químicas, que um óleo alimentar deve apresentar (Tabela IV) (Decreto-Lei n.º 106/2005; NP 2037:2004).

Tabela IV-Características físicas e químicas de um óleo alimentar

Características	Limites
Índice de acidez (expresso em mg de KOH/g): <ul style="list-style-type: none">• Gorduras e óleos virgens• Gorduras e óleos refinados	máx.4 máx.0,6
Índice de peróxido (expresso em miliequivalente de oxigénio activo/kg): <ul style="list-style-type: none">• Gorduras e óleos virgens• Gorduras e óleos refinados, sem antioxidantes	máx.15 máx.10
Massa volúmica (g/ml)	0,910 a 0,927
Índice de refração (ND 20°C)	1,465 a 1,478
Índice de iodo (<i>W_{ijs}</i>)	75 a 150
Insaponificável (g/kg)	máx.30

(Adaptado do Decreto-lei n.º106/2005 e da NP 2037:2004)

Como foi referido, nos alimentos, os ácidos gordos encontram-se maioritariamente sobre a forma de triacilgliceróis. As propriedades físicas, estabilidade e valor nutricional destes são determinadas pelos ácidos gordos que os constituem (Sikorski & Kolakowska,

2003). Os ácidos gordos são classificados, segundo o seu grau de insaturação, apresentam pois, características que os diferenciam:

✓ **Ácidos gordos saturados**, são aqueles que não possuem ligações duplas. A gordura saturada reconhece-se geralmente pelo facto de ser sólida à temperatura ambiente. Este tipo de gordura é predominantemente constituído por ácidos gordos saturados. Estes ácidos gordos dizem-se saturados porque não dispõem na sua estrutura química de ligações entre os átomos de carbono livres para reagir com outros átomos (DGS, 2005). O consumo excessivo de gordura saturada está associado ao aumento do risco de doenças cardiovasculares, aumento do colesterol sanguíneo, particularmente do colesterol LDL (“mau colesterol”), doença aterosclerótica, entre outras. Assim, recomenda-se que a ingestão de gorduras saturadas não ultrapasse os 10% do valor energético total. São exemplos de alimentos ricos em gordura saturada: manteiga, queijos gordos, produtos de charcutaria gordos (chouriço, alheiras, salsichas), banha de porco, óleo de palma, óleo de coco, gordura da carne de vaca, margarinas (sobretudo as duras) (DGS, 2005).

✓ **Ácidos gordos insaturados**, são quimicamente mais activos do que os saturados devido às ligações duplas que possuem (quanto mais ligações possuir, mais aumenta a sua reactividade). Estas ligações duplas estão sujeitas a oxidação, polimerização, hidrogenação e isomerização (O’Brien *et al.*, 2000).

Contudo, os óleos com elevado teor de ácidos gordos saturados (como o palmítico ou o esteárico) são mais resistentes aos processos de oxidação e polimerização. Sendo assim, estas gorduras possuem um ponto de fusão elevado, que pode levar a problemas de ordem prática na indústria e na restauração (são mais difíceis de manusear, cristalizam durante a armazenagem). Os alimentos fritos nestas gorduras possuem um sabor e textura característicos, principalmente depois de arrefecerem, tornando-os com aspecto baço e textura pastosa devido ao óleo que contêm (Brinkmann, 2000).

✓ **Ácidos gordos monoinsaturados**, são aqueles que têm apenas uma ligação dupla na sua cadeia hidrocarbonada, resistem melhor à oxidação (ex: ácido oleico). Possuem um baixo ponto de fusão e não apresentam problemas em relação à sua textura e sabor. Podem até melhorar a aparência dos alimentos fritos em termos de cor e brilho.

Relativamente aos termos nutricionais, os óleos ricos nestes ácidos gordos são o óleo de amendoim, o óleo de bagaço de azeitona e o azeite (Brinkmann, 2000). Recomenda-se

entre 50 a 60 % de ingestão diária de gorduras ou óleos ricos em ácidos gordos monoinsaturados (Peres, 1984).

✓ **Ácidos gordos polinsaturados**, são aqueles que possuem duas ou mais ligações duplas na sua cadeia hidrocarbonada e também melhoram a cor e o brilho dos alimentos fritos. No entanto, apresentam desvantagens. Em vários países, incluindo Portugal, estabeleceram limites para os teores de ácido linolénico nos óleos de fritura. As reacções indesejáveis de oxidação, polimerização e hidrólise aumentam com o teor de insaturação (caso dos óleos com teor elevado de ácido linolénico e linoleico).

Outra das desvantagens prende-se com o prazo de validade dos alimentos fritos, que é mais curto do que os alimentos fritos em produtos ricos em ácidos gordos monoinsaturados (Brinkmann, 2000). Nutricionalmente, as gorduras ricas nestes ácidos gordos devem corresponder a apenas 15% a 25% do total dos lípidos ingeridos diariamente. São exemplos de gorduras ricas nestes ácidos gordos os óleos estemes de milho, soja, girassol, entre outros., as misturas de óleos e os cremes para barrar (Peres, 1984).

Existe uma vasta gama de diferentes óleos vegetais com diferentes características que podem ser usados para fritar alimentos. Sendo que as características a que devem obedecer os óleos e gorduras vegetais destinados à alimentação humana estão definidas no Diário da República, através da **Portaria n.º 928/98** e pelo **Decreto-Lei n.º106/2005**:

- **Algodão**

O óleo de algodão é obtido da semente de diversas espécies cultivadas da *Gossypium* (DL n.º106/2005).

- **Amendoim**

Óleo de Amendoim é obtido da semente de *Arachis hipogaea* L. (DL n.º106/2005). As sementes de amendoim contêm 45-55% de óleo, sendo a extracção feita por pressão seguida de extracção por solvente. Tem uma excelente estabilidade oxidativa e é considerado um óleo de excelência para cozinhar e fritar alimentos (O'Brien *et al.*, 2000).

- **Arroz**

Óleo de arroz é obtido do farelo e gérmen da semente de *Oriza sativa* L. (DL n.º106/2005) (Enig, 2000).

- **Azeitona**

O óleo de bagaço de azeitona é obtido do fruto de *Olea europaea* L., após obtenção do azeite (DL n.º106/2005). A extração de azeite virgem corresponde a 30 a 38% da azeitona. A extração do bagaço de azeitona é um processo químico, utilizando um solvente, n-hexano e obtêm-se óleo cru de extração. O teor de gordura é variável e depende do tipo de processo utilizado na extração de azeite (Gariso, 2011).

- **Babussu**

Óleo de babassu é obtido da amêndoa do fruto de diversas espécies da palmeira *Orbignya* (DL n.º106/2005).

- **Bolota**

Óleo de bolota é obtido do fruto do *Quercus ilex* L. e *Quercus suber* L. (DL n.º106/2005)

- **Cártamo**

Óleo de cártamo é obtido da semente de *Carthamus tinctorius* L. (DL n.º106/2005).

- **Coco**

Gordura de coco é obtida da amêndoa parcialmente seca do fruto do coqueiro, *Cocos nucifera* Linnaeus (DL n.º106/2005).

- **Colza**

Óleo de colza é obtido da semente de *Brassica napus* L. e de *Brassica campestris* L. (DL n.º106/2005). Este óleo vegetal é usado como óleo alimentar. Apresenta um baixo teor de ácidos gordos saturados (C16:0 ácido palmítico, 3,5% e C18:0 ácido esteárico, 0,9%), alto teor de ácidos gordos monoinsaturados (C18:1 ácido oleico) e ainda contém um nível moderado de ácidos gordos polinsaturados (C18:2 ácido linoleico, 31% e C18:3 ácido linolénico, 8,23%) (O'Brien *et al.*, 2000).

- **Gergelim ou Sésamo**

Óleo de gergelim ou sésamo é obtido da semente de *Sesamum indicum* L. (DL n.º106/2005).

- **Girassol**

Óleo de girassol é obtido da semente de *Helianthus annuus* L. (DL n.º106/2005). O teor de óleo das sementes de girassol varia entre 20 e 40%. O óleo de girassol é constituído essencialmente por quatro ácidos gordos, sendo o mais abundante o ácido oleico, seguido

do ácido linoleico. O ácido palmítico e o esteárico estão presentes numa menor percentagem (Enig, 2000).

• **Grainha de Uva**

Óleo de grainha de uva é um produto obtido das sementes da *Vitis vinífera* L. (DL n.º106/2005). O teor de óleo oscila entre 6 e 20% dependendo da variedade da uva. Apresenta um teor de ácido linoleico de cerca de 70% e uma baixa concentração de ácidos gordos saturados, aproximadamente 7% (Gariso, 2011).

• **Mostarda**

Óleo de mostarda é obtido da semente da mostarda branca *Sinapis alba* L. ou *Brassica hirta* Moench, da mostarda castanha e amarela *Brassica juncea* L. Czern e Coss e ainda da mostarda preta *Brassica nigra* L. Koch (DL n.º106/2005).

• **Palma**

A gordura de palma é directamente obtida do mesocarpo carnudo do fruto da palmeira de dendém, *Elaeis guineensis* Jacq e que pode ser fracionada, dando origem a:

- Palmaestearina, a fracção sólida da gordura de palma;
- Palmoleína, a fracção líquida da gordura de palma.

O óleo de palma contém uma relação de aproximadamente 1:1, entre ácidos gordos saturados e insaturados. Relativamente aos ácidos gordos saturados, tem-se o ácido palmítico e o ácido esteárico, com percentagens de 43 e 4,5%, respectivamente. No que diz respeito aos ácidos insaturados, são compostos por ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2) com percentagens de 41 e 10%, respectivamente (O'Brien *et al.*, 2000).

• **Soja**

Óleo de soja é obtido da semente de *Glycine Max* L. Merril (DL n.º106/2005). É o óleo produzido em maior quantidade no mundo. Apresenta cor levemente amarelada, límpida, com odor e sabor suave característico. Apresenta alto teor (50%) de ácido linoleico (ómega 6), além (24%) de ácido oleico (ómega 9) e (15%) de ácido linolénico (ómega 3); é também rico em vitamina E (Fula, s.d; Coll *et al.*, 1999). As sementes contêm 17-27% de óleo. Para reduzir os efeitos associados à presença de teores significativos de ácido linolénico, grande parte do óleo de soja consumido sofre hidrogenação. Este óleo pode ser obtido por prensagem, mas é mais frequentemente utilizada a extracção por solvente (Choe & Min, 2007).

- **Tomate**

Óleo de semente de tomate é obtido da semente de *Solanum lycopersicum* L. (DL n.º106/2005).

2.Tecnologia dos óleos alimentares e processo de fritura

O processo de fritura é um dos métodos de preparação de alimentos mais antigos e começou a ser utilizado, supostamente, na China como forma de pré-cozinhar os alimentos. No entanto, foi perto de 1950, com o desenvolvimento de tecnologias mais adequadas, que o processo de fritura começou a assemelhar-se ao que é conhecido hoje. Actualmente é muito habitual fritar alimentos, pois é um processo simples e rápido, para além de conferir propriedades sensoriais únicas de sabor, cor e textura. Este pode ser definido como o acto de emergir alimentos em óleo quente havendo contacto entre estes e o ar, a uma temperatura elevada (150°C - 180°C) (Choe & Min, 2007; Dobarganes *et al.*, 2000). De uma maneira geral, o processo de fritura pode ser classificado em dois tipos, o industrial e o de restauração, que são diferenciados pelo processo de fritura contínuo ou descontínuo, respectivamente (Marmesat *et al.*, 2007).

Na fritura contínua o alimento está completamente submerso e o processo não é interrompido; assim, o óleo é sujeito sempre à mesma temperatura e normalmente sempre ao mesmo tipo de alimento, apenas acrescenta-se óleo quando necessário. Este é usado para a produção de *snacks* e alimentos pré-fritos, entre outros, no mercado industrial (Choe & Min, 2007). Na restauração é usada a fritura descontínua em que o óleo de fritar é sujeito a ciclos de temperatura e a diferentes tipos de alimentos, o que pode acelerar a degradação do óleo, ou seja são aquecidos para uma refeição, são arrefecidos e rea aquecidos posteriormente para a preparação da refeição seguinte (Choe & Min, 2007).

2.1.Tecnologia de fabrico

Segundo o Decreto-Lei n.º 106/2005, para a obtenção e tratamento dos óleos vegetais a partir de sementes e frutas oleaginosas são admitidas apenas as seguintes operações: extracção por processos físicos, mediante acção mecânica ou dissolução com solventes; depuração, mediante operações de decantação, filtração, centrifugação e desgomagem; fraccionamento, por operações de arrefecimento ou aquecimento a determinadas temperaturas e/ou por cristalização fraccionada em dissolvente apropriado e refinação, mediante operações de neutralização dos ácidos gordos livres com soluções alcalinas, ou de separação desses ácidos por destilação em ambiente rarefeito; descoloração, com

adsorventes inócuos ou membranas e desodorização, pela passagem do vapor de água ou azoto em ambiente rarefeito.

Os óleos vegetais são produtos que apresentam uma evolução degradativa, como consequência das diversas reacções químicas que neles ocorrem. Neste sentido, é imprescindível o estabelecimento de uma data de durabilidade mínima (Iqbal & Bhanger, 2005; Mann & Truswell, 2002; Pardauil *et al.*, 2011), que corresponde ao tempo e vida útil ou tempo de vida de prateleira do produto.

A duração mínima é a data até á qual se considera que os géneros alimentícios conservam as suas propriedades específicas nas condições de conservação apropriadas. A data de durabilidade mínima, a figurar na rotulagem, deve ser indicada de forma clara, de acordo com os critérios descritos na legislação vigente (Iqbal & Bhanger, 2005; Mann & Truswell, 2002). O Decreto-Lei n.º 560/1999 refere, que um género alimentício que apresente uma durabilidade entre 3 a 18 meses, como os óleos vegetais, é suficiente a indicação do mês e do ano na respectiva embalagem (Decreto-Lei n.º 560/1999).

Processamento industrial de óleos vegetais

Os óleos vegetais são maioritariamente obtidos a partir de diversas sementes, com características (dimensão, teor em óleo, teor de humidade, entre outras) e origens distintas. Neste sentido, mediante o tipo de matéria-prima, adaptam-se as condições do processo, quer as etapas que envolvem a preparação da matéria-prima, quer a extracção e a refinação. Os métodos genéricos utilizados na extracção de óleos vegetais são: extracção por prensagem e a extracção por solvente, ou mesmo uma combinação entre ambos (Sovena Group, 2013).

Neste processamento destacam-se três etapas importantes (Figura 6 e 7), contudo cada etapa possui diversas operações distintas. Essas etapas, sequenciais denominam-se: Pré-tratamentos, Obtenção e por fim Refinação (Sovena Group, 2013).

Pré-tratamentos

Logo após a colheita, as sementes oleaginosas são submetidas a diversas operações, nomeadamente, uma limpeza, uma secagem para permitir um armazenamento prolongado com um mínimo de deterioração, seguidamente procede-se à remoção de impurezas e descasque das sementes (Figura 6). No fim desta etapa realiza-se ainda uma trituração ou laminagem das sementes. Consoante o tipo de semente a preparar, poderão ainda efectuar-se eventuais etapas específicas, com o intuito de uniformizar as características das sementes mediante o controlo de temperatura e humidade (Mann & Truswell, 2002; Pardauil *et al.*,

2011; Sovena Group, 2013). Esta preparação inicial permite potenciar o rendimento e a eficácia da etapa seguinte - extracção do óleo bruto. O método de extracção de óleo está condicionado pelo teor em óleo que caracteriza cada semente.

Obtenção

Depois da trituração ou laminagem das sementes procede-se à extracção de óleo, dependendo do tipo de semente (Figura 6). Estas são classificadas como:

- Sementes pobres em óleo (< 20-25%), como a soja e o algodão - sofrem uma extracção directa com solvente (extracção química) (Gunstone, 2005; Bockisch, 1998).
- Sementes ricas em óleo (> 25%), como o girassol e o milho - podem ser submetidos a dois processos de extracção alternativos: extracção mecânica ou física (pré-prensagem seguida de uma prensagem) ou uma extracção mecânica (pré-prensagem) seguida de uma extracção por solvente (n-Hexano) (Gunstone, 2005; Bockisch, 1998).

Em relação aos produtos finais, na extracção física (também designada expressão) obtém-se o óleo bruto e o bagaço; na extracção química, a miscela (mistura de óleo dissolvido em solvente) e o bagaço extractado. Uma extracção química exige, por conseguinte, uma operação de dessolventização, que garanta a separação do óleo bruto do solvente utilizado na extracção, por meio de uma destilação (Gunstone, 2005; Bockisch, 1998).

Refinação

O óleo bruto obtido é posteriormente refinado com o propósito de remover os componentes e substâncias indesejáveis mantendo, no entanto, a sua estabilidade e valor nutricional. O produto final é um líquido oleoso, incolor ou amarelo claro, que se caracteriza por apresentar um aspecto límpido e sem depósito, um cheiro/sabor característico, praticamente inodoro/insípido, isento de aromas/sabores estranhos à temperatura de 20 °C e isento de cheiros anormais quando aquecido a 180 °C (NP 961, 2004; NP 1539, 2004). Esta operação envolve uma sequência de várias etapas: desgomagem, neutralização, *winterização* ou fraccionamento, descoloração ou branqueamento, filtração, desodorização e um acabamento final por filtração (Bockisch, 1998; Denise, 1996).

- **Desgomagem** - Consiste num tratamento com água e/ou ácido que permite remover gomas (fosfatídios hidratáveis), proteínas, contaminantes metálicos e impurezas (Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005). Na desgomagem procede-se à hidratação dos fosfatídios, usando soluções aquosas de ácido fosfórico ou cítrico a 60-80 °C (Sovena Group, 2013). Os métodos de remoção destes compostos são variáveis (desgomagem contínua ou descontínua, desgomagem com ácido fosfórico ou cítrico ou por acção do calor). Em comum, os diversos métodos apresentam um aquecimento do óleo através de um permutador de placas, uma mistura por agitação e uma centrifugação. Os factores fulcrais que influenciam esta fase do processo são a quantidade de água usada, a temperatura e a duração da hidratação (Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005). Os óleos brutos contêm teores elevados de ácidos gordos livres, o que pode ser um risco acrescido de deterioração oxidativa. Uma colheita cuidadosa e um armazenamento adequado das sementes, é muito importante para a obtenção de um óleo bruto com um teor de ácidos gordos livres reduzido. Os ácidos gordos livres provocam odores desagradáveis, pelo que devem ser removidos para que o óleo se torne edível (Sovena Group, 2013).
- **Neutralização** - Permite remover ácidos gordos livres, em meio aquoso alcalino, com o auxílio do hidróxido de sódio (NaOH) com o objectivo de conferir ao óleo a acidez desejada ou com a adição de hidróxido de potássio (KOH) a quente, com posterior separação (Bockisch, 1998; Freire, 2002). No final desta operação formam-se sabões ou pastas de neutralização e água. Nesta etapa removem-se, também, fosfatídios residuais (não hidratáveis) e determinados pigmentos naturais (clorofila, carotenóides). Esta operação envolve uma repetição de adições de soda cáustica e água. Após a primeira adição de NaOH, o óleo é colocado num tanque misturador. Posteriormente, esta mistura sofre uma centrifugação removendo-se parte dos sabões, permanecendo ainda alguma acidez no óleo (Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005). A segunda adição de NaOH é efectuada com água quente seguindo-se uma mistura e uma centrifugação, obtendo-se um óleo neutro ainda com resíduos de sabão. Esta operação é finalizada com uma adição de água quente que garante uma lavagem do óleo neutro, mistura e uma última centrifugação, obtendo assim um óleo neutro húmido que irá sofrer uma operação

de secagem, com o intuito de remover a água presente (Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005).

- **Winterização ou fraccionamento** - Consiste numa cristalização fraccionada, através de um arrefecimento controlado e faseado, com uma posterior separação dos grupos de triacilgliceróis com características físicas semelhantes (ex.: ponto de fusão), por forma a facilitar a sua separação (Bockisch, 1998; Gunstone, 2005). Esta operação tem como objectivo evitar que o óleo turve quando frio, permitindo também remover ceras, cristais de estearinas e resinas responsáveis por essa turvação (Sovena Group, 2013; Bockisch, 1998). A técnica de *winterização* consiste na precipitação destes compostos sob a forma de cristais (cristalização fraccionada), através de um arrefecimento lento, onde factores como a temperatura, o tempo e a agitação apresentam uma elevada importância (Bockisch, 1998; Gunstone, 2005).
- **Branqueamento** - Tem como objectivo remover o excesso de pigmentos naturalmente presentes, corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídios, vestígios de metais e produtos de oxidação (compostos primários e secundários da oxidação) (Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005). O método é baseado na oxidação/absorção de pigmentos, o que conduz a um produto sem cor (Sovena Group, 2013).
- **Filtração** - Com o intuito de separar o óleo branqueado dos adsorventes utilizados recorre-se a uma filtração mediante filtros de placa. Após a filtração, procede-se à remoção de compostos voláteis responsáveis pelos odores e sabores desagradáveis através de uma destilação por arrastamento de vapor (Gunstone, 2005).
- **Desodorização** - Consiste basicamente em eliminar algumas substâncias, não eliminadas nas fases anteriores, que conferem odores desagradáveis como aldeídos e cetonas, ou resíduos de ácidos gordos livres (Bockisch, 1998). São também eliminados peróxidos e eventuais resíduos de fitofarmacêuticos presentes nas sementes (Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005). A remoção destas substâncias assegura a estabilidade do produto, garantindo-lhe um período de vida aceitáveis (Sovena Group, 2013; Freire, 2002).
- **Filtração, armazenamento em depósito e expedição** - O processo de refinação termina com uma filtração adicional, que visa eliminar eventuais partículas que se

encontrem em suspensão, garantindo-se um produto final límpido, brilhante e cristalino (Gunstone, 2005). Posteriormente, o produto final é armazenado em depósitos, preferencialmente de aço inoxidável. O óleo armazenado poderá ser expedido a granel (acondicionado em camiões cisterna, entre outros) ou poderá ser loteado com outros óleos.

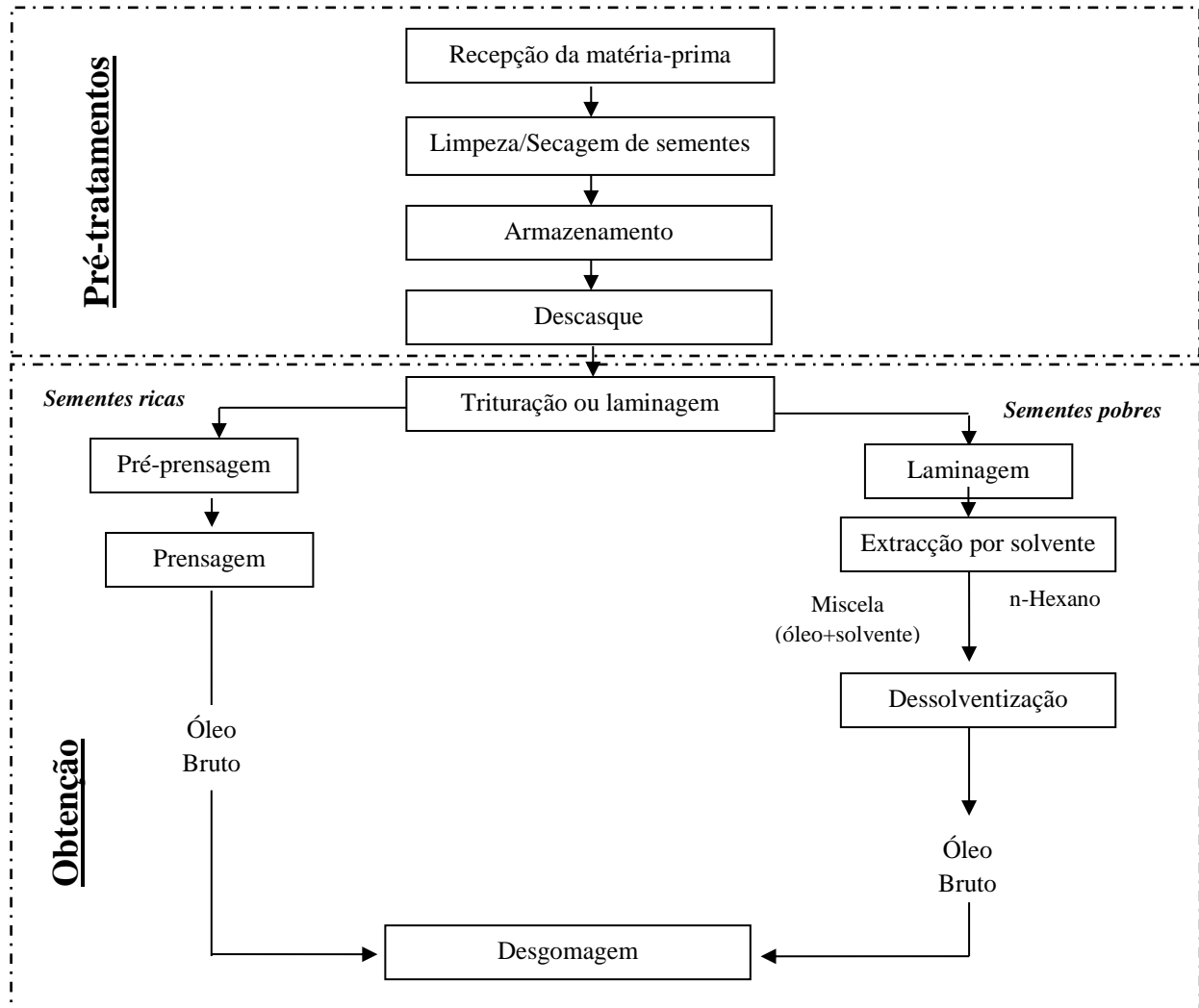


Figura 6- Fluxograma genérico da preparação da matéria-prima e da extração de óleos vegetais- Pré-tratamentos e Obtenção (adaptado de Gunstone, 2005)

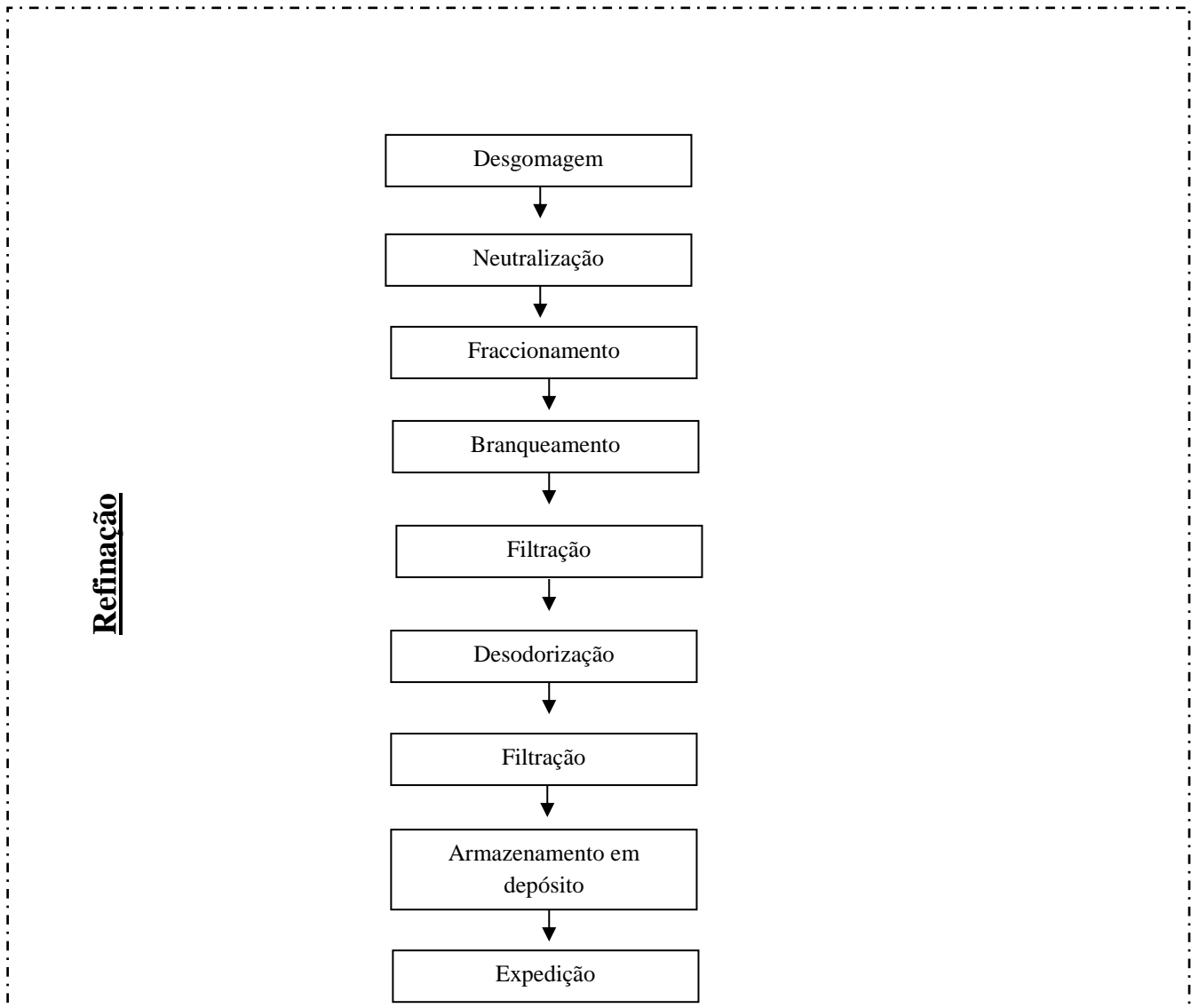


Figura 7 - Fluxograma genérico da refinação de óleos vegetais Fonte: (adaptado de Bockisch, 1998; Denise, 1996; Gunstone, 2005).

Embalagem PET

Segundo o Decreto-Lei n.º 106/2005, o material em contacto com os óleos vegetais deverá ser inerte, inócuo em relação ao conteúdo e garantir uma adequada conservação. Os óleos vegetais refinados em estudo apresentam uma embalagem de politereftalato de etileno (PET) (Figuras 8 e 9). Estas embalagens são muito utilizadas na indústria alimentar devido ao seu baixo custo e características físico-mecânicas: brilho, estabilidade térmica, estabilidade à luz, propriedades de barreira aos gases, grande resistência a impactos e à ruptura, maior leveza em relação às embalagens tradicionais (ex.: embalagens de vidro), facilidade de processamento e por exigirem menores gastos energéticos para o seu fabrico e transporte (Risch, 2009; Sacchi *et al.*, 2007; Sequeira, 2009; Siracusa *et al.*, 2008).

Estas embalagens são produzidas por um processo de moldagem que envolve duas etapas: injeção e sopro. Inicialmente são produzidas as pré-formas por injeção. Depois de arrefecerem e solidificarem, as pré-formas são colocadas no molde (constituído por duas laterais e um fundo) e aquecidas. Posteriormente o molde é fechado e por sopro, as pré-formas aquecidas expandem até à parede do molde, adquirindo a forma final pretendida (Chia Ming Machinery CO., LTD., s.d).



Figura 8- Representação da simbologia da embalagem PET (M&G, s.d)



Figura 9- Representação ilustrativa da embalagem PET (Jornal Imagem da Ilha, 2015)

2.2.Utilização de óleos alimentares na fritura de alimentos

A ingestão de óleos vegetais na dieta humana, tornou-se cada vez mais um hábito alimentar nos dias de hoje, no entanto, o risco do desenvolvimento de doenças crónicas decorrentes do seu consumo inadequado, remete a um controle dos aspectos qualitativo e quantitativo dos óleos utilizados nos processos de fritura. A fritura tem contribuído para o aumento do consumo de óleos e gorduras vegetais, visto que é um processo culinário de grande aceitação em todas as idades e classes sociais (Lehninger *et al.*, 2008).

Outro factor é a preferência, no momento da compra, por alimentos que proporcionem facilidade de manipulação e preparo (conveniência no uso). Estes aspectos fizeram com que as indústrias de alimentos passassem a dispor de produtos específicos para o processo de fritura, como os alimentos pré-fritos congelados, que são largamente adoptados pelo mercado consumidor, pois a rapidez é um aspecto fundamental nas sociedades industrializadas actuais (Brinkmann, 2000).Entende-se por fritura a utilização de um óleo ou gordura alimentar como meio condutor de calor. A fritura pode ser classificada ou subdividida em dois tipos de operações: saltear (cocção do alimento em pouca gordura ou óleo) e fritar por imersão (consiste na imersão total do alimento em óleo) (Gertz, 2004).

Saltear

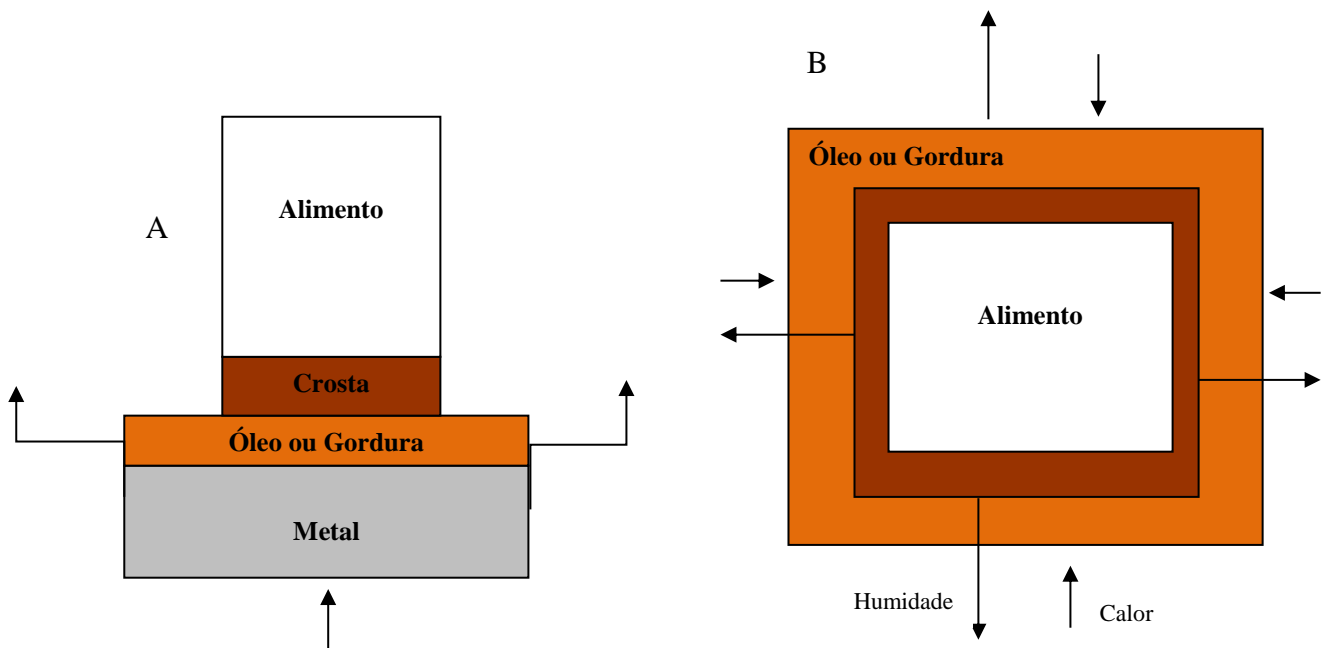
Este método é o mais adequado para fritar alimentos com uma grande superfície em relação ao volume (por exemplo: fatias de bacon, ovos, hambúrgueres, entre outros). Geralmente os alimentos são fritos numa frigideira, com um pouco de óleo ou outra gordura, que actua como condutor de calor da superfície quente da frigideira para o alimento (o calor é transferido por condução). A temperatura atingida varia com a quantidade de óleo ou gordura utilizada (devido à superfície irregular do alimento) e com a libertação do vapor de água pelo alimento (cujas bolhas impulsionam o alimento para a superfície quente). É por este facto que os alimentos salteados têm uma cor irregular no final da fritura (Fellows, 2000) (Figura 10).

Fritura por imersão

Neste método, os alimentos húmidos são introduzidos no óleo quente, geralmente a temperaturas entre 120°C e 180°C. Dependendo da escala da fritadeira é possível ter o alimento a flutuar no óleo (escala doméstica), submergido (escala industrial), ou transportado, por um convector, através de diferentes zonas de temperatura (fritadeiras

industriais contínuas). O princípio de confecção é sempre o mesmo, muda apenas o tipo de controlo e a forma de implementação do processo (Vitrac *et al.*, 2000).

A transferência de calor efectua-se em toda a superfície do alimento, por convecção, dentro do óleo quente, e por condução, para o interior do alimento. O aspecto final do alimento é uniforme e podem-se fritar alimentos com diferentes formatos. No entanto, os que possuem uma grande massa em relação à superfície, têm tendência a absorver um maior volume de óleo (Fellows, 2000) (Figura 10). Durante o processo de fritura por imersão, os óleos são continuamente expostos a vários factores que levam a uma grande diversidade de reacções químicas. Eles podem hidrolisar, formando ácidos gordos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol e/ou oxidar, formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas. Podem, ainda, decompor-se em pequenos fragmentos, sofrer condensação, ou permanecer na forma de triacilglicerol, sofrendo interesterificação e polimerização, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos (Jadhav *et al.*, 1996; DGS, 2005).



Figuras 10 – Esquemas representativos da transferência de calor e de massa no método de saltar (A) e de fritura por imersão (B) (Adaptado de Fellows, 2000)

A fritura é um dos métodos culinários utilizados em restauração. Basicamente é um processo de desidratação com três características distintas:

- Temperatura elevada do óleo (que, segundo o Decreto-Lei n.º 1135/95, não deverá ultrapassar os 180°C) permite uma rápida transferência de calor e um tempo de confecção muito pequeno;

- Temperatura interna do alimento não excede os 100°C (excepto na zona de crosta);
- Verifica-se uma perda mínima de componentes hidrossolúveis do alimento (Saguy e Dana, 2003).

Ciclos de Fritura

Os ciclos de fritura são compostos por três fases:

- Introdução do alimento no óleo de fritura com diminuição da temperatura do mesmo. A temperatura superficial do alimento aumenta rapidamente e a água é eliminada, sob a forma de vapor (borbulhar inicial característico do óleo). Esta fase é geralmente muito curta;
- Formação de uma crosta superficial no alimento, à medida que o óleo é absorvido. A região de vaporização da água vai-se transferindo para o interior do alimento. A temperatura atinge um valor próximo do ponto de ebulição da água (100-103°C);
- A temperatura externa do alimento aumenta, até atingir a do óleo (apresentando uma cor mais acastanhada). A temperatura interna do alimento vai aumentando, mais lentamente, por condução de calor na camada de migração, até atingir os 100°C. No centro, mantém-se uma região aquosa (75-100°C) (Fellows, 2000; Vitrac *et al.*, 2000; Gupta *et al.*, 2004; Lawson, 1995).

Qualidade dos óleos

Os óleos utilizados na fritura implicam em aspectos nutricionais importantes, envolvendo o transporte das vitaminas lipossolúveis, o fornecimento dos ácidos gordos essenciais das séries $\omega 6$ e $\omega 3$, precursores dos eicosanóides, o aporte energético e ainda, por apresentarem ampla aceitação pelas diversas camadas sociais (Perkins & Erickson, 1996). Durante o processo de fritura de imersão, os óleos são continuamente expostos a vários factores que levam a uma grande diversidade de reacções químicas, que afectam as moléculas dos triacilgliceróis, tais como: hidrólise, oxidação e polimerização da molécula do triacilglicerol (Takeoka *et al.*, 1997).

Este processo altera as propriedades originais do óleo, nomeadamente a nível da concentração de partículas em suspensão (resíduos de alimentos) e da alteração da sua composição química. O aquecimento acima dos 180°C dá origem a compostos polinsaturados, podendo ainda libertar fumos e apresentar fuligens e cinzas em suspensão, quando o aquecimento é elevado (temperaturas acima dos 250°C), o que confere ao óleo uma cor escura, tornando-o prejudicial à saúde humana (Cvengros, & Cvengrosová, 2004).

Com o decorrer das alterações, as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais dos óleos modificam-se, podendo mesmo chegar a níveis em que não se consegue obter alimentos de qualidade. Estudos têm demonstrado que o consumo excessivo de alimentos fritos representa risco à saúde, possivelmente pela toxicidade dos produtos formados durante o processo de fritura (Laranjeira & Ribeiro, 2011).

Compreender as mudanças e as alterações que os óleos vegetais sofrem durante o aquecimento, pode ajudar a otimizar os processos de fritura e conseqüentemente, garantir produtos de melhor qualidade nutricional. Acrece que a qualidade de um alimento é definida como a característica essencial, propriedade de distinção, ou grau de excelência. Um óleo ideal deverá possuir propriedades químicas, físicas e nutricionais adequadas para a sua utilização (Gunstone, 2008). A qualidade global do óleo é analisada pelos atributos que o compõem, de modo assegurarem a sua genuidade (Cooper & Orthofer, 1996).

3. Consequências do consumo de alimentos fritos na saúde pública

A produção e venda de produtos fritos é uma actividade que envolve muito dinheiro, tornando-se fundamental o controlo rigoroso da qualidade destes produtos quer pela perspectiva económica quer pela questão da saúde pública. A prática de hábitos alimentares saudáveis desempenha uma acção preponderante na prevenção e controlo da morbidade e mortalidade da população em Portugal (DGS, 2005).

A ingestão de gordura alimentar deverá ser ponderada de acordo com as necessidades diárias de cada indivíduo. O consumo excessivo de gordura na alimentação poderá estar na origem de diversas doenças crónicas, e por este motivo, uma escolha acertada no tipo e quantidade de gordura consumida, contribui para a prática de uma alimentação saudável. Como foi referido, os ácidos gordos são os principais constituintes dos óleos e gorduras alimentares (Sikorski & Kolakowska, 2003; DGS, 2005).

Na última década, diversos estudos epidemiológicos têm evidenciado uma relação entre a saúde e o consumo de certos tipos de gordura, nomeadamente pela ingestão de alguns ácidos gordos específicos (Saguy & Dana, 2003).

A fritura dos alimentos, apesar de ser um método culinário económico, rápido e eficiente na confecção segura de alimentos, está associado a aspectos negativos, nomeadamente ao aumento da prevalência, na população, de obesidade e doenças cardiovasculares (Saguy & Dana, 2003; Sikorski & Kolakowska, 2003).

Um dos principais problemas é a absorção do óleo pelos alimentos. Os alimentos fritos podem ter, na sua composição, até 45% de óleo, principalmente os que são pobres

em gordura, pois absorvem grandes quantidades (exemplo: batatas fritas). Alimentos fritos a temperaturas baixas (inferiores a 150°C), também conduzem a maior absorção de gordura. O consumo de gordura, especialmente a saturada, tem sido apontado como factor de risco mais importante no aparecimento de doenças cardiovasculares, cancro, diabetes, hipertensão arterial e, em alguns casos, como possível causa de morte (Saguy & Dana, 2003; Vorria *et al.*, 2004; Lawson, 1995).

As gorduras polinsaturadas não são todas iguais quanto ao papel preventivo da aterosclerose e das suas complicações. As mais interessantes do ponto de vista nutricional são preferencialmente as fornecidas pelo peixe, em detrimento de carne de mamíferos. As gorduras que aguentam melhor o sobreaquecimento são o azeite, o óleo de amendoim, a banha de porco e o óleo de bagaço de azeitona. Os restantes óleos de sementes (soja, girassol, milho, entre outros), as margarinas e a manteiga alteram-se facilmente com o aquecimento (Peres, 1984). Muitas propriedades dos alimentos fritos são alteradas, como qualidade sensorial, nutricional e toxicidade, podendo chegar a níveis em que o produto deixa de ter a qualidade desejada e se torna impróprio para consumo. A determinação do ponto de descarte dos óleos de fritura é importante, uma vez que implica maior custo quando o óleo é rejeitado muito cedo e a perda da qualidade do alimento frito, quando é descartado tardiamente, o que o torna prejudicial para a saúde da população (DGS, 2005).

Os alimentos fritos consumidos em excesso podem originar graves problemas de saúde tais como:

- O aumento do valor energético total consumido diariamente, aumenta consequentemente os depósitos de gordura corporais, elevando o risco do aparecimento de excesso de peso e obesidade;
- Aumenta o risco de aparecimento de diversas doenças como: doenças cerebrais e cardiovasculares, hipertensão arterial, arteriosclerose, colesterol, determinados tipos de cancro (cólon, mama, próstata, entre outros);
- Dificultam o processo digestivo, originando indisposições e enfartamentos;
- Desregulam o funcionamento da vesícula biliar (especialmente quando são gorduras sobreaquecidas), uma vez que é necessária uma quantidade muito superior de secreções biliares;
- Alteram o funcionamento da flora intestinal e as reacções por elas mediadas, irritando a parede do cólon, aumentando a exposição deste a agentes potencialmente carcinogénicos e favorecendo o aparecimento de lesões estruturais;

- Quando estes alimentos são sobreaquecidos, decompõem-se, dando origem à formação de substâncias tóxicas e cancerígenas altamente prejudiciais à saúde. (DGS, 2005).

Relativamente às doenças cardiovasculares (DCV), visto mais pormenorizado, estas estão normalmente associadas a dietas ricas em colesterol e gordura saturada. Como forma de proporcionar uma dieta mais saudável é aconselhado a troca de gorduras animais por gorduras vegetais, aumentando também o consumo de AG essenciais, ómega-3 e ómega-6. O consumo destes óleos essenciais pode ser vantajoso, pois os AG ómega-3 estão relacionados com a redução de doenças inflamatórias, DCV e alguns cancros. No entanto, o consumo elevado de AG ómega-6 e um consumo deficiente em ómega-3 pode contribuir para o desenvolvimento de doenças crónicas e oncológicas (Watkins *et al.*, 2005). A hipertensão é um problema de saúde causado pelo aumento da pressão arterial, que é comum em países desenvolvidos e que leva a complicações cardiovasculares, assim como doenças renais (Burt *et al.*, 1995).

Os óleos de fritura, devido à sua exposição a elevadas temperaturas, formam lípidos oxidados que são transferidos para os alimentos. A ingestão destes óleos ricos em lípidos oxidados, provoca um aumento dos níveis de LDL no sangue, que estão relacionados com o aparecimento da aterosclerose (Watkins *et al.*, 2005; Khan-Merchant *et al.*, 2002). Diferentes AG influenciam de modo distinto os níveis de LDL e HDL, sendo importante uma alimentação equilibrada de modo a manter os níveis de LDL baixos e os de HDL elevados (Lehninger *et al.*, 2008; Foster *et al.*, 2009; Bermudez & Sinclair, 2009).

Em suma, a ingestão de alimentos fritos resulta, maioritariamente, na entrada de gorduras na forma de AG no organismo humano. A quantidade de AG que são ingeridos na dieta altera a concentração de lipoproteínas com funções importantes na corrente sanguínea. Na Tabela V encontram-se as quantidades diárias recomendáveis de gorduras que podem ser consumidas; estas são porém, apenas recomendações, sendo dependentes da idade, peso e actividade física do consumidor (Frayn & Stanner, 2005; Lunn, 2007).

Tabela V - Recomendações da quantidade diária ingerida de calorias, gorduras e AG saturados para adultos e crianças (Foster *et al.*, 2009).

	Calorias (kcal)	Gorduras (g)	AG saturados (g)
Mulheres	2000	70	20
Homens	2500	95	30
Crianças (7-10 anos)	1800	70	20

Sendo assim, a dieta alimentar possui um papel muito importante para a saúde dos consumidores, sendo que o risco de muitas doenças crónicas está relacionado com a dieta. A principal preocupação na ingestão de alimentos fritos é o consumo inadequado de grandes quantidades de calorias, colesterol e de gorduras saturadas que levam ao crescimento de uma população obesa e com graves complicações a nível de saúde (Foster *et al.*, 2009).

4.Etapas e mecanismos de degradação dos óleos alimentares

As reacções químicas entre os óleos de fritura e os constituintes dos alimentos são muito importantes para o desenvolvimento de propriedades sensoriais típicas dos alimentos fritos, como o odor, a cor e o sabor. Várias reacções químicas ocorrem no óleo durante o processo de fritura, tais como a oxidação não-enzimática (autooxidação e fotooxidação), oxidação enzimática, hidrólise, alterações térmicas e polimerização, que levam à formação de produtos indesejáveis com diferentes polaridades, estabilidade e massa molecular (Paul & Mittal, 1997; Kleinova, *et al.*, 2010). O tipo de reacção química que ocorre e a natureza dos produtos de reacção são controlados por factores como o tipo fritadeira usada, o rácio óleo-massa de alimento e a disponibilidade de oxigénio (Aladedunye & Przybylski, 2011).

Estas alterações e a intensidade com que acontecem estão dependentes também do tipo de alimento que está a ser confeccionado, da absorção de ar, da temperatura de fritura, entre outros (Dobarganes *et al.*, 2000). A fritura é um processo conveniente para o processamento dos alimentos, no entanto durante este processo ocorrem várias modificações no meio de fritura (Figura 11). A transferência simultânea de calor e massa, a absorção de óleo, a desidratação (perda de humidade) e as reacções químicas (Peres, 1984; Fritsch, 1981).

As reacções que ocorrem podem ser térmicas, oxidativas ou hidrolíticas formando compostos que modificam química e fisicamente o óleo e gorduras usadas podendo chegar

a um ponto em que não é possível obter alimentos com qualidade. Tudo isto associado às diferentes variáveis de fritura que podem ser consideradas, como condições de fritura ou tipo de alimento, e sua geometria, dificulta o estudo rigoroso sobre as mudanças que o óleo e gordura sofre durante a fritura (Dobarganes *et al.*, 2000; Fritsch, 1981; Chang, 1978).

Interacções químicas entre o óleo e os alimentos

Estas alterações têm como consequência o aumento de ácidos gordos livres, de grupos carbonilo e de compostos poliméricos. Com o prolongamento do aquecimento, os óleos podem ainda sofrer outras alterações, com formação dos *off flavours* e de compostos potencialmente tóxicos (Gupta *et al.*, 2004). A Tabela VI sumariza as principais reacções de deterioração do óleo, durante o processo de fritura:

Tabela VI - Principais reacções de deterioração do óleo, durante o processo de fritura

Reacção	Principais constituintes formados
Oxidação	Hidroperóxidos e dienos conjugados com álcoois, carbonilos e ácidos gordos livres.
Hidrólise	Diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos gordos livres, glicerol
Polimerização	Compostos polares (totais) e malonaldeídos Polímeros (exemplo: triacilgliceróis polimerizados) Ácidos gordos cíclicos

(Adaptado de Gertz *et al.*, 2000; Saguy & Dana, 2003)

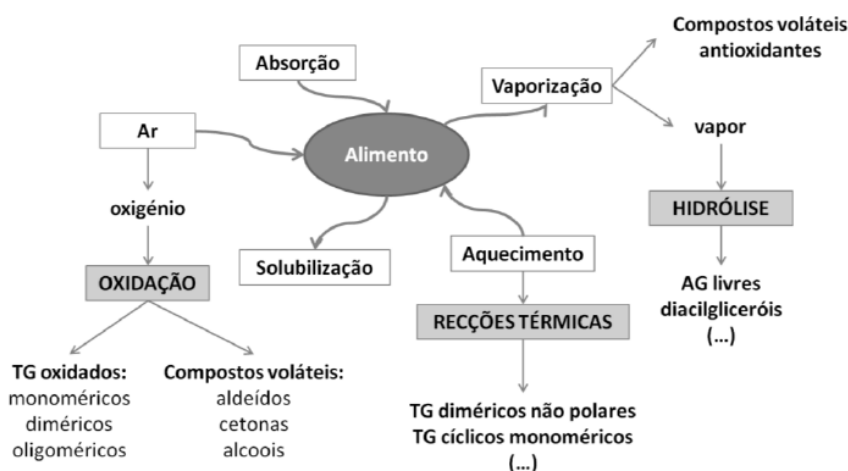


Figura 11- Esquema das alterações que ocorrem durante o processo de fritura. (Adaptado de Fritsch, 1981)

4.1. Oxidação lipídica

A oxidação lipídica constitui a principal causa de deterioração dos óleos vegetais. É um fenómeno espontâneo e inevitável, capaz de reduzir o tempo de vida útil do óleo, com uma implicação directa na qualidade, devido ao desenvolvimento de compostos responsáveis pela alteração das características organolépticas e pondo em causa a segurança do óleo, através da formação de eventuais polímeros potencialmente tóxicos. A degradação de vitaminas lipossolúveis e ácidos gordos essenciais afecta, também, a qualidade nutricional dos óleos (Gupta *et al.*, 2004).

A oxidação lipídica envolve uma série de reacções químicas que ocorrem entre o óleo e o oxigénio. Os lípidos com papel mais importante são os ácidos gordos insaturados, sobretudo o oleico, o linoleico e o linolénico, visto que são predominantes nos alimentos. Quanto maior for o número de insaturações, mais susceptíveis são os lípidos de serem oxidados e maior é a taxa de oxidação (Lawson, 1995).

Os principais factores que alteram a velocidade de oxidação são:

- A presença de ácidos gordos livres, oxigénio e pigmentos fotossensíveis que, potenciados por uma fonte de calor, podem contribuir para o aumento da velocidade de oxidação, bem como metais e radiação electromagnética (luz), que catalizam essas reacções;
- A presença de ácidos gordos insaturados, cuja concentração aumenta a velocidade da reacção;
- As ligações em configuração cis que são mais facilmente oxidáveis do que as de configuração trans;
- Os ácidos gordos livres, que sofrem mais rapidamente o processo de oxidação que os ácidos gordos esterificados ao glicerol, porque estão mais acessíveis;
- A concentração de oxigénio, em que a velocidade de oxidação será maior quanto maior for a sua concentração;
- A área da superfície, quanto maior for a exposição do óleo ao ar (oxigénio), maior a velocidade de oxidação (Hein, 1998; Lawson, 1995).

4.2. Mecanismos de oxidação

A degradação oxidativa dos ácidos gordos insaturados pode ocorrer por várias vias, em função do meio e de agentes catalisadores (Lawson, 1995).

4.2.1. Oxidação não-enzimática

A oxidação não-enzimática engloba dois mecanismos distintos (Boskou, 1998; Choe *et al.*, 2009):

- Fotoxidação
- Autoxidação

4.2.1.1. Fotoxidação

O mecanismo de fotoxidação (Figura 12) de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação ultravioleta em presença de sensibilizadores (*Sens*) (exemplo: clorofila, mioglobina), e envolve a participação de oxigénio singuleto ($^1\text{O}_2$ - estado excitado; deixa de ter comportamento radicalar) como intermediário activo. O processo envolve reacções radiculares, cujo resultado é a formação de hidroperóxidos (oxidação primária) (Boskou, 1998; Lawson, 1995) diferentes dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (oxidação secundária) (Jadhav *et al.*, 1996; Hamilton, 1983).

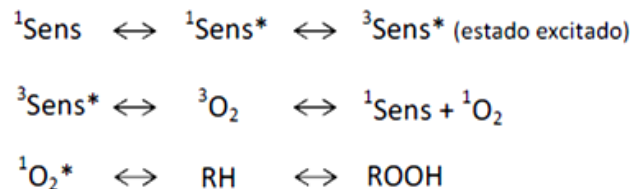


Figura 12- Representação do mecanismo de fotoxidação (Boskou, 1998)

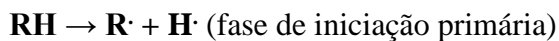
4.2.1.2. Autoxidação

A autoxidação (Figura 13) é a via mais importante para a oxidação dos ácidos gordos e ocorre a temperaturas abaixo de 100°C. Esta via é um processo de reacção em cadeia induzido por radicais que pode ser dividida em três fases: iniciação, propagação e terminação (Boskou, 1998).

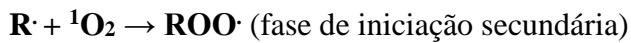
Iniciação:

O processo pode ser iniciado e acelerado por uma série de catalisadores diferentes existentes naturalmente no alimento, como por exemplo, enzimas e pela presença de iões metálicos. A iniciação ocorre quando um átomo de hidrogénio é retirado do grupo metilo

de um ácido gordo insaturado, levando à formação de um radical livre (Berger & Hamilton, 1995):



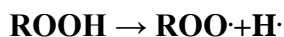
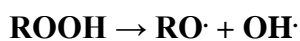
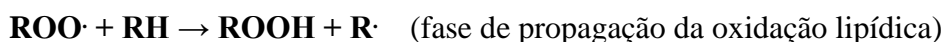
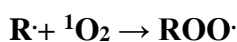
O radical livre (**R·**) pode reagir com o oxigénio para formar um radical peróxido (**ROO·**):



As características desta fase são a formação de radicais livres, baixo e lento consumo de oxigénio, baixa concentração de peróxidos, aroma e sabor dos alimentos inalterado. Se o teor de peróxidos aumentar ocorre a iniciação secundária, que conduz à fase de propagação e que se caracteriza pela formação daqueles radicais em cadeia (Silva *et al.*, 1998).

Propagação:

Os radicais são espécies muito reactivas e podem retirar átomos de hidrogénio de outros lípidos insaturados e assim propagar a reacção de oxidação. Esta etapa caracteriza-se pela reacção em cadeia através de radicais livres, pelo elevado consumo de oxigénio, pela acumulação de peróxidos e pelo início da alteração de aroma e sabor. Cada radical peróxido pode retirar um hidrogénio de uma molécula não oxidada formando hidroperóxidos; os hidroperóxidos podem ser decompostos em radicais livres e a reacção em cadeia propaga-se por toda a massa de lípidos (Berger & Hamilton, 1995):

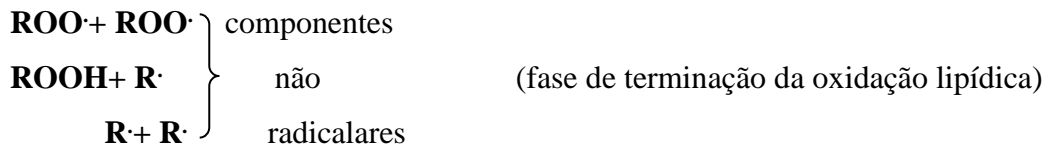


A decomposição dos hidroperóxidos ocorre logo após a sua formação. Podem ser decompostos por alta energia de radiação electromagnética, energia térmica, metais catalisadores entre outros e actividade enzimática.

Terminação

Os radicais livres associam-se para formar diversas substâncias, terminado assim o seu papel como propagadores da reacção. Esta fase caracteriza-se pela diminuição do consumo de oxigénio e da concentração de peróxidos e por alterações de sabor, cor e

consistência. Os hidroperóxidos não influenciam directamente a alteração do sabor e cheiro das gorduras. Devido à sua instabilidade decompõem-se em diferentes compostos não radicalares entre os quais se encontram agentes voláteis de sabor e cheiro indesejáveis, como aldeídos e cetonas. O aumento de viscosidade é devido à formação de polímeros de alto peso molecular, e o aparecimento de cor vem da formação de polímeros insaturados (Alais & Linden, 1991).



A Figura 13 mostra todo o processo de autoxidação lipídica, incluídas as três fases.

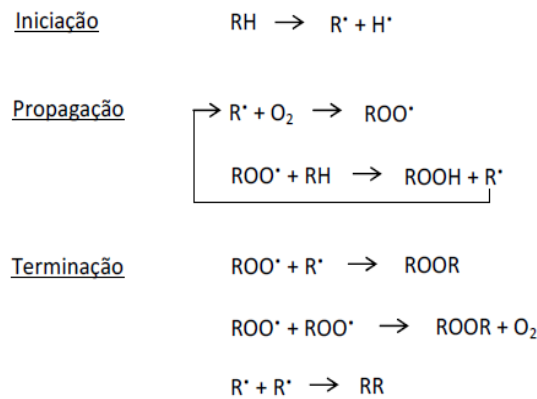


Figura 13 - Esquema geral do mecanismo de autoxidação lipídica (Fonte: Allen & Hamilton, 1994; Fox & Stachowiak, 2006; Gunstone, 2004)

4.2.3. Oxidação térmica

A oxidação térmica é uma reacção em cadeia que ocorre na presença de oxigénio a altas temperaturas (oxipolimerização) (Dobarganes *et al.*, 1989). O mecanismo químico da oxidação térmica é essencialmente o mesmo que o mecanismo de autoxidação, contudo a taxa de oxidação térmica é mais rápida do que a autoxidação. A Figura 14 ilustra o processo de oxidação térmica. O passo de iniciação envolve a formação de um radical livre através da remoção de um átomo de H a uma molécula de TG (representada como RH). Diferentes condições podem facilitar a formação de radicais livres, tais como o calor, luz, metais e espécies reactivas de oxigénio (Choe & Min, 2007; Sahin & Sumnu, 2009).

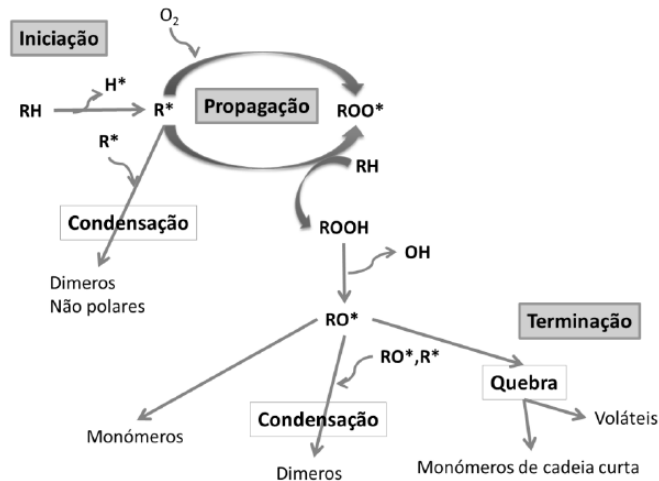


Figura 14 -Esquema geral do mecanismo de oxidação térmica (Sahin. & Sumnu., 2009).

Ao longo deste processo são constantemente formados compostos poliméricos. A formação de compostos de oxidação é muito regulada pela temperatura a que a fritura ocorre. Diferentes temperaturas levam à decomposição dos TG em produtos de diferentes polaridades, estabilidade e massa molar diferentes (Sahin, & Sumnu, 2009).

A degradação oxidativa não é sempre igual para os diferentes óleos e gorduras usadas, pois cada um destes possui diferentes composições em AG. As ligações químicas entre átomos de H e de C variam entre os diferentes AG originando diferentes taxas de oxidação. Também a quantidade de compostos voláteis formados é variável sendo dependente do tipo de óleo, alimento e condições de fritura (Choe & Min, 2007). A oxidação dos óleos é regulada pela presença de antioxidantes no óleo, como esteróis e tocoferóis, no entanto o funcionamento destes é dependente da temperatura e do grau de insaturação dos AG do óleo (Gertz *et al.*, 2000).

4.2.4.Oxidação enzimática

A oxidação lipídica pode também ocorrer por catálise enzimática, nomeadamente, por acção de lipoxigenases. Estas enzimas actuam a nível dos ácidos gordos polinsaturados, catalisando a adição de oxigénio à cadeia carbonada polinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com ligações duplas conjugadas, que podem envolver-se posteriormente em diversas reacções degradativas semelhantes às observadas no processo de autooxidação. Sendo uma reacção catalisada por enzimas, esta decorre com maior especificidade em termos de substratos e produtos finais, comparativamente ao mecanismo de autooxidação (Allen & Hamilton, 1994; Andreou & Feussner, 2009; Gunstone, 2005).

Todos estes mecanismos de degradação referidos contribuem para a redução do tempo de vida útil do óleo. No entanto, a evolução destas reacções degradativas depende da composição inicial do óleo (concentração de compostos menores com características antioxidantes e pró-oxidantes, teor de ácidos gordos livres), do número e da natureza das ligações insaturadas presentes (insaturações trans são mais estáveis que insaturações cis, mas insaturações trans conjugadas são mais sensíveis a oxidação que as insaturações cis conjugadas), das condições a que o óleo é submetido durante o processamento e das condições de armazenagem (Berthiaume & Tremblay, 2006; Crapiste *et al.*, 1999; Fox & Stachowiak, 2006).

4.3.Hidrólise

A hidrólise é um processo que ocorre em óleos e gorduras e é iniciado pela presença de água, vapor e oxigénio, onde também podem intervir enzimas lipolíticas. O processo de fritura é realizado a elevadas temperaturas e durante esse processo a humidade vaporiza gradualmente.

A água, que é um nucleófilo fraco, ataca a ligação éster dos TG originando di- e monoacilgliceróis, glicerol e AG livres. Esta reacção é muito importante no processo de fritura pois todos os alimentos têm uma elevada percentagem de humidade e porque esta é a única que leva à formação de AG livres e de diacilgliceróis (Choe & Min, 2007; Sahin & Sumnu, 2009). A extensão da hidrólise depende de vários factores, incluindo a temperatura do óleo, a interface entre o óleo e a água e a quantidade de água e de vapor existente (a água líquida hidrolisa mais rapidamente o óleo que o seu vapor). Os ácidos gordos livres e os produtos ácidos de baixa massa molar, estes últimos, produtos secundários da oxidação, aumentam a hidrólise, na presença de vapor de água, durante a fritura. (Gupta *et al.*, 2004). O conteúdo de AG livres aumenta com o número de frituras, o que não é desejável, pois estes diminuem o ponto de fumo, formam compostos voláteis e conferem sabor desagradável aos alimentos (Chung *et al.*, 2004).

A taxa de hidrólise e formação de ácidos gordos livres deve-se a vários factores:

- Quantidade de água libertada no óleo normalmente pelos alimentos - quanto maior a quantidade de água, mais rápida é a reacção;
- Temperatura do óleo - quanto mais elevada for, mais rápida é a produção de ácidos gordos livres;

- Quantidade de óleo fresco adicionado - quanto maior for a taxa de reposição com óleo fresco, menor será a formação de ácidos gordos livres;
- Número de ciclos aquecimento/arrefecimento do óleo;
- Partículas de alimentos em suspensão no óleo - a filtração deve ser frequente, para reduzir este efeito (Chung *et al.*, 2004).

4.4. Polimerização

As primeiras reacções a ocorrer num banho de fritura são a oxidação e a hidrólise. O vapor de água forma uma barreira sobre o banho de fritura e limita a exposição ao oxigénio. Com o decorrer da confecção, se forem atingidas temperaturas entre 120°C e 200°C, as principais reacções que ocorrem são de polimerização, com formação de ácidos gordos cíclicos (Gertz *et al.*, 2000; Saguy & Dana, 2003), que se formam principalmente a partir do ácido linoleico e linolénico. Com o decorrer da reacção formam-se também triglicerídeos polimerizados (Christie & Dobson, 2000; Gertz *et al.*, 2000; Saguy & Dana, 2003). Durante o processo de fritura são várias as alterações físicas que ocorrem no óleo: escurecimento, formação de espuma e/ou fumo, geração de vapor (Gertz *et al.*, 2000; Stier, 2004b), bem como alterações da viscosidade, densidade, tensão interfacial e superficial, constante dieléctrica e condutividade (por exemplo, a formação de compostos de degradação, principalmente os de elevada massa molar, aumenta a polaridade do meio e conseqüentemente, aumenta a sua viscosidade) (Gertz *et al.*, 2000; Rimac-Brcic *et al.*, 2004).

Na polimerização as moléculas de gordura reagem umas com as outras formando moléculas maiores por combinação de moléculas de óleo de menor tamanho, iguais (R) ou diferentes (R1, R2). O processo envolve sobretudo radicais, que foram formados na fase de propagação.



Formam-se depósitos de um material sólido nas paredes da fritadeira, nas zonas de contacto entre a gordura, o metal e o ar. Normalmente a taxa de polimerização aumenta com o número de insaturações no óleo. Esta reacção é acelerada pelas más práticas de fritura (uso de temperaturas elevadas, uso de óleo de pouca qualidade e aquecimento por longos períodos de tempo) (Lawson, 1995).

4.5. Actividade microbiana

À semelhança de qualquer organismo, os microrganismos necessitam de um conjunto básico de nutrientes para o seu crescimento e para a realização das suas funções metabólicas. A exigência quanto à quantidade e ao tipo de nutrientes difere substancialmente de microrganismo para microrganismo. Entre os nutrientes que geralmente os microrganismos necessitam encontram-se: a água, uma fonte de energia, o azoto, as vitaminas e os sais minerais (Quali-Segurança Alimentar, 2008).

Visto que durante as alterações dos óleos alimentares, há isenção de água ou esta é residual (a não ser nos casos de hidrólise e oxidação, que incorporam água por transferência dos alimentos cozinhados nestes óleos), não existe praticamente contaminação microbiológica (Coll *et al.*, 1999).

4.5.1. Microrganismos lipolíticos

A flora lipolítica é muitas vezes responsável pela rancificação de gorduras (Bourgeois, 1991). Os microrganismos lipolíticos são produtores de enzimas conhecidas por lipases. Estes pertencem a um grupo bastante heterogéneo e produzem enzimas extracelulares que catalisam o processo de hidrólise dos lípidos. A acção das lipases pode conferir efeitos desejáveis a alguns produtos alimentares (exemplo: aroma nos queijos e produtos fermentados), noutras situações, os seus efeitos são indesejáveis, e podem levar ao aparecimento de compostos e odores desagradáveis (ácidos, aldeídos, cetonas) ou mesmo à deterioração do alimento (Internews, 2010).

Esta flora microbiana abrange muitos e diversos microrganismos, entre os quais:

- Bactérias onde se reúnem muitos géneros psicrotóxicos (*Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*, *Bacillus*);
- Leveduras (*Candida*, *Torula* e alguns *Saccharomyces*);
- Fungos Filamentosos (*Aspergillus*, *Cladosporium*, *Geotrichum*, *Mucor*, *Penicillium*)

A capacidade de conservação de óleos ou de gordura animal/vegetal (creme, manteiga, margarina, óleos, sebo, banha) depende directamente da concentração de microrganismos lipolíticos, daí a importância da sua contagem (Bourgeois, 1991).

4.5.2. Microrganismos xerófilos

Os fungos xerófilos são microrganismos que se desenvolvem mais rapidamente em condições de relativa secura ou em ambientes com elevadas concentrações de sal ou açúcar, sendo também capazes de se desenvolver em ambientes com actividade de água abaixo de 0,85 (Microbial Ecology of Foods, 1980).

No entanto quando se adicionam grandes quantidades de sal ou açúcar a um alimento, a maioria dos microrganismos é desidratada pelas condições hipertónicas, não podendo desenvolver-se. Mesmo sob estas condições adversas, os microrganismos xerófilos podem degradar os alimentos (Portal de Segurança Alimentar, 2014).

5. Óleos alimentares usados

Os óleos alimentares usados (OAU) são usualmente designados como óleos de fritar. Segundo a legislação Portuguesa, óleo alimentar usado define-se como: “o óleo alimentar que constitui um resíduo” (adaptado de Decreto-Lei n.º 267/2009). Os óleos alimentares representam uma categoria de produto largamente consumido em todos os sectores da sociedade, desde o sector HORECA (hotéis, restaurantes e cafés), passando pelo industrial, até ao doméstico. Como consequência deste consumo surge um resíduo (OAU), que, na sua maioria, provém da utilização de óleos de origem vegetal (azeite, óleo de girassol, óleo de soja, entre outros) na fritura de alimentos e que apresenta potenciais problemas a nível ambiental associados a hábitos inadequados a jusante da sua produção (rede de esgotos domésticos, solo, entre outros) (Ferreira, 2011).

5.1. Legislação Comunitária Nacional

- **Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro e Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro**

A gestão de resíduos de óleos alimentares, não obedecia a legislação específica, sendo inicialmente assegurada pelo Decreto-Lei n.º 239/97, que estabelecia as regras gerais que ficava sujeita a gestão de resíduos.

Este documento foi revogado posteriormente pelo Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro. Enquanto esteve em vigor, estabeleceu as regras a que ficava sujeita a gestão de resíduos nomeadamente a sua recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação, de forma a não constituir perigo ou causar prejuízo para a saúde humana ou para o ambiente (Artigo 1.º). O artigo 3.º definia

resíduo como “qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou obrigação de se desfazer”. O artigo 6.º referia-se à responsabilidade pelo destino final dos resíduos produzidos, determinando que “a responsabilidade pelo destino final dos resíduos é de quem os produz, sem prejuízo da responsabilidade de cada um dos operadores na medida da sua intervenção no circuito de gestão desses resíduos e salvo o disposto em legislação especial”.

▪ **Directiva 2003/30/CE, de 8 de Maio**

A Comissão Europeia publicou a Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. Esta diretiva promove a utilização de biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis, em substituição do gasóleo ou da gasolina para efeitos de transporte (Artigo 1.º). Mais especificamente, os Estados-Membros deveriam assegurar que fosse colocada nos seus mercados uma proporção mínima de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis de:

- i) 2% até 31 de Dezembro de 2005;
- ii) 5,75% até 31 de Dezembro de 2010.

▪ **Portaria n.º209/2004, de 3 de Março**

Esta portaria transpõe para a ordem jurídica nacional a Lista Europeia de Resíduos (LER) e define como resíduo urbano e equiparado os “óleos e gorduras alimentares” usados, de código 20 01 05.

▪ **Decreto-Lei n.º106/2005, de 29 de Junho**

O Decreto-Lei n.º 32/94, de 5 de Fevereiro, estabeleceu um novo regime para as gorduras e óleos comestíveis, tendo sido regulamentado, entre outros, pela Portaria n.º 928/98, de 23 de Outubro, que fixou as características a que devem obedecer as gorduras e os óleos vegetais destinados à alimentação humana e as condições a observar na sua obtenção ou tratamento, bem como as regras da sua comercialização.

No entanto, dado o tempo decorrido, importou adequar as normas constantes da Portaria n.º 928/98, de 23 de Outubro, ao progresso tecnológico bem como à legislação geral relativa aos géneros alimentícios.

Por outro lado, as normas relativas aos óleos e gorduras vegetais destinados à alimentação humana devem, citando o DL n.º106/2005, “encontrar-se contidas em diploma que consagre o respectivo regime sancionatório” Este diploma estabelece, assim, as características das gorduras e dos óleos vegetais destinados à alimentação humana, as condições a observar na sua obtenção ou tratamento, bem como as regras da sua comercialização, e o respectivo regime sancionatório, procedendo à revogação da Portaria n.º 928/98, de 23 de Outubro. Relativamente a este diploma, foi cumprido o procedimento de informação no domínio das normas e regras técnicas, previsto na Directiva n.º 98/34/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 22 de Junho. Nos termos da alínea a) do n.º 1 do Artigo 198º da Constituição, o Governo decretou o seguinte:

- 1- O presente diploma fixa as características a que devem obedecer as gorduras e os óleos vegetais destinados à alimentação humana e as condições a observar na sua obtenção ou tratamento, bem como as regras da sua comercialização.
- 2- Não se encontram abrangidos pelo disposto neste diploma o azeite e o óleo de bagaço de azeitona destinados ao consumidor final.

▪ **Decreto-Lei n.º62/2006, de 21 de Março**

Este Decreto-Lei transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, já referida.

O diploma estabelece os mecanismos necessários para promover a colocação no mercado de quotas mínimas indicativas de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objetivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos objectivos nacionais em matéria de alterações climáticas. O controlo da aplicação deste decreto-lei compete à Direcção Geral de Energia e Geologia (DGEG) (artigo 12.º) e a definição de incentivos para a promoção da utilização de biocombustíveis ou outros combustíveis renováveis é objecto de legislação específica (artigo 13.º). Esta legislação compreende o Decreto-Lei n.º66/2006, de 2 de Março (diploma seguinte).

▪ **Decreto-Lei n.º66/2006, de 22 de Março**

Este diploma altera os artigos 71.º - A e 78.º - A do Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º566/99, de 22 de Dezembro e consagra a isenção parcial e total do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes.

O montante da isenção para os biocombustíveis é definido em função dos preços dos biocombustíveis ou das suas matérias-primas e dos combustíveis fósseis que pretendem substituir, sendo fixado por portaria e com um limite mínimo de 280€ e um limite máximo de 300€ por cada 1.000L. É ainda disposto que o total das quantidades a isentar em cada ano não deverá exceder os limites máximos correspondentes à percentagem do total anual da gasolina e gasóleo rodoviário introduzidos no ano anterior:

- a) em 2006, 2%;
- b) em 2007, 3%;
- c) entre 2008 e 2010, 5,75% em média anual.

▪ **Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro**

Este diploma veio revogar o Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva 2006/12/CE de 5 de Abril e a Directiva 91/689/CEE de 12 de Dezembro.

O diploma aplica-se às operações de gestão de resíduos, compreendendo toda e qualquer operação de recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos e defende a responsabilização partilhada pelos produtores, detentores, sociedades gestoras e consumidores finais.

Mais concretamente é definido no Artigo 5.º que “a gestão do resíduo constitui parte integrante do seu ciclo de vida, sendo da responsabilidade do respetivo produtor” e que “a responsabilidade (...) extingue-se pela transmissão dos resíduos a operador licenciado de gestão de resíduos ou pela sua transferência, nos termos da lei, para as entidades responsáveis por sistemas de gestão de fluxos de resíduos”.

Com este decreto é criado o Sistema Integrado de Registo Eletrónico de Resíduos – SIRER, que agrega toda a informação relativa aos resíduos produzidos e

importados para o território nacional e as entidades que operam no sector dos resíduos (Artigo 45.º) e são criadas taxas de gestão de resíduos “visando compensar os custos administrativos de acompanhamento das respetivas atividades e estimular o cumprimento dos objetivos nacionais em matéria de gestão de resíduos” (Artigo 58.º).

▪ **Decreto – Lei n.º 267/2009, de 29 de Setembro**

Estabelece o regime jurídico da gestão de óleos alimentares usados (OAU), produzidos pelos sectores industriais, da hotelaria e restauração (HORECA) e doméstico, excluindo-se do âmbito da aplicação deste decreto-lei os resíduos da utilização das gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas e dos cremes para barrar e do azeite. Sucintamente, ao nível das proibições, o DL n.º 267/2009 prevê (no seu Artigo 6.º) um conjunto de proibições.

Este novo diploma vem proibir:

- i. “A introdução de OAU ou de substâncias recuperadas de OAU na cadeia alimentar;
- ii. A descarga de OAU nos sistemas de drenagem, individuais ou coletivos, de águas residuais;
- iii. A deposição em aterro de OAU, nos termos do regime jurídico da deposição de resíduos em aterro;
- iv. A mistura de OAU com substâncias ou resíduos perigosos;
- v. A realização de operações de gestão de OAU por entidades não licenciadas nos termos do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro;
- vi. A utilização, como combustível em veículos, de OAU que não cumpram os requisitos técnicos aplicáveis aos biocombustíveis previstos no Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março.

Para além das proibições previstas, o referido DL prevê ainda:

- Ao nível do sector doméstico, que os municípios são responsáveis pela recolha dos OAU, no caso de se tratar de resíduos urbanos cuja produção diária não exceda 1100 L por produtor. Para o efeito, os municípios ou as entidades às quais estes tenham transmitido a responsabilidade pela gestão dos OAU promovem e gerem redes de recolha seletiva municipal de OAU;

- Ao nível do sector HORECA, que os municípios são responsáveis pela recolha dos OAU, no caso de se tratar de resíduos urbanos cuja produção diária não exceda 1100 L por produtor. Sem prejuízo do referido, a rede de recolha seletiva municipal de OAU pode receber OAU provenientes de produtores cuja produção diária de resíduos urbanos exceda 1100 L, mediante a celebração de acordos voluntários para o efeito, entre o produtor e o município ou a entidade à qual este tenha transmitido a responsabilidade pela gestão do OAU, sendo que o seu encaminhamento para um operador de gestão devidamente licenciado é feito sem custos para o produtor ou detentor;

Como se percebe pela referenciação de alguns dos pontos de destaque do regulamento em apreço, os municípios assumem agora um papel preponderante na gestão dos OAU, sendo responsáveis pela sua recolha no caso de se tratar de resíduos urbanos cuja produção diária não exceda 1100 L por produtor, devendo para isso, os municípios ou as entidades às quais estes tenham transmitido a responsabilidade pela respetiva gestão, promoverem e gerirem as redes de recolha seletiva municipal de OAU.

Para além disso, essa rede de recolha selectiva municipal pode cumulativamente receber OAU provenientes de produtores cuja produção diária de resíduos urbanos exceda 1100 L, mediante a celebração de acordos voluntários para o efeito, entre o produtor e o município ou a entidade à qual este tenha transmitido a responsabilidade pela gestão do OAU, sendo os municípios os responsáveis pelo transporte e posterior valorização, extinguindo-se a mesma pela transmissão dos resíduos a operador de gestão de resíduos licenciado.

5.2. Impacto ambiental

Os óleos alimentares, em especial os utilizados em frituras, surgem neste contexto como um resíduo gerado diariamente nas habitações, indústrias e estabelecimentos e que devido à falta de informação da população, acaba por ser descarregado directamente nas águas, cujo destino são os sistemas de esgoto (APA,2003). Desta forma, urge a necessidade de adopção de estratégias para a gestão correcta deste resíduo, de forma a causar o menor impacto possível ao meio ambiente. Esta prática incorrecta e proibida, de descarga destes resíduos para as redes públicas de saneamento, podem provocar grandes problemas de entupimento e obstrução dos mesmos, bem como o aumento dos níveis de CBO (Carência

Bioquímica de Oxigénio), de CQO (Carência Química de Oxigénio) e de SST (Sólidos Suspensos Totais) nas águas residuais a tratar, dificultando o desempenho e funcionamento eficiente das estações de tratamento (APA, 2003).

De facto, o aumento da concentração destes parâmetros, conduzem a um considerável consumo de energia durante o funcionamento das estações de tratamento, para além de implicarem manutenções e limpezas mais frequentes nos equipamentos de separação de óleos e gorduras, implicando gastos consideráveis de tempo e dinheiro, neste tipo de operações (IPA, 2004).

Esta questão torna-se cada vez mais premente, uma vez que segundo dados do INE (2006), o consumo de óleos alimentares tem vindo a aumentar, tendência esta que pode ser explicada pela alteração dos padrões de vida. Essas mudanças estão associadas, entre outros factores, ao sistema de desenvolvimento da produção e distribuição de géneros alimentícios e ao fenómeno da urbanização, influenciando o estilo de vida, nomeadamente o tipo de alimentação (Rodrigues & Azevedo, 2006). Com cada vez menos tempo disponível, as pessoas recorrem a uma alimentação rápida e económica, mas que ao mesmo tempo se mostre de certa forma apelativa ao paladar. Dentro deste conceito, enquadra-se o “*Fast Food*”, rico em alimentos cuja manipulação passa sobretudo pela fritura (Rodrigues & Azevedo, 2006).

Os óleos e gorduras alimentares representam uma categoria de produtos largamente consumidos em diversos sectores da sociedade actual. Entre os principais sectores encontram-se, a actividade doméstica (óleos de fritura usados na confecção de alimentos); as actividades industriais (óleos associados à preparação e conservação de alimentos) e os estabelecimentos do sector HORECA (estabelecimentos da área da restauração abrangendo hotéis, restaurantes, cafés, serviços de catering, cantinas e refeitórios) (Ferreira, 2011) Os resíduos que resultam do consumo de óleos alimentares, trata-se de resíduos não perigosos denominados vulgarmente de Óleos Alimentares Usados (OAU), como já foi referido e são classificados com o código LER 20 01 25 “óleos e gorduras alimentares”, de acordo com a Portaria n.º209/2004, de 3 de Março. Apesar de serem considerados resíduos não perigosos têm, contudo, vários impactes negativos quando são alvo de uma má gestão a jusante da sua produção (Ferreira, 2011).

Devido aos impactes ambientais negativos associados à deficiente gestão deste fluxo de resíduos, as questões relacionadas com a sua produção têm vindo a assumir uma importância crescente, tanto na sociedade em geral, como também junto dos órgãos legislativos. Sobretudo no que diz respeito à implementação de políticas, no sentido de

estimular a produção de energias alternativas, estes resíduos poderão ser vistos não como um problema mas sim como um recurso, dado que podem constituir matéria-prima a ser utilizada, por exemplo, em empresas de saponificação, na indústria química e de lubrificantes, ou utilizada como fonte de energia, na qual está incluída a produção de biodiesel e a produção de biogás e a incineração com recuperação de energia (Ferreira, 2011).

No dia 29 de Setembro de 2009, foi aprovado o Decreto-Lei n.º267/2009 que estabelece o regime jurídico da gestão dos OAU, produzidos pelos sectores: industrial, HORECA e doméstico. Este Decreto-Lei exclui os resíduos da utilização de gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas e dos cremes para barrar e do azeite, definidos nos termos do Decreto-Lei n.º 32/94, de 5 de Fevereiro, e do Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho. O diploma sugere a reciclagem, como opção integrada no cumprimento dos objectivos nacionais, no que se refere às metas fixadas nesta matéria, “criando um conjunto de normas que visam quer a implementação de circuitos de recolha selectiva, o seu correcto transporte, tratamento e valorização, por operadores devidamente licenciados para o efeito, quer a rastreabilidade e quantificação de OAU” (DL 267/09). Em Fevereiro de 2004, num estudo elaborado pela IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, Lda. – Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão de Óleos Alimentares Usados (IPA, 2004), foi estimado um consumo de cerca de 196 301 toneladas por ano de óleos alimentares, originando 88 336 toneladas de OAU, em território nacional. No citado estudo, era referido, ainda, que cerca de 540 ton/ano de OAU resultantes de actividades industriais seriam na sua totalidade recolhidas e valorizadas, ao contrário dos óleos associados ao sector HORECA (cerca de 39 508 ton/ano) e ao sector doméstico (cerca de 48 288 ton/ano) onde a recolha e envio para valorização eram muito reduzidos (IPA, 2004).

5.3.Requalificação e valorização de óleos alimentares usados

Nos últimos anos tem-se vindo a verificar um crescente interesse neste fluxo de resíduos por parte dos sistemas de gestão de RU (Resíduos Urbanos), tendo como objectivo principal a produção de biodiesel. Este interesse conduziu a iniciativas de recolha de carácter voluntário. No entanto, estas iniciativas surgiram na maioria das vezes no contexto de incentivos comunitários ao uso de energias renováveis, sendo aproveitadas para cumprimento de metas de consumo de biocombustíveis e consequentemente diminuição de emissões de gases com efeito de estufa (GEE).

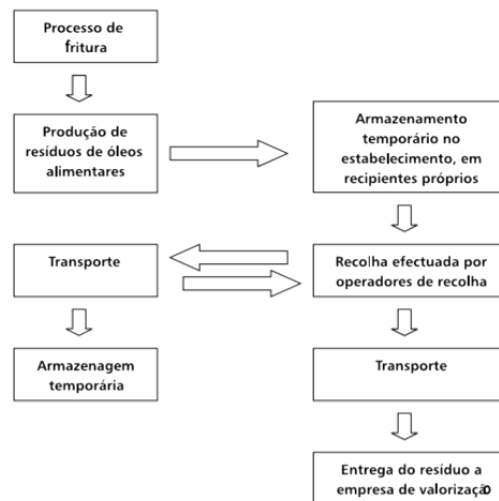
Sem descurar a ideia de que estes resíduos podem ser considerados matérias-primas preciosas, surge o Decreto-Lei 273/2009, que proíbe a descarga de OAU nos sistemas de drenagem, assim como a deposição de OAU em aterro, sendo valorizada a reciclagem, como opção integrada no cumprimento dos objectivos nacionais no que se refere às metas fixadas para a reciclagem de resíduos.

O óleo de fritura usado depois de reciclado, pode ser utilizado como matéria-prima na produção de resina para tintas, sabões, detergentes, amaciadores, sabonetes, glicerina, rações para animais, biodiesel, lubrificante para carros e máquinas agrícolas entre outros (Porto Alegre, 2008). Os OAU poderão agora passar a ser vistos não como um problema, mas sim como um recurso, dado que constituem matéria-prima. Em Portugal, a produção de biodiesel a partir de OAU é essencialmente feita por unidades de pequena escala, os produtores dedicados a esta actividade recebem os OAU dos municípios envolventes, provenientes do sector HORECA e uma fracção do sector doméstico (Ferreira, 2011).

Relativamente à produção de sabão a partir de OAU, a nível nacional, esta é feita apenas por uma unidade industrial. Uma outra alternativa de valorização dos OAU consiste na sua aplicação, juntamente com outro tipo de matéria orgânica biodegradável, às unidades de digestão anaeróbia, isto é, em processos de co-digestão (IGAOT, 2005).

Constatou-se, no entanto, que a produção de biodiesel e a produção de sabão são as duas operações de valorização de OAU com maior expressividade a nível industrial, em Portugal. O pré-tratamento dos OAU assim como a estratégia tecnológica de valorização estão dependentes das propriedades dos OAU. Contudo essas são difíceis de prever devido ao elevado número de variáveis envolvidas, nomeadamente, o tipo de óleo e a forma como o mesmo é utilizado (Nunes, 2011). O teor em água no óleo alimentar usado também é um factor determinante, pelo que as condições de recolha e armazenamento são relevantes (Nunes, 2011). Dado não existir, ainda, implementado na prática nenhum modelo de gestão para este tipo de resíduos, não se conhecem dados precisos sobre as quantidades de óleos alimentares usados produzidos no nosso país. De acordo com um estudo elaborado pelo IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, L.da, em Fevereiro de 2004, “Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados”, estima-se que sejam consumidos cerca de 196.301 ton/ano de óleos alimentares no território nacional, que originam aproximadamente 88.336 ton/ano de óleos alimentares usados. Estes valores tiveram por base os dados populacionais dos CENSOS de 2001 e os Balanços de Aprovisionamento de Gorduras e Vegetais Brutos do INE - Instituto Nacional de Estatística. No citado estudo, era referido, ainda, que os óleos alimentares usados

resultantes das actividades industriais (cerca de 540 ton/ano) seriam na sua totalidade recolhidas e valorizadas, ao contrário dos óleos associados ao canal HORECA (cerca de 39.508 ton/ano) e ao sector doméstico (cerca de 48.288 ton/ano) onde a recolha e envio para valorização era muito reduzida (IGAOT, 2005).



Fonte: ARES P

Figura 15 – Circuito de produção, recolha e valorização de óleos alimentares usados

A Figura 15 ilustra-se o ciclo de vida dos óleos alimentares usados. Em termos globais, o circuito dos óleos alimentares usados inicia-se no produtor, que depois de ter armazenado uma determinada quantidade, variável, encaminha este tipo de resíduo através de um operador de recolha, com o qual foi ou não estabelecido um contrato para a entrega dos óleos. Na realidade, e conforme o nível de conhecimento e sensibilidade ambiental do produtor, os óleos alimentares usados nem sempre são armazenados em recipientes apropriados, nem devidamente rotulados, sendo, ainda, comum a mistura de outras matérias oleosas e gorduras. Aqueles que fazem a recolha são um interveniente primordial em todo este circuito, uma vez que são fundamentais no correcto encaminhamento deste tipo de resíduos para unidades de valorização licenciadas. Alguns operadores procedem já a um tratamento prévio destes resíduos nas suas instalações, principalmente processos de filtração, decantação, centrifugação e armazenagem. Este tipo de operações de armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos implica a obtenção de uma autorização prévia junto da entidade competente por parte destes. No que concerne aos valorizadores, estes são na sua maioria industriais associados à indústria química e de lubrificantes, empresas de saponificação e mais recentemente unidades de produção de biodiesel (Figura 16), como já foi referido anteriormente (IGAOT, 2005).



Figura 16- Representação esquemática das duas vias de transformação/valorização

A produção de biodiesel (Figura 17) é o método de valorização mais comum, uma vez que o estado-da-arte referente ao uso de OAU para este fim parece estar neste momento dominado (Zhang *et al.*, 2003; Refaat, 2009; Canakci & Sanli, 2008). Apesar das potenciais aplicações que não envolvem síntese serem bastante interessantes, perspectiva-se que consumirão apenas uma pequena parcela do total de OAU. Contudo, tem-se a consciência de que a sua utilização requer estudos mais detalhados com o intuito de definir vantagens/desvantagens e impactos ao nível do ciclo de vida dos óleos alimentares usados (Nunes, 2011).

Produção de biodiesel

O biodiesel é a denominação dada a um combustível alternativo limpo, não tóxico, ausente de compostos aromáticos e enxofre. É produzido a partir de recursos reutilizáveis e pode ser adicionado em qualquer percentagem ao gasóleo de modo a ser usado em motores diesel (IGAOT, 2005).

A utilização de OAU para a produção de biodiesel já está em prática em vários países e por isso, é uma estratégia viável de valorização dos OAU. O biodiesel é definido, de acordo com a Directiva 2003/30/CE de 8 de Maio, como éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais com qualidade para ser usado como biocombustível em motores diesel. A sua utilização está inerentemente associada à substituição de combustíveis fósseis, sem necessidade de modificação dos motores (Nunes, 2011). As matérias-primas para a produção de biodiesel são óleos provenientes de fontes naturais ou renováveis, como sejam óleos vegetais (óleo de palma, soja, babaçu, amendoim, girassol, mamona, colza, pinhão, canola, algodão, entre outros), gorduras animais (sebo de gordura animal, óleos de peixe, banha de porco, entre outros) ou residuais (OAU) (Nunes, 2011).

Em Portugal a percentagem de OAU utilizada para biodiesel é de 55,9%, sendo que essa parcela representa apenas 4,4% do biodiesel produzido actualmente em Portugal. Se em Portugal todos os OAU produzidos fossem recolhidos, 29,2% da produção de biodiesel podia ser obtida a partir de OAU (Nunes, 2011; IGAOT, 2005).

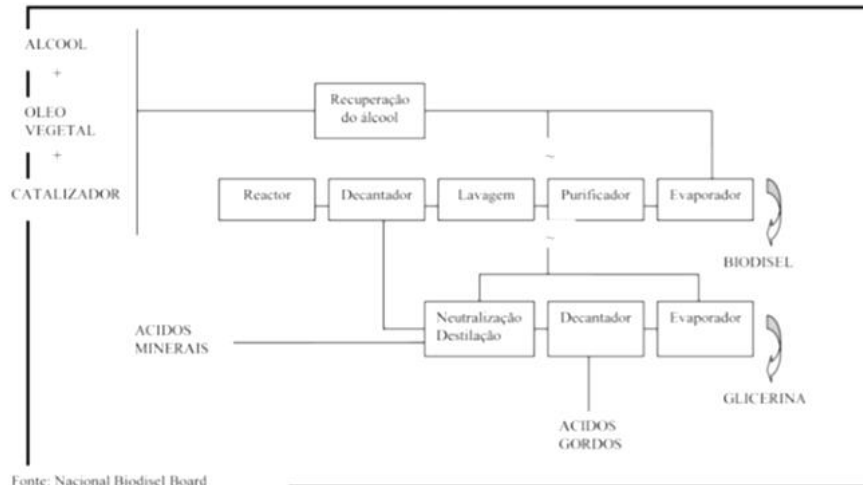


Figura 17- Processo global de produção de biodiesel (IGAOT, 2005)

O processo global de produção de biodiesel encontra-se descrito na Figura 17. De forma geral, o óleo vegetal (usado ou virgem) reage com um álcool, habitualmente metanol, na presença de um catalisador para produzir glicerina (glicerol) e alquil ésteres ou biodiesel. Nesta reacção o metanol encontra-se sempre em excesso para assistir a conversão de forma rápida e o catalisador usual é o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) que é previamente misturado com o metanol. O subproduto resultante (a glicerina) pode ser utilizado em diversas aplicações na indústria farmacêutica e cosmética. O biodiesel é a denominação dada a um combustível alternativo limpo, não tóxico, ausente de compostos aromáticos e enxofre. É produzido a partir de recursos reutilizáveis e pode ser adicionado em qualquer percentagem ao gasóleo de modo a ser usado em motores diesel (IGAOT, 2005).

Produção de sabão

A nível nacional, uma das principais indústrias a recorrer aos óleos vegetais usados é a indústria do sabão, utilizando o OAU como matéria-prima auxiliar. A reacção química da produção de sabão (Figura 18), envolve a transformação dos triacilgliceróis e dos ácidos gordos livres numa mistura de sais de ácidos carboxílicos (o sabão) e de glicerol. As reacções de saponificação dos triacilgliceróis e de saponificação dos ácidos gordos livres, são as seguintes (Nunes, 2011):

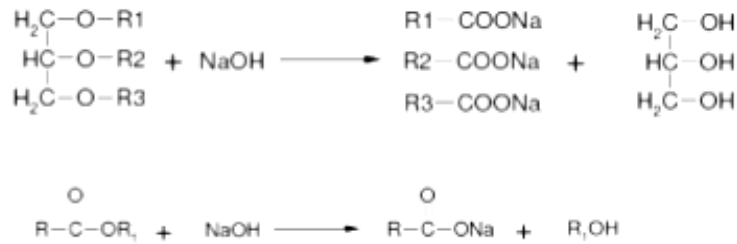


Figura 18 – Reacções de saponificação (Nunes, 2011)

Na prática industrial, a produção de sabão é efectuada em duas fases. A primeira envolve a conversão dos lípidos em ácidos gordos livres, sendo conseguida através de *hidrólise* alcalina, numa reacção à ebulição com uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Na segunda fase, de *saponificação*, adiciona-se cloreto de sódio à mistura anterior para se conseguir fazer precipitar o sabão (sais de ácidos carboxílicos) (adaptado de Rodrigues, 2006). De acordo com as estimativas a quantidade recolhida de OAU em Portugal (28600 m³/ano), 12600 m³/ano (44%) destinam-se à produção industrial de sabão (BioDieNet, 2007-2009).

Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia de resíduos possibilita o tratamento de resíduos orgânicos e a produção simultânea de energia, sendo um processo já estabelecido em Portugal. Muitos estudos têm sido efectuados nos últimos tempos para melhorar o desempenho dos digestores anaeróbios. Uma dessas possibilidades é a integração de óleos/gorduras como co-substrato na digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. Se esta via for viável à escala real, poderá trazer um aumento significativo na produção de biogás, através da valorização de um resíduo que até agora não possuía um destino adequado (Nunes, 2011; Cvengros & Cvengrosová, 2004).

Outras aplicações

Recentemente, foi mostrado que a partir de óleos residuais oriundos de processos de fritura, pode-se obter uma resina com propriedades físico-químicas similares às obtidas com óleos refinados, o que abre a possibilidade de se formular tintas de impressão (Figura 19), após o processamento desse resíduo, através de reacções de polimerização (Panizzi *et al.*, 2011; Mello *et al.*, 2013).

De um ponto de vista económico, a obtenção de tintas de impressão a partir de OGRs (óleos ou gorduras residuais), pode ser um factor decisivo para viabilizar economicamente a reciclagem destes passivos ambientais, conferindo sustentabilidade ao processo. A

polimerização de óleo residual de fritura foi facilmente realizada com o auxílio de acetato de níquel como catalisador (Montenegro *et al.*, 2013). Foi observado que a polimerização é favorecida com uma agitação vigorosa e com a remoção de moléculas leves geradas durante a reação de polimerização, o que foi garantido com o uso de um fluxo de gás inerte (azoto, N₂) (Mello *et al.*, 2013). Os polímeros obtidos mostraram-se viáveis para serem usados como veículo para formulação de tintas de impressão (Montenegro *et al.*, 2013).



Figura 19- Tintas obtidas a partir da mistura de diversos pigmentos com o veículo sintetizado a partir de óleo residual de fritura. Foto: Guilherme B. C. Martins (Montenegro *et al.*, 2013)

Em suma, os óleos e as gorduras apresentam-se actualmente como um potencial recurso para as mais diversificadas indústrias. Uma grande variedade de produtos à base de gorduras e óleos têm sido desenvolvidos para diferentes usos, permitindo a sua requalificação e valorização. Para além da utilização dos óleos vegetais na alimentação e ultimamente no biodiesel, estão ainda presentes nos mais diversificados produtos, como plásticos, produtos farmacêuticos, tintas, velas, adesivos, surfactantes, lubrificantes, entre outros.

6. Selecção dos indicadores de degradação da qualidade para óleos alimentares usados

6.1. Depreciação da qualidade dos óleos alimentares

A degradação dos óleos alimentares, por vias química, enzimática, microbiana ou por contacto, altera o seu perfil de composição, conduzindo a modificações físicas, que alteram o seu aspeto (turvação, depósitos, formação de espuma), cor (escurecimento) e viscosidade, bem como a modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos, que afectam globalmente a qualidade sensorial, nutritiva e comercial dos óleos alimentares, bem como a segurança alimentar, com a formação de compostos potencialmente tóxicos para consumo humano (Felisberto, 2011 citado por Bermejo 2014; Laranjeira *et al.*, 2014a, 2013).

6.2. Indicadores de degradação da qualidade

A avaliação do estado de degradação de óleos e gorduras, ou seja, a medida do grau de rancificação, é uma determinação importante a nível industrial. Trata-se, em primeiro lugar, de um meio de controlar e garantir a qualidade das matérias-primas adquiridas, bem como um método de controlo da qualidade dos produtos comercializados. Acresce ainda o interesse da sua aplicação ao estudo sistemático do desenvolvimento do ranço (Silva *et al.*, 1998).

A caracterização específica de OAU, é uma área de I&D que carece, ainda hoje, de inovação e investigação aplicada. Os óleos alimentares em fim de vida, usados ou não, apresentam perfis físico-químicos distintos dos óleos novos (OAN). Os processos evolutivos que conduzem à depreciação dos mesmos, pela reutilização sucessiva em fritura e pelo armazenamento prolongado ou deficiente, são conhecidos, e amplamente estudados, no âmbito da Engenharia Alimentar, Química Alimentar, Química Analítica, Nutrição e Alimentação Humanas e suas especialidades e áreas afins (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

Neste contexto, estão descritos dezenas de métodos diferentes (físicos, químicos e físico-químicos) para a avaliação da estabilidade hidrolítica e principalmente, oxidativa de óleos e gorduras. Porém, nenhum método se correlaciona de um modo perfeito com as modificações organoléticas produzidas e cada método fornece apenas informações sobre um estado particular do complexo processo degradativo dos óleos, variável em função das condições aplicadas e dos substratos lipídicos usados (Laranjeira, 2014a; Silva *et al.*, 1998). Acresce que no controlo de qualidade de óleos alimentares (OA) recorre-se amiúde a análises dispendiosas, impraticáveis em pequenos laboratórios e na indústria de restauração (Laranjeira *et al.*, 2014a,b). Considerando a degradação oxidativa dos óleos alimentares, citando Silva *et al.* (1998), uma das dificuldades para avaliar o grau de oxidação reside na escolha do momento mais adequado para efetuar essa determinação.

De um modo geral, procura-se avaliar, em condições padronizadas e selecionando um determinado parâmetro indicador, o “período de indução” da reação – que corresponde à fase de iniciação - ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação (alteração de gosto, aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo) (Figura 20). Contudo, a determinação não deve ser pontual, *i.e.*, restrita a um determinado momento, mas deve-se efetuar ao longo do tempo, de forma a ser representativa do tempo de vida do produto (Silva *et al.*, 1998).

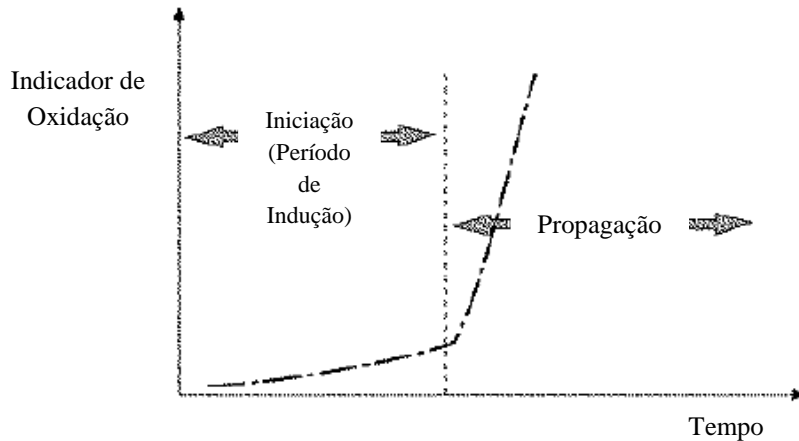


Figura 20- Determinação da estabilidade oxidativa. (Silva *et al.*, 1998)

Por outro lado, importa sublinhar que um *Indicador de Degradação da Qualidade* (IDQ) - distinto do que define um *Indicador de Qualidade* (IQ) - deve obedecer a três critérios fundamentais: **rigor**, **baixo custo** e **rapidez** de resposta. Acresce realçar, também, a **especificidade** do seu campo de aplicação (OAU's, no presente caso) e a intenção de uma dupla função:

- 1) Ser um indicador eficaz na detecção e vigilância preventiva de **atributos de defeito** (um IDQ sinaliza pela negativa, na óptica da utilização primária do óleo alimentar);
- 2) Definir, pela correlação de IDQ's, um **perfil sumário** que possa viabilizar a requalificação de OAU's e adequar o seu uso como matéria-prima em processos de valorização não alimentar (Laranjeira *et al*, 2014a; Laranjeira e Ribeiro, 2013).

Neste projecto, na fase de pré-selecção das metodologias (2012), teve-se em consideração a adequabilidade e especificidade dos parâmetros analíticos, mas também a sua exequibilidade em meios humanos e materiais. Foram escolhidas técnicas que requerem materiais e equipamentos habitualmente presentes num laboratório de química alimentar. O factor económico na selecção de possíveis IDQ's e das Melhores Práticas Laboratoriais Disponíveis (MPLD's) foi considerado. Ponderou-se que sendo o fator económico uma das premissas e a minimização dos custos um requisito, não faria sentido seleccionar técnicas onerosas, tendo presente que o objectivo é a análise preventiva de óleos usados, para monitorização e sinalização de óleos alimentares em fins de vida (adaptado de Laranjeira *et al.*, 2013).

Por outro lado, uma técnica ou parâmetro analítico, mesmo que recomendado, não constitui por si só um indicador. É preciso estabelecer com confiança, para esse parâmetro, um intervalo ou valor paramétrico (mínimo ou máximo recomendado ou admissível), que sirva de referência, ou de critério de aceitação/rejeição do óleo usado.

Acresce que para os OAU, em fim de vida e rejeitados, é difícil estabelecer a rastreabilidade, desconhecendo-se frequentemente quando, onde, como e quantas vezes foram reutilizados. Atendendo à dificuldade de rastreabilidade de OAU's, as técnicas de degradação induzida em laboratório (testes de simulação, provas de estabilidade) podem ser úteis, a fim de estabelecer, em ambiente controlado, condições de degradação equivalentes às dos óleos em contexto real de uso (fritura e exposição ao calor), mas que podem ser monitorizadas, replicadas e verificadas em condição de laboratório e cujos resultados se podem comparar, posteriormente, com OAU's de uso real (Laranjeira *et al.*, 2014a,b e 2013; Laranjeira & Ribeiro, 2013).

6.3.Provas de fritura

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 (Paul & Mittal, 1997).

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 & Mittal, 1997).

Este estudo teve como objectivo avaliar alterações na qualidade e estabilidade de óleos vegetais em frituras descontínuas e estabelecer o tempo de vida do óleo de fritura após reutilizações sucessivas, utilizando dois produtos distintos: batatas fritas aos cubos e *nuggets* de frango e *nuggets* de frango. No entanto foram testados em duas condições: fritura sem reposição de óleo novo e com reposição de óleo novo (à 15ª fritura), para que fosse possível verificar se haveria diferenças significativas nos resultados dos parâmetros estudados. Estas provas são essenciais na restauração, visto que não obstante recomendações em contrário, cada vez mais os alimentos são confeccionados através da

fritura. No entanto é necessário ter um controlo da qualidade, tanto do óleo utilizado nas frituras e do alimento como produto final. Ao longo dos testes de fritura dos dois produtos, foram recolhidas amostras, onde foram submetidas à análise de todos os parâmetros físico-químicos deste estudo. A utilização sucessiva de óleo alimentar tem de ser controlada, pois ao fim de algumas frituras, este inicia o processo de degradação e prejudica gravemente a saúde humana.

É fundamental que no sector alimentar exista a consciência sobre o modo como se deve utilizar e reutilizar o óleo alimentar, pois o incumprimento de boas práticas poderá por em risco a saúde pública.

6.4.Provas de estabilidade

É importante estabelecer a distinção entre os testes para determinação da estabilidade (oxidativa, hidrolítica) nas condições normais de armazenamento ou de distribuição (testes de estabilidade em tempo real), e a avaliação da resistência à oxidação/hidrólise efetuada por testes preditivos, forçados, os quais promovem um envelhecimento acelerado (testes de estabilidade acelerados) (Figura 21) (adaptado de Silva *et al.*, 1998).

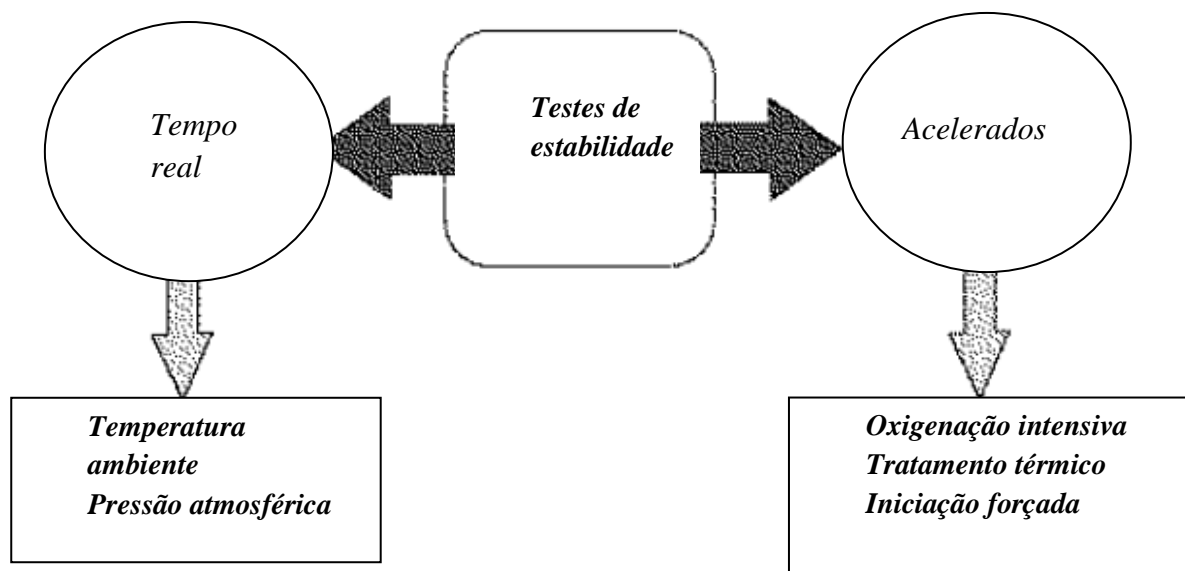


Figura 21- Testes de estabilidade oxidativa (Silva *et al.*, 1998)

Os testes acelerados, recorrendo a condições padronizadas de oxidação acelerada (oxigenação intensiva, tratamento térmico e/ou catálise metálica), permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa de um material lipídico (ou a eficácia “teórica” de um antioxidante, isolado ou em associação). Uma vez que os fenómenos naturais de

oxidação são processos lentos, desenrolando-se frequentemente ao longo de vários meses, os testes de estabilidade em tempo real tornam-se por vezes incompatíveis com o controle de qualidade a nível industrial. Deste modo, os testes de estabilidade acelerados assumem particular importância na rotina analítica (Silva *et al.*, 1998).

Neste estudo, pretendeu-se simular em laboratório, condições de degradação de óleos alimentares novos (OAN), por exposição ao calor. O objectivo foi o de estabelecer correlações com estados e mecanismos de degradação dos óleos usados em contexto real (fritura industrial). Para a simulação realizam-se provas de estufa, em condições controladas de temperatura (39°C) e tempo de exposição ao calor. Admitiu-se que uma semana em estufa equivale a dois meses de exposição ao ar ambiente, em condições naturais. Periodicamente realizam-se análises físico-químicas. A evolução do perfil físico-químico dos óleos, define o termo da exposição ao calor, igual ou superior a um tempo de 18 meses-equivalente (Laranjeira *et al.*, 2013).

IV-MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo (2014 e 2015), realizaram-se ensaios de fritura (com batata em cubos, OFB e *nuggets*, OFN), com recolhas às 0, 2, 5, 10, 15, 20 e 25 frituras, com e sem reposição de óleo, bem como um novo ensaio de estabilidade ao calor, com recolhas às 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 semanas em estufa e respectivas análises físico-químicas e microbiológicas (adaptado de Laranjeira *et al.*, 2016).

1. Materiais

1.1. Amostras

1.1.1. Óleo alimentar

A amostra original de óleo vegetal refinado foi cedida pelo Grupo *Os Mosqueteiros*, base de Alcanena, Portugal. Para efeitos do presente estudo, o parceiro disponibilizou uma amostra global de óleo novo de marca própria, constituída por doze garrafas de um litro de capacidade, nas suas embalagens originais seladas, todas do mesmo lote (marca: *Bouton d'Or*, lote: L4059311 Validade: 5-11-2015), comercializadas para fritura (Figura 22).



Figura 22 – Óleo novo em embalagens originais do Grupo *Os Mosqueteiros*

O procedimento de colheita de amostras para análise, foi adaptado do implementado nos primeiros anos do projecto (2012-2014), como procedimento interno. Na amostra original, foi realizada a homogeneização do conteúdo cada embalagem fechada, por agitação, seguindo-se a recolha de tomas com auxílio de pipeta, de modo a facilitar a colheita de uma amostra representativa de toda a profundidade da embalagem sujeita a amostragem, evitando-se apenas o eventual sedimento no fundo e espuma superficial (Bermejo, 2014). Na colheita de amostras ao longo dos ensaios de fritura e na prova de estabilidade ao calor, uniformizou-se o número de réplicas em condições de repetibilidade

analítica: 5 replicados para os ensaios de cor e análise microbiológica e 3 replicados para os restantes ensaios físico-químicos (Laranjeira *et al.*, 2016).

1.1.2. Géneros alimentícios submetidos a fritura

Seguidamente no Quadro 4, apresentam-se os alimentos que foram submetidos a fritura, assim como as suas condições de conservação.

Quadro 4 - Características específicas da conservação dos alimentos testados

Alimento	Condições de conservação	
	Frigorífico	Congelador
Batatas em cubo (marca: Continente 1kg a embalagem)	1 dia	Sem estrelas: 3 dias (*): 1 semana (**): 1 mês (***) ou (****): conservar a (-18°C) até o prazo de validade indicado na embalagem
Nuggets de frango (marca: €.C.O- E'Leclerc 500g a embalagem)	1 dia	(-6°C): 3 dias (-18°C): conservar até o prazo de validade indicado na embalagem

1.2.Reagentes

Na análise físico-química e microbiológica dos óleos, foram unicamente utilizados reagentes de grau analítico (*p.a.*) (Quadro 5). As soluções utilizadas foram preparadas à medida que foram sendo necessárias e armazenadas à temperatura ambiente (cerca de 20°C). A água utilizada foi de qualidade laboratorial (Mili-Q).

Quadro 5- Levantamento de reagentes necessários para parâmetros físico-químico e microbiológico

Parâmetro Analítico	Reagentes	Marca dos reagentes
Acidez total	Éter dietílico Álcool etílico absoluto Ampola de Titrisol de Hidróxido de Sódio 0,1 N	Scharlau Merck Fisher Chemical
Índice de Peróxidos	Ácido Acético Glacial Clorofórmio Ampola de Tiosulfato de sódio 0,1 N Cozimento de Amido/5g de Amido Iodeto de Potássio Solução Ácido Acético	Scharlau Scharlau Fisher Chemical Scharlau Fisher Chemical Scharlau
Índice de Iodo	Iodeto de Potássio Tiosulfato de Sódio Cozimento de Amido n-Hexano Ácido Acético Glacial Reagente de Wijs	Fisher Chemical Panreac 131721 Scharlau Fisher Scientific Scharlau Scharlau
Controlo Microbiológico	Água peptonada desidratada Cloreto de Sódio Tween 80 Peptona Extrato de Levedura Tributirato de Glicerol	Merck

2. Métodos e procedimentos

➤ Plano de Ensaios

Neste projecto, foram analisados os parâmetros físico-químicos, que, no âmbito do normativo aplicável para óleos alimentares (e produtos afins, ricos em matéria gorda) e após triagem realizada nos estudos anteriores (2012-2014), se consideraram indicadores promissores: Acidez Total (AT), Índice de Iodo (IndI), Índice Peróxidos (IP), Cor CIELab e Absorvência no UV (AbsUV). Foi ainda realizada a monitorização por análise microbiológica e por teste a Compostos Polares Totais (CPT). Para a realização das análises, dividiram-se as amostras de acordo com os critérios de amostragem, plano de ensaios e delineamento experimental, tendo em conta o tipo de ensaios a realizar:

1-Três recolhas de 200 mL de óleo novo, de três garrafas diferentes do mesmo lote (G1, G2 e G3), considerando dois ensaios de fritura e um ensaio de estabilidade ao calor (prova de estufa);

2-Sete recolhas, faseadas, de 120 mL cada, em óleo submetido a fritura, num total de vinte e cinco frituras, em condições de reposição à décima fritura e sem reposição de óleo (R0, R2 R5, R10, R15, R20, R25) (produtos testados em fritura: batata em cubos e *nuggets*);

3-Oito recolhas, faseadas, de 120 mL, em óleo submetido a prova de estufa, a 39°C, durante 14 semanas (S0, S2,S4,S6,S8,S10,S12,S14).

Uma vez colhidas as tomas, as amostras restantes foram mantidas fechadas, nas embalagens de origem, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, até nova utilização.

2.1. Técnicas de degradação induzida em laboratório

Pretendeu-se simular as condições de degradação de óleos alimentares novos (OAN) por exposição ao calor e por utilização sucessiva dos óleos em operação de fritura (com e sem reposição de óleo) em dois produtos alimentares: batatas em cubos e *nuggets* de frango (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

2.1.1. Ensaio de estabilidade ao calor (prova de estufa)

Para a simulação da degradação ao calor, foram colocadas em estufa com circulação forçada de ar (*Memmert*, Modelo 40050 IP20, *Schwabach, Germany*), à temperatura constante de 39°C, três réplicas, em garrafa original do mesmo lote, de óleo OAN de marca própria Os Mosqueteiros. O teste foi realizado experimentalmente no laboratório de Química da ESAS. No plano de ensaios, consideraram-se os seguintes pressupostos:

- Tratando-se de um teste acelerado, admitiu-se que cada semana de exposição ao calor equivale a dois meses de exposição ao ar ambiente, nas condições naturais.
- Realizam-se análises faseadas, fazendo colheita de tomas idênticas (cerca de 40 mL de cada garrafa, perfazendo um total de 120 mL para cada recolha) de cada uma das réplicas expostas na estufa.
- Considerando que o prazo de validade (tempo de vida de prateleira) de um OAN é de 18 meses e atendendo à “regra dos 2/3”, definiu-se o tempo de ensaio (prova de estufa), prolongando-o por 14 semanas (*i.e.*, 28 meses-equivalente).
- Foram realizadas, no total, oito recolhas, com uma periodicidade quinzenal, num período correspondente a catorze semanas de exposição ao calor da estufa (às 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 semanas).

2.1.2. Ensaio de fritura

Pretendeu-se simular as condições de degradação de óleos alimentares novos (OAN), por utilização e reutilização dos óleos em operações de fritura industrial/caseira. Foram testados dois produtos com composição e resíduos de fritura distintos: batata em cubos e nuggets de frango; os óleos foram submetidos a sucessivas reutilizações, com e sem reposição de óleo novo; a evolução do perfil físico-químico dos óleos, define o termo da sua reutilização (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

A análise físico-química aos óleos foi prolongada até à vigésima quinta fritura, tendo sido definida uma frequência de análise entre reutilizações do óleo: às 0, 2, 5, 10, 15, 20 e 25 frituras. As amostras de óleo (120 mL) foram retiradas antes de qualquer fritura (amostra padrão, 0 frituras) e após o arrefecimento do óleo (num mínimo de 20 minutos) após cada fritura, sendo conservadas em local escuro, à temperatura ambiente, até à realização das análises (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

As operações de fritura foram realizadas em oficina de cozinha, do Edifício das Hortofrutícolas da ESAS. Nos ensaios, foram utilizadas amostras de batata aos cubos

congelada e *nuggets* de frango, previamente pesadas ($150 \pm 0,01$) g, fritas por imersão num volume de 1,5 L de óleo à temperatura de 180°C, por 4 a 6 minutos. Foi utilizada uma fritadeira eléctrica doméstica de 1,5 L de capacidade máxima, de marca Moulinex. O óleo foi submetido a sucessivas reutilizações, tendo sido programadas duas variantes de ensaio: com reposição de óleo novo na 15ª fritura e sem reposição de óleo novo.

O Quadro 6 sumariza algumas das condições de ensaio, indicando tempos totais calculados, quer em aquecimento quer em fritura, considerando que em cada ciclo de fritura (*i.e.* para cada amostra de batata ou *nuggets* processada), o tempo de aquecimento do óleo foi de 3 a 4 minutos e o tempo de fritura, de 4 a 6 minutos.

Quadro 6 – Condições de ensaio nos testes de fritura (tempo de exposição do óleo ao calor)

Operação de fritura	Tempo total de aquecimento	Tempo total de fritura	Tempo total da operação
Fritura de batatas em cubos com reposição de óleo novo à 15ª fritura	171 minutos (2 horas e 51 m inutos)	136 minutos (2 horas e 16 minutos)	307 minutos (5 horas e 7 minutos)
Fritura de batatas em cubos sem reposição de óleo novo	75 minutos (1 hora e 15 minutos)	129 minutos (2 horas e 9 minutos)	204 minutos (3 horas e 24 minutos)
Fritura de nuggets de frango com reposição de óleo novo à 15ª fritura	83 minutos (1 hora e 23 minutos)	92 minutos (1 hora e 32 minutos)	175 minutos (2 horas e 55 minutos)
Fritura de nuggets de frango sem reposição de óleo novo	65 minutos (1 hora e 5 minutos)	78 minutos (1 hora e 18 minutos)	143 minutos (2 horas e 23 minutos)

2.2. Controlo analítico físico-químico

2.2.1. Acidez total (AT)

Fundamento teórico

A acidez total (titulada) é um indicador de qualidade dos óleos alimentares, já que valores de acidez total elevados podem indiciar uma alteração destes produtos, pela formação de ácidos orgânicos de cadeia curta e seus aldeídos e cetonas, por acção enzimática e bacteriana, bem como alterações químicas de hidrólise ou oxidação dos acilgliceróis, conducentes à rancificação (Laranjeira & Ribeiro, 2011). A determinação da acidez visa quantificar os ácidos gordos livres presentes nos óleos, sendo um parâmetro indicador da degradação hidrolítica. A técnica realiza-se por volumetria de ácido-base directa, segundo o Procedimento Interno ESAS validado e adaptado (Bermejo, 2014) a partir da Norma Portuguesa NP 903/1987. O princípio baseia-se na dissolução prévia da amostra em mistura dissolvente (álcool etílico/éter dietílico), seguida de titulação dos

ácidos gordos livres com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) padronizada, na presença do indicador de neutrimetria, fenolftaleína. A acidez total expressa-se em ácido oleico, como uma percentagem mássica (% m/m) (Laranjeira *et al.*, 2014a, 2013).

Materiais:

- Balança analítica de precisão sensível a 0,0001 g (*Sartorius* modelo BI210s)
- Agitador magnético (*Agimatic*)
- Balão *Erlenmeyer* de 250 cm³
- Bureta de precisão graduada de 25 cm³
- Pipetas volumétricas de 100 cm³
- Material corrente de laboratório
- Éter dietílico, *p.a.*
- Álcool etílico absoluto, *p.a.*
- Solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH 0,01N*
- Solução alcoólica de fenolftaleína a 2% (m/v)
- Mistura dissolvente (álcool e éter dietílico 1:1 v/v)
- Óleo alimentar (*Bouton d'Or*)**
- Água de qualidade laboratorial (Milli-Q)

*Alteração à Norma **NP 903 (1987)**. Procedimento interno ESAS (Bermejo, 2014).

** Amostras originais e submetidas a ensaios de fritura e prova de estufa

Procedimento:

- 1- Pesar, com rigor, cerca de 5±0,0001g de amostra, para um balão de *Erlenmeyer*;
- 2- Adicionar 100cm³ de mistura dissolvente (álcool e éter dietílico, 1:1 v/v);
- 3- Agitar em agitador magnético;
- 4- Adicionar cinco gotas de solução alcoólica de fenolftaleína;
- 5- Titular com a solução padrão de hidróxido de sódio 0,01N até à viragem do indicador, para cor rosada persistente (30s).
- 6- Registrar o volume de titulante gasto para cada balão

Cálculo:

A *Acidez Total*, expressa em percentagem mássica de ácido oleico, é determinada pela seguinte fórmula:

$$Acidez\ Total = \frac{2,82\ V}{10\ m}$$

sendo:

m – massa, expressa em gramas, da toma da amostra

V - Volume gasto, expresso em cm^3 , de solução titulante

2.2.2.Índice de peróxidos (IP)

Fundamento teórico

Um óleo contém ácidos gordos polinsaturados, podendo a sua oxidação ocorrer ao nível das duplas e triplas ligações com a incorporação de oxigénio, que conduz à formação de hidroperóxidos, quimicamente muito instáveis. Estes decompõem-se, posteriormente, em cadeia, por mecanismo radicalar, noutros produtos finais que têm normalmente um odor desagradável. Ainda que estes odores não sejam repugnantes, são um indicador claro de rancificação do óleo. A degradação dos óleos por rancificação oxidativa, faz variar o Índice de Peróxidos ao longo do tempo de vida de prateleira ou de reutilização do óleo. O comportamento é aproximadamente gaussiano (Laranjeira & Ribeiro, 2011; White, 2000). O IP é um parâmetro indicador da degradação oxidativa (Laranjeira *et al.*, 2013; Lehninger *et al.*, 2008).

Entende-se por Índice de Peróxidos (IP) a quantidade de oxigénio activo, expresso em miliequivalentes, contida em 1 kg de gordura ou óleo. A determinação é feita por volumetria redox indirecta, pela **Norma Portuguesa NP 904/1987** (Laranjeira & Ribeiro, 2011). As amostras são dissolvidas em ácido acético glacial e clorofórmio com uma solução saturada de iodeto de potássio. O radical peróxido oxida o iodeto a iodo (I_2). Segue-se a titulação do iodo livre com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio na presença do indicador cozimento de amido (Laranjeira & Ribeiro, 2011).

Materiais:

- Erlenmeyers rolhados de 500 cm^3
- Bureta de precisão graduada de 25 cm^3
- Pipeta graduada de 2 cm^3
- Pipetas volumétricas de 1, 10 e 15 cm^3
- Proveta de 100 cm^3
- Goblé de 600 cm^3
- Balança analítica de precisão sensível a $0,0001\text{g}$ (*Sartorius* modelo BI210s)
- Material corrente do laboratório

- Óleo alimentar (*Bouton d'Or*) e respectivas amostras submetidas a ensaio
- Clorofórmio, *p.a.*
- Ácido acético glacial, *p.a.*
- Tiosulfato de sódio 0,01N (titulante)
- Água de qualidade laboratorial (Milli-Q)
- Solução saturada de iodeto de potássio
- Cozimento de amido 10g/L

Procedimento

- 1-Pesar, com rigor, cerca de $2 \pm 0,001$ g de amostra, para um balão de *Erlenmeyer* rolhado;
- 2-Adicionar 10 cm³ de clorofórmio;
- 3-Dissolver a gordura, sob agitação;
- 4-Adicionar 15 cm³ de ácido acético glacial e em seguida 1 cm³ de iodeto de potássio;
- 5-Tapar e agitar durante 1 minuto;
- 6-Deixar repousar no escuro a uma temperatura entre 15°C e 20°C durante exactamente 5 minutos;
- 7-Adicionar 75 cm³ de água destilada;
- 8-Titular com solução de tiosulfato de sódio 0,01N usando 2 cm³ de solução de amido como indicador, até a cor virar amarelo palha/esbranquiçado.

Cálculo:

O *Índice de Peróxidos*, expresso em miliequivalentes oxigénio activo por kilograma de óleo, é determinado pela seguinte fórmula:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{V \times N \times 1000}{m}$$

V- Volume, em cm³, gasto na titulação da amostra corrigida pelo branco

N- Normalidade exacta da solução de tiosulfato de sódio

m – massa, expressa em gramas, da toma de amostra

2.2.3. Índice de iodo (IndI)

Fundamento teórico:

Os óleos contêm triacilgliceróis constituídos por ácidos gordos saturados e insaturados e muitas das propriedades dependem do grau de insaturação, que pode ser medido pelo Índice de Iodo (IndI). Este baseia-se numa reacção química de halogenação. O grau de insaturação do óleo decresce com a oxidação, diminuindo continuamente o IndI ao longo do tempo de vida e utilização sucessiva. Menos específico que o IP, o IndI é também um indicador de degradação oxidativa (Ricardo & Teixeira, 1983). A técnica realiza-se através de volumetria redox indirecta, pelo Procedimento Interno ESAS validado e adaptado da **Norma Portuguesa NP 941/1985**. O óleo, após dissolução num solvente apropriado sofre halogenação com um excesso de monocloreto de iodo, ao abrigo da luz. O iodo consumido é determinado por titulação do iodo libertado (após adição de iodeto de potássio) com uma solução de tiosulfato de sódio. A determinação é feita em triplicado (Bermejo, 2014).

Materiais:

- Erlenmeyers rolhados 500 cm³
- Bureta de precisão graduada de 25 cm³
- Pipetas volumétricas e graduadas de 2, 20 e 25 cm³
- Balões volumétricos
- Balança analítica de precisão sensível a 0,0001 g (*Sartouris* modelo BI210s)
- Agitador de frascos (*Precision Scientific 66722 Shaking Bath*)
- Material corrente de laboratório
- Óleo alimentar (*Bouton d'Or*) e respectivas amostras submetidas a ensaio
- Reagente de *Wijs*
- Água de qualidade laboratorial (Milli-Q)
- Solução de Tiosulfato de sódio 0,1N padronizado (titulante)
- Mistura dissolvente (n-hexano e Ácido acético, 1:1 v/v)*
- Solução de Iodeto de potássio 100g/L
- Cozimento de amido 10 g/L

*Alteração à Norma **NP 941 (1985)**. Procedimento interno ESAS (Bermejo,2014).

Procedimento

- 1-Pesar, com rigor, cerca de $1,5 \pm 0,001$ g de amostra para um *Erlenmeyer* rolhado de 500 cm^3 ;
- 2-Adicionar 20 cm^3 de mistura dissolvente, 10 cm^3 n-hexano e 10 cm^3 ácido acético; (adicionar os solventes sobre a amostra, separadamente);
- 3-Adicionar 25 cm^3 de solução de *Wijs*;
- 4-Deixar repousar durante duas horas, no escuro, em agitação constante*;
- 5-Adicionar 20 cm^3 de solução de iodeto de potássio 100 g/L ;
- 6-Adicionar 150 cm^3 de água;
- 7-Adicionar 2 cm^3 de solução de amido 10 g/L ;
- 8-Titular imediatamente com solução de tiosulfato de sódio padronizado até viragem da cor a amarelo pálido;
- 9-Parar de titular, quando a tonalidade azul/roxo desaparecer;
- 10- Executar um ensaio em branco, de um modo similar.

Cálculo:

O *Índice de Iodo*, expresso em centigramas por grama de óleo, é determinado pela seguinte fórmula:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,65 c (V1 - V2)}{m}$$

c – representa a concentração exacta, expressa em moles por litro, de solução titulada de tiosulfato.

V1 – representa o volume, expresso em cm^3 , da solução titulada de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco.

V2- representa o volume, expresso em cm^3 , da solução titulada de tiosulfato de sódio gasto na determinação.

m – representa a massa, expressa em gramas, da toma.

*Alteração à Norma **NP 941 (1985)**. Procedimento interno ESAS (Bermejo, 2014)

2.2.4. Cor CIELab

Fundamento teórico:

A aparência de um produto é a primeira impressão sensorial apercebida pelos consumidores. Se a aparência não for ao encontro das expectativas do consumidor, o produto é rejeitado. O sistema de cor CIELab (Figura 23), tem como base a teoria de que a

cor é definida pela combinação de três cores primárias (azul, verde e vermelho); foi criado a partir de testes feitos para determinar a sensibilidade média de observadores reais, a partir dos quais foram definidas curvas de sensibilidade para cada uma das cores primárias. Aos valores de X (vermelho), Y (verde) e Z (azul) foi dado o nome de “valores triestímulos”. Para tornar a resposta mais fácil de interpretar, estes valores são usualmente convertidos para o denominado sistema CIELab (Figura 22) onde a cor se define e quantifica através de três coordenadas ortogonais (L^* , a^* , b^*) e duas coordenadas cilíndricas (C^* e H°), sendo este o sistema atualmente aceite a nível mundial. Os colorímetros são equipamentos que permitem a medição destas coordenadas com rapidez e exatidão, a partir das quais se pode detetar as diferenças de cor (adaptado de Lima, 2007). O sistema CIELab define o espaço com três coordenadas retangulares (L^* , a^* , b^*) (ver **Anexo II**) onde:

- L^* - mede a variação da luminosidade entre o negro (0) e o branco (100);
- a^* - é uma coordenada da cromaticidade, que representa a quantidade de *croma* ou cor em plano cromático e define a cor vermelha para valores positivos e a cor verde para valores negativos;
- b^* - é uma coordenada da cromaticidade, que representa a quantidade de *croma* ou cor em plano cromático e define a cor amarela para valores positivos e a cor azul para valores negativos;
- C^* - corresponde à pureza, saturação, *croma* ou qualidade de cor. Quanto mais forte e brilhante é a cor, mais afastado está da origem das coordenadas;
- H° - corresponde à tonalidade, sendo representada por um ângulo entre 0° e 360° . Os ângulos entre 0° e 90° representam os tons de vermelho, laranja e amarelo; os de 90° a 180° correspondem aos amarelos, amarelos-verde e verdes; os de 180° a 270° são os verdes, *cyans* (azul-verde) e azuis; por fim, de 270° a 360° estão representados os tons de azul, magenta e novamente os vermelhos.

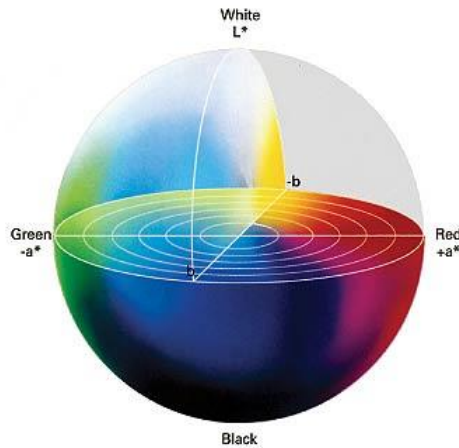


Figura 23- Representação da esfera da cor CIE L*a*b* (Lima, 2011).

Procedimento:

A medição da cor foi realizada com um colorímetro de reflectância KONICA MINOLTA modelo CR-400, controlado pelo programa *SpectraMagic NX*, uma vez definidas as condições de ensaio: 1) temperatura - ambiente; 2) iluminante - D65; 3) ângulo de incidência - 2° (Lima, 2007).

O colorímetro de reflectância apenas permite fazer leituras em amostras líquidas límpidas (cor verdadeira). A fim de determinar a cor verdadeira, foram feitas leituras em replicados de amostras obtidas por centrifugação prévia das amostras tal e qual. Realizaram-se leituras em cinco replicados dos OAN's e OAU's usados em fritura, bem como em idêntico número de replicados do óleo novo, centrifugado, submetido a provas de estabilidade ao calor. As amostras límpidas foram preparadas do seguinte modo:

- Para 10 tubos de centrífuga pipetar 10 cm³ do mesmo óleo e confirmar peso para assegurar que as massas não são significativamente diferentes;
- Centrifugar durante 30 minutos a 3000 r.p.m;
- Pipetar 5 cm³ directamente de cada tubo de centrífuga para o copo de leitura do colorímetro;
- Efetuar leitura.

2.2.5. Absorvência no ultravioleta (AbsUV)

Fundamento teórico:

É um parâmetro valioso para a detecção de ácidos gordos com ligações duplas conjugadas, que traduzem a oxidação térmica do óleo. Alterações no espectro de absorvência no UV e na densidade de transmissão, são índices de alteração do óleo. A absorção por dienos conjugados dá-se a 230-235 nm e a de trienos conjugados e/ou produtos secundários de oxidação, a 260, 270 e 280 nm (Laranjeira *et al.*, 2013; Wan, 2000). A AbsUV exprime-se no coeficiente de absorção, ϵ , de 1 g por 100 cm³ em 1 cm, correspondente à concentração de 1g de óleo em 100 cm³ da solução, no percurso óptico de 1 cm. É determinada usando um espectrofotómetro molecular de UV-Visível de feixe duplo (*HITACHI*-Modelo U 2001, Tóquio, Japão). As leituras de absorvência das amostras de óleo são dissolvidas em iso-octano a 1% (m/v), a 232 nm e entre o intervalo de 268 a 272 nm em células de quartzo com 1 cm de espessura, usando iso-octano como padrão (Bermejo, 2014).

Neste projecto, a fim de minimizar o erro fotométrico (instrumental) e proceder à validação da técnica quanto à **Precisão Intermédia**, foram feitas leituras em escala absoluta de absorvências no intervalo de 0,2 a 2, recorrendo a quatro diluições diferentes: 1/25, 1/10, 1/5 e directamente da solução-mãe. As determinações foram realizadas em triplicado (Procedimento interno ESAS, adaptado da **Norma Portuguesa NP 970/1986**), tendo em conta especificidades de calibração do aparelho para medições em escala absoluta (ver **Anexo I**).

Materiais:

- Espectrofotómetro aferido (marca *HITACHI*, modelo U- 2001)
- Balança de precisão sensível a 0,0001 g (*Sartorius* modelo BI210s)
- Cápsula ou copo de vidro para a pesagem das tomas
- Pipetas de 50 mL
- Micropipetas de 400 µL
- Balões volumétricos de 25 e de 10 cm³ de capacidade
- Tinas de quartzo transparente, com 1 cm de espessura
- Material corrente de laboratório
- Óleo alimentar (*Bouton d'Or*) e respectivas amostras submetidas a ensaio

- Iso-octano (2,2,4 trimetilpentano) para espectrofotometria, com transmitâncias mínimas (T%) relativas a água destilada, em 1 cm de percurso óptico:
 - a 230 nm – 85%
 - a 270 nm – 100%
- Dicromato de potássio, p.a.
- Tetracloreto de carbono, p.a.
- Hidróxido de potássio 0,05 N

Procedimento:

Aferição do espectrofotómetro e correcção do percurso óptico da célula

Segundo a **Norma Portuguesa NP-970 de 1986**, considera-se que o espectrofotómetro está aferido quando, a uma temperatura da ordem dos 20 °C e utilizando células de quartzo com garantia de conferirem espessura de 1,000 cm \pm 0,002 cm ao líquido nela contido, se determina a absorvência de 0,200 \pm 0,005, a 275 nm, utilizando uma solução de 0,05N de hidróxido de potássio como padrão. No procedimento interno*, coloca-se a solução de hidróxido de potássio 0,05N nas células testemunha e de leitura e procede-se à calibração do aparelho, dando a instrução de auto-zero (0 Abs); em seguida, coloca-se na célula de leitura a solução de dicromato de potássio e realizam-se leituras, a 275 nm, em cinco replicados. O procedimento é repetido. A correcção do percurso óptico determina-se aplicando a lei de *Lambert-Beer* (ver **Anexo I**).

*Procedimento Interno ESAS (Bermejo,2014)

Determinação das Absorvências das Amostras:

- 1- Pesar 0,25 \pm 0,001g de amostra de óleo, previamente centrifugada (30 minutos a 3000 r.p.m., como descrito em 2.2.4.);
- 2- Transferir para um balão volumétrico de 25 cm³ e dissolver em solvente iso-octano;
- 3- Perfazer o volume ao traço com o mesmo solvente;
- 4- Agitar para homogeneizar a amostra;
- 5- Preparar uma diluição 1:25 da solução anterior, pipetando com micropipeta, 400 μ L de solução mãe, para um balão volumétrico de 10 cm³*;
- 6- Na célula testemunha, utiliza-se iso-octano como padrão;
- 7- Encher uma tina de quartzo com a amostra diluída;

- 8- Determinar o máximo de absorvência na gama de comprimentos de onda de 268 a 272 nm;
- 9- Efectuar as leituras de absorvência a 232 nm, bem como ao comprimento de onda correspondente à absorvência máxima, na gama de 268 a 272 nm e aos dois comprimentos de onda, respetivamente inferior e superior a 4 nm do correspondente máximo;
- 10- Repetir os procedimentos 5 a 9, preparando outras soluções diluídas, com grau de diluição de (1:5 e 1:10), pipetando respectivamente 2 mL e 1 mL, a partir da amostra mãe, para o balão volumétrico de 10 cm³*;
- 11- Calcular a absorvência corrigida das amostras, tendo em conta o grau de diluição e a correção de calibração (correção do percurso óptico, ver **Anexo I**).

*Procedimento Interno ESAS (Bermejo, 2014)

3. Compostos polares totais – FRITEST®

Fundamento teórico

A determinação de compostos polares é amplamente reconhecida na monitorização do grau de degradação dos óleos de fritura. Segundo o método padrão, a avaliação dos compostos polares é realizada por cromatografia, onde o valor obtido corresponde aproximadamente à alteração total de compostos formados durante o processo de fritura. Trata-se de um método objectivo, fiável, 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 (Dobarganes & Márquez-Ruíz, 1998).

A **Portaria n.º 1135/95**, de 15 de Setembro, determina que o limite máximo admissível para o teor de Compostos Polares Totais (**CPT**) em alimentos preparados em óleos é de 25%. No entanto, têm sido desenvolvidos testes rápidos de avaliação da qualidade do óleo de fritura, t pela determinação de **CPT**, tais como o **FRITEST®**, o **VERY-FRY®** e o **OLEO TEST®** (Figura 24). 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 & Márquez-Ruíz, 2000; 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 & Márquez-Ruíz, 2000).

Estes testes permitem, em poucos minutos e de uma forma extremamente simples, avaliar os óleos alimentares, em termos da presença e teor de CPT, extremamente nocivos para a saúde humana (Castro *et al.*, 2004). A fiabilidade dos testes é comprovada continuamente através de laboratórios independentes; estes testes também 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 o seu uso como prova legal (Castro *et al.*, 2004).

Pelo facto do método cromatográfico se tratar de uma técnica morosa e dispendiosa, optou-se pela utilização de testes rápidos vulgarmente aplicados no controlo dos óleos de fritura na restauração. Neste estudo optou-se pelo teste rápido FRITEST®.

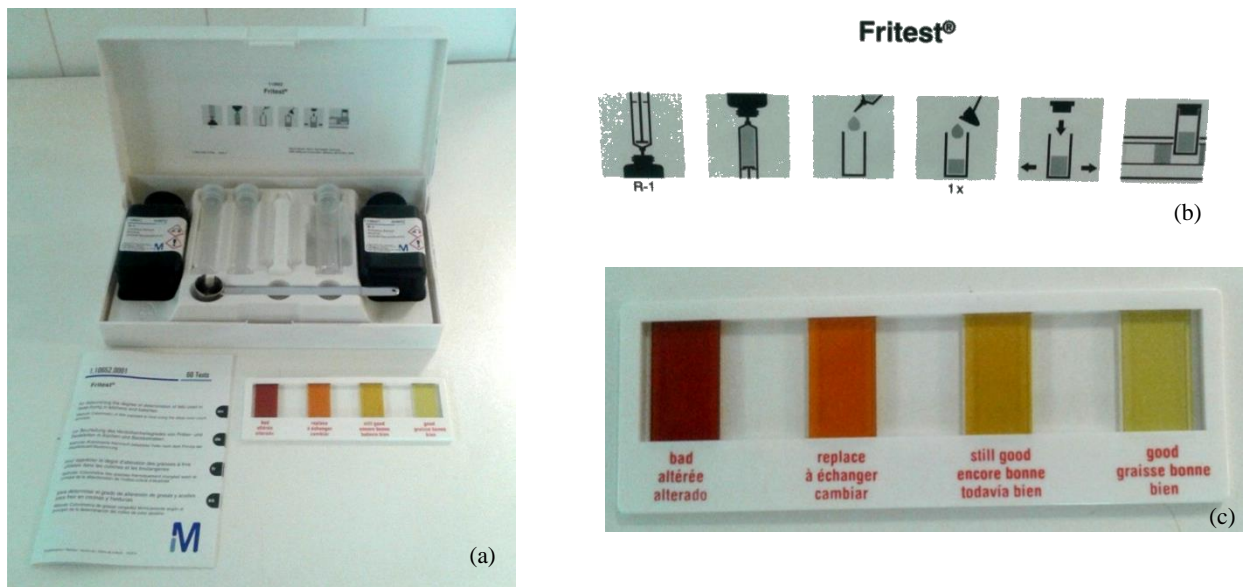


Figura 24- Kit teste rápido FRITEST®- (a):Kit completo do teste FRITEST®; (b):Instruções do Kit; (c):Tabela de cores e seus significados

4. Controlo microbiológico

Fundamento teórico

Os alimentos constituídos por óleos e gorduras, representam grande parte da energia ingerida pelos consumidores de todo o mundo. O conselho nutricional seria limitar a quantidade ingerida de gorduras na dieta, em particular as gorduras saturadas (Microorganisms in Foods, 2005).

As gorduras e os óleos podem ser atacados por vários microrganismos que terão a função de colapsar a sua estrutura se as condições de crescimento forem favoráveis, por

exemplo: temperatura, humidade e a disponibilidade de nutrientes de pouco peso molecular. Ao mesmo tempo, estas condições podem proteger microrganismos para que possam sobreviver por mais tempo (Troller & Christian, 1978; Hersom & Hulland, 1980). Isto poderia representar um perigo em particular caso os organismos fossem patogénicos (Microorganisms in Foods, 2005).

A categoria de alimentos com base em óleos ou gorduras são caracterizados por terem níveis de água extremamente baixos na sua constituição (ex, óleo de manteiga, substitutos de manteiga de cacau e óleos de cozinha), *i. e.* a sua a_w (actividade da água) é reduzida, o que geralmente limita o crescimento microbiano (Microorganisms in Foods, 2005).

Na realização dos ensaios microbiológicos foram utilizadas amostras de óleos submetidos a diferentes situações, com o intuito de perceber qual a altura em que os óleos apresentavam maior ou menor contaminação microbiológica. Para isso dividiram-se os óleos em diferentes grupos, face ao seu estado. Com base em resultados anteriormente obtidos no projecto (2012-2014), limitou-se o presente estudo a amostras submetidas a condições mais severas de fritura (15^a, 20^a e 25^a reutilizações).

O isolamento de um determinado microrganismo em cultura pura a partir de uma amostra de óleo alimentar envolve, em geral, o uso de meios de cultura sólidos e o recurso a técnicas de isolamento de colónias, como seja o método de espalhamento à superfície em placa de *Petri*. A degradação de óleos alimentares, em termos microbiológicos, pode ser verificada a partir da determinação quantitativa de microrganismos lipolíticos, fungos lipolíticos e fungos xerófilo (adaptado de Bermejo, 2014).

- Na **contagem de microrganismos lipolíticos** foi utilizado o meio de cultura segundo Bourgeois e Leveau (1991): *Tributyryne Agar* (LIPO), meio lipídico que estimula o crescimento de microrganismos lipolíticos. O meio foi incubado a 30°C durante 48 horas.
- A **contagem de fungos lipolíticos** foi realizada de maneira semelhante à contagem de microrganismos lipolíticos, com a seguinte alteração, ao meio de cultura *Tributyryne Agar* foi adicionado cloranfenicol, antibiótico inibidor do crescimento bacteriano. O meio foi incubado a 25°C durante 3 a 5 dias.
- A **contagem de fungos xerófilos** foi realizada segundo a Norma Francesa, **NFV 08036 de 2003**. A determinação foi feita utilizando o meio *Dicloran-Glycerol Cloramphenicol Agar*, meio optimizado para favorecer o crescimento de fungos xerófilos. O meio foi incubado a 25°C durante 3 a 5 dias.

Materiais:

○ *Óleos alimentares (9 amostras):*

- OFSB 15^a - (Óleo da 15^a fritura de batatas sem reposição de óleo novo);
 - OFSB 20^a - (Óleo da 20^a fritura de batatas sem reposição de óleo novo);
 - OFSB 25^a - (Óleo da 25^a fritura de batatas sem reposição de óleo novo);

 - OFCB 15^a - (Óleo da 15^a fritura de batatas com reposição de óleo novo);
 - OFCB 20^a - (Óleo da 20^a fritura de batatas com reposição de óleo novo);
 - OFCB 25^a - (Óleo da 25^a fritura de batatas com reposição de óleo novo);

 - OFSN 15^a (Óleo da 15^a fritura de *nuggets* sem reposição de óleo novo);
 - OFSN 20^a (Óleo da 20^a fritura de *nuggets* sem reposição de óleo novo);
 - OFSN 25^a (Óleo da 25^a fritura de *nuggets* sem reposição de óleo novo);
- Placas de *Petri* com meios de cultura;
 - Bico de *Bunsen*;
 - Pipetas;
 - Tubos de ensaio;
 - Semeador.

Procedimentos:

Preparação da amostra

A partir de cada amostra de óleo alimentar foi preparada uma diluição decimal

- ***Diluição da amostra até -1***
 - 90 mL de solução de água peptonada tamponada salina + *Tween* 80
 - 25,5 g de H₂O peptonada tamponada desidratada
 - 8,5 g de cloreto de sódio
 - 1% de *Tween* 80
 - 1000 mL de H₂O destilada
 - 10 mL de produto (amostra)

Meios de Cultura

- *Tributyryne Agar* (LIPO)
- *Tributyryne Agar* (LIPO) + cloranfenicol
- Meio *Dicloran-Glycerol Cloramphenicol Agar* (DG18)

Metodologia analítica

1. Pipetar 1 mL de cada amostra e distribuir por 9 placas de *Petri* contendo o meio de cultura adequado (Quadro 7);
2. Semear por espalhamento à superfície, esterilizando o semeador;
3. Incubar as placas em posição invertida durante 48 horas a 30 °C para microrganismos lipolíticos durante 3 a 5 dias e a 25 °C para fungos xerófilos e lipolíticos;
4. Observar as placas e registar a existência de colónias isoladas (Figura 25).

Nota: Ao mudar de meio ou de diluição, passar novamente pela chama.

Quadro 7 – Contagem de microrganismos presentes nas placas de *Petri* na diluição (-1)

Contagem	Diluição (-1)
Microrganismos Lipolíticos	3 Placas
Fungos Xerófilos	3 Placas
Fungos Lipolíticos	3 Placas

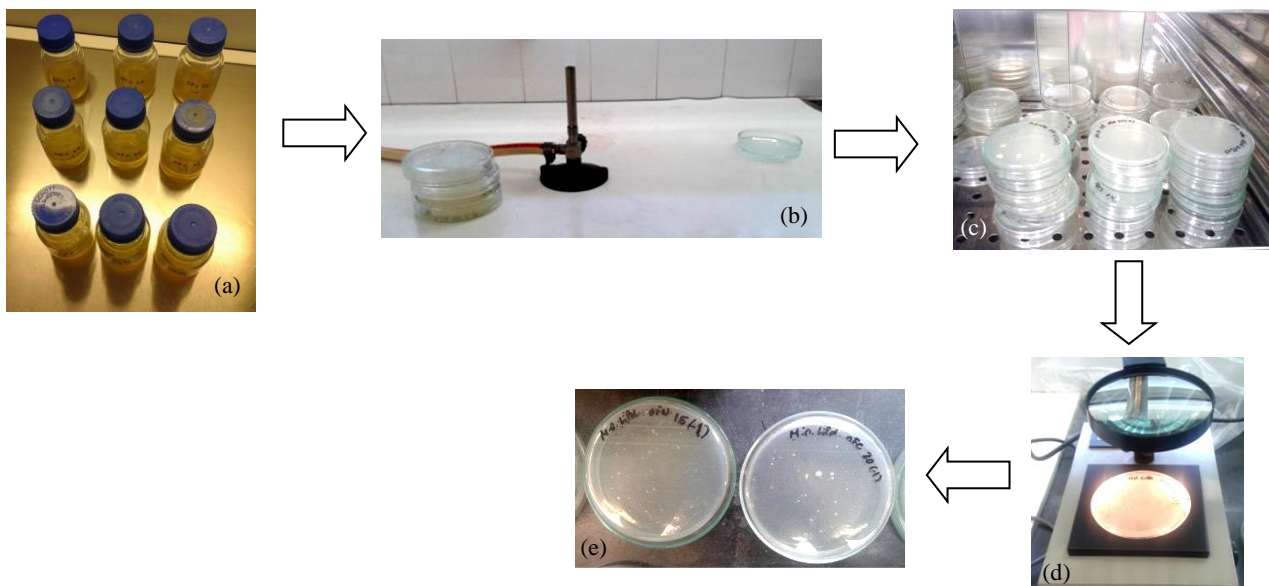


Figura 25 – Esquema ilustrativo da metodologia analítica - (a): Amostras de óleos alimentares usados; (b): Semear por espalhamento à superfície; (c): Incubação das placas em posição invertida; (d): Observação das placas e registo de existência de colónias isoladas; (e): Placas com presença de microrganismos

5. Validação de métodos de ensaio. Precisão intermédia

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações susceptíveis de acumular erros (sistemáticos e/ou aleatórios), podendo em algumas situações alterar de forma significativa o valor final. É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objectivos, para demonstrarem que os métodos de ensaios que executam conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida. Quando o método seguindo no laboratório não é rigorosamente o descrito em Norma ou Regulamento Comunitário, sofrendo alguma alteração que justifique a criação de um método interno, pode haver necessidade de se efectuar um estudo de validação mais exaustivo (Laranjeira, 2011).

A validação de um método é fundamental e consiste na comprovação, através do fornecimento de exame e evidência objectiva, de que os requisitos específicos relativos a uma utilização pretendida são satisfeitos (NP EN ISO/IEC 17025, 5.4.5.1).

Contudo deve-se validar um método quando (Relacre, 2000):

- Há um desenvolvimento de um novo método para dado problema;
- Se alteram as condições para as quais o método foi validado (novo equipamento, amostras com matriz diferente, analista diferente);
- Sempre que o Controlo da Qualidade indicar que o método se alterou com o tempo;
- Há demonstração da equivalência entre dois métodos (ex. novo método ou norma).

5.1. Precisão

A *precisão* engloba a variabilidade dos resultados em duas situações: utilização do método em condições idênticas (repetibilidade) ou com modificações de pelo menos, um parâmetro (reprodutibilidade intra-laboratorial). É um termo geral, que pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Entre estas duas medidas extremas de precisão, repetibilidade e reprodutibilidade, existe uma situação intermédia denominada por precisão intermédia ou variabilidade intra-laboratorial (Relacre, 2000).

5.2. Precisão intermédia

A **precisão intermédia**, ou variabilidade intra-laboratorial, refere-se à precisão definindo exactamente certas condições a variar (uma ou mais), tais como:

- diferentes analistas;
- diferentes equipamentos;
- diferentes épocas (Relacre, 2000).

Esta medida de precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório e, como tal, mais aconselhável de usar (Relacre, 2000), pelo que se desenvolverá, neste estudo, apenas a situação intralaboratorial.

Para determinar a precisão intermédia de um método, efectua-se **n** medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a amostra, nas condições pré-definidas, pois existem vários métodos de estudar este tipo de precisão. Quando aplicável, este procedimento é repetido sobre outras amostras, abrangendo outras gamas de concentração (Relacre, 2000).

Assim, o desvio padrão combinado, associado à precisão intermédia do método de ensaio, vem dado pela fórmula (Laranjeira, 2011) (ver **Apêndice I**):

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_i)^2}$$

sendo:

S_i - o desvio padrão combinado, associado aos resultados considerados;

t - nº de amostras ensaiadas

n - nº de ensaios efectuados na amostra

j - nº de amostra (que varia de 1 a t amostras)

k - nº do resultado obtido para a amostra j (que varia de 1 a n)

y_{jk} - resultado individual (k) para a amostra j (que varia de 1 a t).

Para um nível de confiança de 95%, o **limite da precisão intermédia** (**r**) é avaliado segundo:

$$r = t \times \sqrt{2} \times S_{ri} = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_i$$

sendo:

S_i - desvio padrão combinado, associado aos resultados considerados.

Isto é:

$$r = 2,8 \times \sqrt{S_i^2}$$

O *Coefficiente de Variação da precisão intermédia* (CV_p), é outro parâmetro de avaliação.

Expresso em percentagem, é dado por:

$$CV_p = \frac{S_i}{\bar{X}} \times 100$$

sendo:

CV_p - numericamente igual ao desvio padrão da precisão intermédia (S_i) a dividir pela média dos valores considerados (\bar{X}) (Relacre, 2000).

Para métodos instrumentais de análise, o critério de aceitação é, geralmente, $CV_p < 10\%$ (Relacre, 2000), podendo ser aceite um valor superior ($CV_p < 10-15\%$) em situações especiais, devidamente fundamentadas (SGS, 2013, informação oral *in* Bermejo, 2014).

6. Análise estatística

Os resultados foram avaliados estatisticamente recorrendo ao programa *Statistica versão 7.0* (Stat Soft Inc.). Procedeu-se à análise de variância (ANOVA) com um factor e efeitos fixos. Aplicou-se o teste de significância de *Wilks* para verificar a homogeneidade (ver **Apêndices II, III e IV**). Para cada uma das variáveis dependentes foram calculados a média e o desvio-padrão (*LS Mean*); este tipo de tratamento estatístico foi aplicado tanto na análise dos óleos alimentares usados em contexto real de utilização (provas de fritura), como também para a análise da evolução do estado do óleo (novo), quando submetido ao calor (provas de estabilidade, estufa).

Realizaram-se testes paramétricos de análise de variâncias de factores (ANOVA/MANOVA): *Teste Post Hoc LSD Fisher*, de comparação de médias, para um nível de significância de 5%.

Para os vários casos estudados neste projecto (fritura de batatas aos cubos, fritura de *nuggets* de frango e óleo submetido ao calor da estufa), organizaram-se os seguintes testes:

- parâmetros físico-químicos de análise clássica, volumétrica: **AT**, **IP** e **IndI**, considerando duas variáveis independentes “amostra” e “técnica” (amostra com ou sem reposição de óleo novo), para a análise de óleos usados em fritura;
- coordenadas da cor **CIELab**, considerando duas variáveis independentes “amostra” e “técnica” (amostra com ou sem reposição de óleo novo), para análise de óleos usados em fritura. Agruparam-se as coordenadas a^* e b^* ; C^* e H° , e analisou-se individualmente a coordenada L^* ;
- parâmetros correspondentes à Absorvência no UV (**AbsUV**), considerando duas variáveis independentes “amostra” e “técnica” (amostra com ou sem reposição de óleo novo), para análise de óleos usados em fritura. Agruparam-se os parâmetros **K₂₃₂** e **K₂₆₈**, analisando o parâmetro **Δ_{268}** individualmente;

Para todos os parâmetros analisados no ensaio de estabilidade (prova de estufa), foi considerado apenas uma variável independente “amostra”, procedendo e agrupando do mesmo modo que nas provas de fritura. Para sinalizar diferenças significativas, associaram-se letras diferentes aos valores médios obtidos com amostras diferentes, nas representações gráficas e/ou em quadro. Para evidenciar grupos homogêneos, para os quais não existem diferenças significativas no(s) parâmetro(s) em estudo, associaram-se letras iguais (repetidas) a valores médios de amostras diferentes.

Para uma melhor interpretação dos resultados das várias metodologias utilizadas efectuou-se também, a Análise de Componentes Principais (**ACP**) de forma a estabelecer possíveis correlações entre os parâmetros físico-químicos (**AT**, **IP**, **IndI**, **Cor CIELab** e **AbsUV**). Trata-se de uma técnica de análise exploratória multivariada, que transforma um conjunto de variáveis correlacionadas num conjunto menor de variáveis independentes, designadas por "componentes principais". Descrita desta forma, é geralmente encarado como um método de redução dos dados mas, para além deste objectivo, permite resumir a informação de diversas variáveis correlacionadas em apenas uma, ou mais combinações lineares independentes, que representam a maior parte da informação presente nas variáveis originais (Marôco, 2007).

V-RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Validação de métodos de ensaio. Precisão intermédia

1.1. Enquadramento

Todas as metodologias de análise físico-química utilizadas no projecto, foram validadas internamente, no decurso dos ensaios exploratórios realizados no biénio 2012-2013 (Bermejo, 2014), com excepção da análise por espectrofotometria de UV. Resultados obtidos, posteriormente, no projecto (Ventura, 2014), viriam a revelar falhas a nível do procedimento de preparação de amostras para análise (concretamente no grau de diluição adoptado), com uma implicação directa no rigor das leituras de absorvência, que viriam a ser afectadas por um erro instrumental (fotométrico) excessivamente elevado, comprometendo a validação interna deste método de análise.

Assim, no presente estudo, retomou-se o processo de validação do Procedimento Interno ESAS, preparando em paralelo amostras para análise com diversos graus de diluição (1:5, 1:10 e 1:25) a partir das respectivas solução-mãe, tendo estas sido analisadas espectrofotometricamente, nas condições de ensaio referidas no normativo. Posteriormente, as leituras de absorvência foram analisadas, tendo sido feito uma triagem (ver **Apêndice I**), de modo a seleccionar, para cada amostra, o grau de diluição associado ao menor erro fotométrico. O critério utilizado na selecção, baseou-se nos valores de absorvência obtidos experimentalmente, através de leitura directa no espectrofotómetro, atendendo a que o erro fotométrico passa por um mínimo para 0,8 unidades de absorvência e leituras compreendidas no intervalo de 0,1 a 2,0, são ainda aceitáveis (Laranjeira *et al.*, 2014; Bermejo, 2014; NP 970, 1986; Gonçalves, 1983).

Para validar o método interno utilizado no laboratório de química da ESAS, efectuaram-se replicados de medições (n=3) sobre a mesma amostra- no que concerne as leituras de Absorvência no UV- em cada um dos óleos estudados, nos ensaios de fritura e prova de estufa. Atendendo ao elevado número de amostras, analisadas em triplicado, optou-se não pela determinação da repetibilidade (Bermejo, 2014) mas pela determinação da **Precisão Intermédia**, mais ajustada a este conjunto de resultados, para validar o método de ensaio. O procedimento geral para determinação dos parâmetros de Absorvência no UV foi idêntico ao seguido nos projectos anteriores, utilizando-se também o mesmo equipamento (espectrofotómetro *HIATCHI*, modelo U -2001).

Os resultados experimentais obtidos no presente projecto (2014-2015), encontram-se nos quadros do **Apêndice I**.

1.2. Absorvência no ultravioleta (AbsUV)

A espectroscopia de absorvência no UV (**AbsUV**), é útil para monitorizar a presença de insaturações em compostos orgânicos. Na Tabela VIII estão sumarizados os resultados obtidos no procedimento de validação deste método de ensaio, para a precisão intermédia, em óleos submetidos a fritura e a prova de estufa (39°C), com base em leituras directas de absorvência, nas diluições 1:25 e 1:5 das amostras-mãe, obtidas aos comprimentos de onda de 232 nm e no intervalo de 264 a 272 nm, de acordo com o procedimento interno ESAS anteriormente utilizado (Bermejo, 2014; Ventura, 2014). São igualmente apresentados resultados para a precisão intermédia com base nas leituras indirectas, corrigidas para a concentração real das amostras e obtidas por cálculo, mais concretamente, para os *coeficientes de extinção* ou absorção (**K_i**), determinados aos mesmos comprimentos de onda e para o *coeficiente de variação* Δ_{268} , de acordo com o normativo aplicável (NP 970/1986) (ver **Apêndice I**).

Para os procedimentos de validação, foram utilizadas as amostras de óleo de marca própria do Grupo *Os Mosqueteiros*, recepcionados na ESAS (2015), posteriormente submetidos a ensaio, por aquecimento em sucessivos ciclos de fritura com diferentes produtos (batatas aos cubos e *nuggets*) ou por exposição ao calor da estufa, na prova de estabilidade.

Para a AbsUV, as medições realizam-se em escala absoluta (Laranjeira *et al.*, 2016b e 2014), tendo-se seguido os procedimentos de calibração instrumental e de cálculo, implementados no biénio anterior (Bermejo, 2014), atendendo à complexidade do método, no que respeita ao cálculo, de valores de leituras indirectas e à própria calibração instrumental (ver **Anexo I**).

Na tabela seguinte, utilizou-se um código de cores, para evidenciar as conformidades e não conformidades: **verde**, sempre que o coeficiente de variação precisão intermédia cumpre o critério $CV_p (\%) < 10\%$ (Relacre, 2000); **azul**, quando este apresenta valores até 15% e **vermelho**, quando o coeficiente excede o critério de aceitação para a precisão intermédia, $CV_p (\%) > 15\%$. (critérios SGS *in* Bermejo, 2014).

A Tabela VII foi repartida em diversas colunas, cada uma correspondendo a leituras de absorvência a um comprimento de onda diferente.

Tabela VII- Resultados finais obtidos da precisão intermédia de todas as amostras de óleos estudadas- Absorvência no UV

p=32	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,1284	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,1238	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,1344	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,1559	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,1542	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,1249
n=3	$V = A/N$	0,00201	$V = A/N$	0,00193	$V = A/N$	0,00210	$V = A/N$	0,00244	$V = A/N$	0,00241	$V = A/N$	0,00195
(n-1)=2	$S_n = \sqrt{V}$	0,0448	$S_n = \sqrt{V}$	0,0440	$S_n = \sqrt{V}$	0,0458	$S_n = \sqrt{V}$	0,0494	$S_n = \sqrt{V}$	0,0491	$S_n = \sqrt{V}$	0,0442
N = 64	Abs m comb	0,974	Abs m comb	0,642	Abs m comb	0,663	Abs m comb	0,685	Abs m comb	0,674	Abs m comb	0,641
	CVp (%), 232 nm	4,60	CVp (%), 264 nm	6,85	CVp (%), 266 nm	6,91	CVp (%), 268 nm	7,21	CVp (%), 270 nm	7,29	CVp (%), 272 nm	6,89
Precisão Intermédia: CVp (%) < 10% - conformidade; >10% - inconformidade (são critérios RELACRE); (critério alternativo, segundo SGS: aceitar até 15%)												

Legenda:

$$S_{ri}^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi} - 1) \times S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi} - 1)}$$

→ Fórmula de cálculo da variância combinada

w - varia de 1 a 32 ($p=32$ é o n.º de séries = amostras analisadas)

n_{wi} - n.º de leituras por cada série = amostra w (são sempre leituras em triplicado, logo é: $n=3$)

$(n_{wi} - 1)$ - n.º de graus de liberdade de cada série = amostra, logo é: $(n - 1) = 2$

O denominador da variância combinada é o somatório dos graus de liberdade, logo é:

$$N = p \times (n-1) = 32 \times 2 = 64$$

$A = \sum(2 \times V_{wi})$ – somatório em numerador da variância combinada

$V = A/p$ – variância combinada

$S_n = \sqrt{V}$ -desvio-padrão combinado, relativo às 32 séries = amostras, lidas a um comprimento de onda específico: $i = 232$ nm ou $i = 264$ nm, $i = 266$ nm, $i = 268$ nm, $i = 270$ nm e $i = 272$ nm

Abs m comb - média combinada das absorvências médias das 32 amostras/séries

CVp (%) - coeficiente de variação da precisão intermédia, a um comprimento de onda específico i , calculado com base num universo de 32 amostras/séries

Observa-se, através da tabela anterior, que se cumprem para todos os óleos ($n=32$), os critérios de aceitação, no que respeita o coeficiente de variação da precisão intermédia, **CVp (%)** (Relacre, 2000). Assim apesar dos ajustes necessários nas diluições das amostras-mãe, que tornaram o procedimento moroso e dispendioso, conseguiu-se validar, com sucesso, esta metodologia interna (ESAS) adaptada da Norma Portuguesa NP 970 (1986), visto que as leituras de todas as amostras, aos diferentes comprimentos de onda de análise (232, 264, 266, 268, 270 e 272nm) se encontram em conformidade (no intervalo de 0,2 a 2,0 unidade de absorvência).

2. Ensaio de Fritura

Os ensaios de fritura envolveram dois produtos alimentares diferentes, as batatas em cubo e os *nuggets* de frango e amostras de um mesmo óleo (marca, lote), como meio aquecimento; para cada alimento submetido a fritura, recorreu-se a duas condições de ensaio diferentes: *fritura com reposição de óleo novo* e *fritura sem reposição de óleo novo*, após a décima fritura.

Estes ensaios, que consistem em simular, em laboratório, as condições reais (em tempo real) a que os produtos podem ser sujeitos, são designados **testes de uso e abuso** e constituem um caso particular dos ensaios de estabilidade para avaliação da vida útil, nos quais de uma forma preditiva se simulam condições de uso abusivo a que o produto (neste caso, o óleo de fritura) pode ser sujeito (Guerra, 2013 *in* Laranjeira, 2016).

Assim, no delineamento dos ensaios apresentados no presente estudo, introduziu-se a já referida prática de reposição de óleo e prolongaram-se os testes de fritura para além do número de reutilizações recomendado pela boa prática, tendo sido realizadas, em cada ciclo de utilização, 25 frituras. As variáveis Temperatura e tempo (aquecimento, utilização e arrefecimento) de fritura, foram monitorizadas (Capítulo IV).

Na Tabela VIII estão descritos todos os códigos e a respectiva descrição. Seguidamente apresentam-se os resultados obtidos das análises físico-químicas.

Tabela VIII - Correspondência dos códigos das amostras de óleos submetidos a fritura

Código	Descrição da amostra
OFB0	Óleo original, antes de fritura, ensaio batatas em cubos
OFB2	Óleo submetido a fritura de batata aos cubos, recolha 2ªfritura
OFB5	Óleo submetido a fritura de batata aos cubos, recolha 5ªfritura
OFB10	Óleo submetido a fritura de batata aos cubos, recolha 10ªfritura
OFB15	Óleo submetido a fritura de batata aos cubos, recolha 15ªfritura
OFB20	Óleo submetido a fritura de batata aos cubos, recolha 20ªfritura
OFB25	Óleo submetido a fritura de batata aos cubos, recolha 25ªfritura
OFN0	Óleo original, antes de fritura, ensaio <i>nuggets</i> de frango
OFN2	Óleo submetido a fritura de <i>nuggets</i> de frango, recolha 2ªfritura
OFN5	Óleo submetido a fritura de <i>nuggets</i> de frango, recolha 5ªfritura
OFN10	Óleo submetido a fritura de <i>nuggets</i> de frango, recolha 10ªfritura
OFN15	Óleo submetido a fritura de <i>nuggets</i> de frango, recolha 15ªfritura
OFN20	Óleo submetido a fritura de <i>nuggets</i> de frango, recolha 20ªfritura
OFN25	Óleo submetido a fritura de <i>nuggets</i> de frango, recolha 25ªfritura

Métodos clássicos volumétricos

Em todos os gráficos relativos aos resultados obtidos pelos métodos clássicos volumétricos, estão incluídas, complementarmente, tabelas que correlacionam aqueles resultados com a avaliação por Compostos Polares Totais (CPT), ao longo dos ciclos de utilização do óleo, em cada situação estudada. Para melhor interpretação, são acompanhadas com as respectivas legendas.

Os resultados experimentais obtidos no presente projecto (2014-2015), em relação às provas de fritura, encontram-se nos quadros dos **Apêndices II e III**.

2.1. Acidez total (AT)

A Acidez Total associa-se ao aumento da acidez por degradação hidrolítica (Laranjeira *et al.*, 2013).

Na representação gráfica das Figuras 26 e 27, apresentam a evolução do parâmetro Acidez Total (AT), com base nas amostras de óleos de fritura de batatas aos cubos e nas amostras de óleo de fritura de *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo. As curvas dizem respeito a valores médios de AT obtidos em triplicados de todas as amostras analisadas.

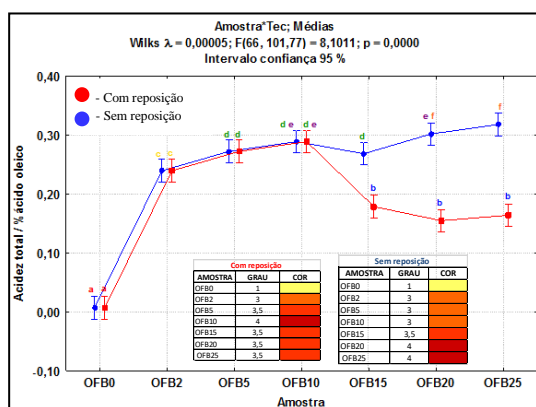


Figura 26- Representação gráfica do parâmetro Acidez Total no caso da fritura de batatas aos cubos

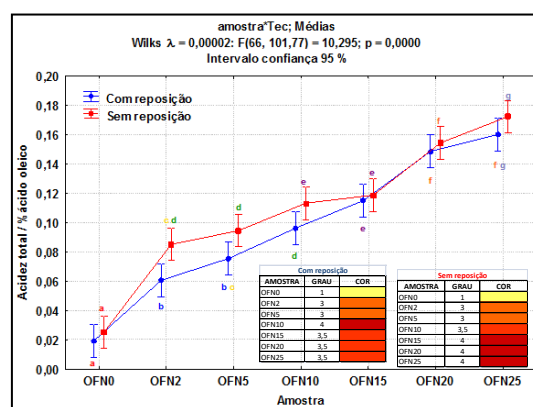


Figura 27- Representação gráfica do parâmetro Acidez Total no caso da fritura de *nuggets* de frango

Legenda:

1	good	
2	still good	
3	replace	
4	bad	

Para o parâmetro **AT**, a evolução paramétrica é a expectável, face ao grau de utilização em fritura: sem reposição, **AT** tende a aumentar com as frituras e sucessivas reutilizações do óleo.

Com efeito, existindo água no meio, a degradação hidrolítica dos óleos inicia-se com a hidrólise dos acilgliceróis e libertação dos ácidos gordos (AGL) de cadeia longa, que são essencialmente insípidos e numa fase final, após reações de interesterificação e hidrólise, com a formação de ácidos orgânicos de cadeia curta (entre outros compostos), que conferem odor e sabor a ranço. A acidez do óleo aumenta (Laranjeira *et al.*, 2013; Perrin, 1996; Erickson, 1995; Halliwell *et al.*, 1995; Malcata *et al.*, 1990; Hardy, 1979).

Como se verifica nas figuras 26 e 27, apesar de serem resultados obtidos de diferentes matrizes alimentares, o comportamento em ambas é semelhante.

Com a prática de reposição de óleo (entre a 10 e a 11^a fritura), observam-se, na Figura 26 - fritura de batata - diferenças significativas entre resultados, considerando o mesmo grau de reutilização do óleo (*i.e.*, as curvas a **azul** e **vermelho** evoluem de forma distinta). Estas diferenças não têm significado, na figura 27, quando se submetem *nuggets* a fritura - com e sem reposição de óleo - os quais geram maior concentração de resíduos, naquela matriz.

Nos gráficos da Figura 26, o gráfico **azul**, que corresponde à fritura de batatas aos cubos **sem reposição** de óleo novo, apresenta um comportamento espectacular: os valores médios da **AT** evoluem no sentido esperado à medida que o óleo se deteriora, isto é, **AT** aumenta com as sucessivas frituras e com o seu estado de degradação. As diferenças nem sempre são significativas. A curva apresenta um pequeno patamar quase estacionário (óleos OFB2 a OFB15), onde não existem praticamente alterações da **AT** (observa-se a coalescência de intervalos de confiança e a repetição de letras comuns). O mesmo comportamento foi observado, igualmente, em resultados deste projecto, no biénio anterior (Ventura, 2014). Na Figura 27 aquele patamar não é observado e a acidez total aumenta continuamente, em todo o ciclo de utilização do óleo.

Na fase inicial das curvas da Figura 26, logo após a utilização do óleo novo – OFB0 – verifica-se um aumento acentuado da **AT**: com efeito, OFB2 (óleo utilizado em duas frituras), sugere já sinais de degradação significativos logo ao fim da 2^a fritura, para aquele parâmetro. Na fase final daquelas curvas, apresentam-se os óleos mais degradados – OFB15, OFB20 e OFB25; nesta fase as diferenças são significativas, entre amostras de óleo e entre tratamentos (curvas a **azul** e a **vermelho**). No estudo sem reposição de óleo, a **AT** aumenta de forma gradual. No estudo com reposição de óleo, o valor de acidez, à 15^a

fritura, mantém-se significativamente inferior ao da 2ª fritura e a sua variação não é significativa até à 25ª fritura.

Outro aspecto que se procurou evidenciar neste estudo, é a possível, correlacção do parâmetro AT, com a resposta do teste rápido CPT. Segundo este teste colorimétrico, após a segunda fritura de batata (Figura 26) já seria necessário mudar o óleo (*replace*). Na décima fritura, o óleo encontra-se muito degradado (*bad*), impróprio para confeccionar alimentos. Com a reposição de óleo novo, a qualidade da matriz melhora e apenas se atinge o estado de degradação mais avançada (*bad*) a partir da 20ª fritura.

Quanto aos gráficos da Figura 27, as curvas evidenciam diferenças significativas à medida que AT vai aumentando, logo pode-se constatar que no caso da fritura dos *nuggets* de frango com ou sem reposição de óleo novo, a adição de óleo novo durante o processo de fritura não altera o comportamento de AT. A reposição de óleo novo, melhora ligeiramente a sua qualidade. Atingem a degradação máxima à 15ª fritura (*bad*).

No caso da fritura de *nuggets* de frango sem reposição de óleo novo, a evolução e magnitude dos valores de acidez total atingidos é menor, em comparação com a de batatas aos cubos. Isto significa que a *degradação hidrolítica* do óleo se dá mais rapidamente com batata do que com *nuggets*.

Este estudo sugere, pois, a importância da natureza dos alimentos submetidos a fritura, como uma das variáveis determinantes na evolução da acidez total (AT) do óleo usado como meio de aquecimento.

Este método volumétrico, de execução rápida e simples, permite ainda assinalar diferenças significativas com o grau de reutilização do OAU, que se documentam tanto no presente estudo, quanto nos realizados no biénio anterior (Ventura 2014, Bermejo 2014). Acresce que se utiliza apenas material corrente de laboratório e o procedimento interno (ESAS), foi validado quanto à repetibilidade (Bermejo, 2014).

Assim, na presente fase do projecto, considera-se que o método se deve manter e que o parâmetro AT é um promissor **Índice de Degradação da Qualidade** (IDQ) para OAU's em fim de vida.

2.2. Índice de peróxidos (IP)

O parâmetro IP associa-se à degradação oxidativa dos óleos, principal causa de depreciação dos óleos alimentares (Laranjeira *et al.*, 2013; Adnan *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 1998).

Este tipo de degradação, associada à elevada reactividade do oxigénio com os ácidos gordos insaturados (quando o óleo é colocado em contacto com o ar, calor, luz, metais e humidade) é, essencialmente, uma reacção radicalar, descrita pelas etapas de indução e *oxidação primária* (propagação), com a formação de peróxidos, hidroperóxidos e dienos conjugados e de *oxidação secundária* e terminação, incluindo reacções de cisão e polimerização, de que resultam, como produtos finais, moléculas voláteis de cadeia curta (ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e álcoois) e hidrocarbonetos poliméricos não voláteis, que no seu conjunto são responsáveis pela deterioração, acompanhada de escurecimento dos óleos e do característico odor e sabor a ranço. Alguns produtos de reacção são eliminados através do vapor formado durante a fritura, mas outros permanecem no óleo, levando a uma oxidação mais rápida (Laranjeira *et al.*, 2013; Adnan *et al.*, 2009; Dobarganes, 2009; Gertz, 2001).

Nas Figuras 28 e 30 revelam-se os resultados obtidos experimentalmente nas análises de **IP** realizadas aos óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos e *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo. As curvas dizem respeito a valores médios de **IP** obtidos nos triplicados das amostras de óleo analisadas.

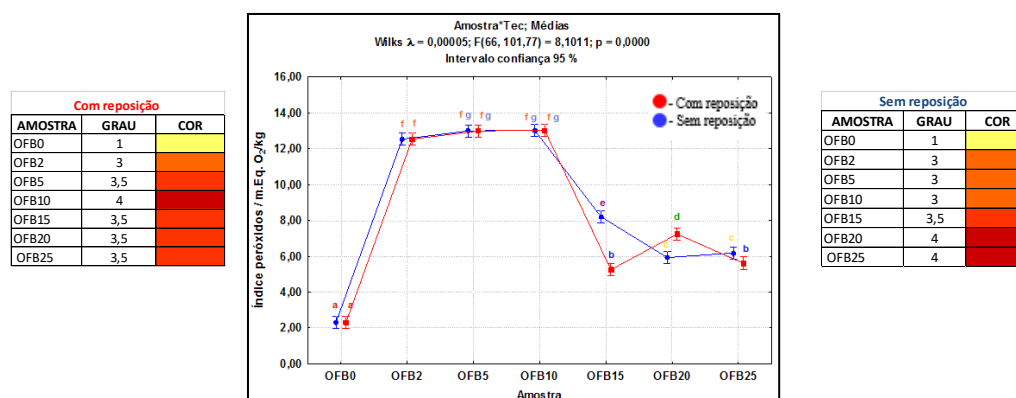


Figura 28- Representação gráfica do parâmetro Índice de Peróxidos no caso da fritura de batatas aos cubos

Para o parâmetro **IP**, a evolução paramétrica é a expectável, com o grau de utilização em fritura: este índice evolui de forma aproximadamente sinusoidal (curva gaussiana) com a reutilização e frituras sucessivas, desde o início ao fim do ciclo de utilização.

Como foi já referido, o IP está relacionado com o fenómeno de peroxidação, que constitui a fase inicial da degradação oxidativa. À medida que um óleo sofre oxidação, há formação intermédia de hidroperóxidos e peróxidos instáveis (fase de peroxidação), com

um tempo de vida muito curto; estes decompõem-se rapidamente, em cadeia, noutros produtos finais mais estáveis. Contudo, à medida que progride a degradação oxidativa, a velocidade de peroxidação, rápida na fase inicial (rancificação incipiente) diminui progressivamente, sendo suplantada pelas reações terminais (rancificação severa), de que resulta a acumulação de produtos finais de cisão (cetonas, aldeídos, ácidos, álcoois) e de polimerização e o decréscimo progressivo de hidroperóxidos e peróxidos intermediários (Laranjeira *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 1998). O **IP** representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos (Laranjeira, 2014a).

Desta forma, a curva de evolução do índice **IP** apresenta um máximo (Figura 29). Só na fase ascendente (peroxidação) a correlação **IP** vs tempo/grau de degradação é positiva; nos estados de degradação severa a correlação inverte o sentido, tornando-se inversamente proporcional (Bermejo, 2014; Laranjeira *et al.*, 2013).

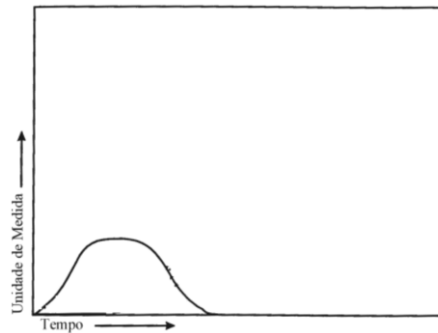


Figura 29- Representação qualitativa da evolução gaussiana do Índice de Peróxidos ao longo do tempo (este define a degradação crescente do óleo) (Bermejo, 2014)

A Figura 28 apresenta as duas curvas experimentais de evolução do **IP**, referentes à fritura de batatas em cubos, com e sem reposição de óleo novo.

A análise das representações gráficas do parâmetro **IP** da Figura 28, evidencia em ambos os gráficos diferenças significativas para este parâmetro, mas a evolução é muito semelhante, pelo que foram avaliadas em simultâneo. As curvas experimentais revelam quatro fases sequenciais:

- **Fase inicial, de indução e propagação inicial** (OFB0 a OFB2) – a fase de indução não é observada. As curvas experimentais acompanham a peroxidação crescente, verificando-se logo o mais significativo aumento para este parâmetro.
- **Fase de oxidação primária**, (OFB2 a OFB10) – onde se verifica, teoricamente, o máximo da evolução gaussiana, aqui representada por uma curva experimental mais mais achatada, com um patamar elevado intermediário, posicionado a 12-13 mEq.O₂/kg, onde não existem

diferenças significativas na evolução do parâmetro **IP** (coalescência entre intervalos de confiança e repetição de letras comuns). Este resultado é próximo do máximo admissível para óleos de fritar (15 mEq-O₂/kg).

- **Fase de oxidação secundária**, (OFB10 a OFB15) - a peroxidação é decrescente em ambos os casos: mais pronunciada no gráfico **vermelho**, que corresponde à fritura de batatas aos cubos **sem reposição** de óleo novo, e menor no gráfico **azul**, devido à reposição de óleo, entre a 10^a e a 11^a frituras.

- **Fase terminal**, (OFB15 a OFB25) - associada à formação de produtos finais. Nesta fase, no gráfico **azul**, não se registam diferenças significativas entre as duas últimas frituras (letras iguais: **c**, para os dois óleos, OE20 e OE25); o parâmetro **IP** mantém-se essencialmente estacionário, atingindo valores mais baixos. No gráfico **vermelho**, observa-se um ligeiro aumento do **IP** (OFB20), que poderá indicar um efeito da **reposição**, traduzido num pequeno aumento, transitório, na velocidade de peroxidação, pela adição de óleo novo à matriz. O comportamento é, pois, o esperado em ambos os casos: **IP** tende a diminuir na fase terminal do ciclo de utilização do óleo.

Também para este parâmetro se procurou estudar a possível correlação com a resposta do teste rápido **CPT**. Na fritura de batatas com reposição de óleo novo, verifica-se, tal como no gráfico, que o teste rápido assinala a necessidade de troca de óleo logo na segunda fritura (**replace**); a partir daí a recomendação mantém-se até à 10^a fritura (como se verifica no gráfico), acusando esta um estado de degradação avançado (**bad**). Com a reposição, o óleo melhora ligeiramente de qualidade, mas a indicação para reposição mantém-se.

Os gráficos representados na Figura 30 - que correspondem às curvas da fritura de *nuggets* de frango com e sem reposição de óleo novo - aproximam-se, também, muito da representação teórica do **IP** ao longo do tempo (Figura 29), embora o segundo ramo das curvas experimentais esteja menos delineado.

O andamento das curvas representadas na Figura 30, é compatível com uma gaussiana. A evolução do parâmetro **IP**, de OFN0 a OFN25 apresenta um máximo bem definido, para OFN15, em ambas as curvas experimentais, que globalmente traduzem um comportamento muito semelhante em fritura.

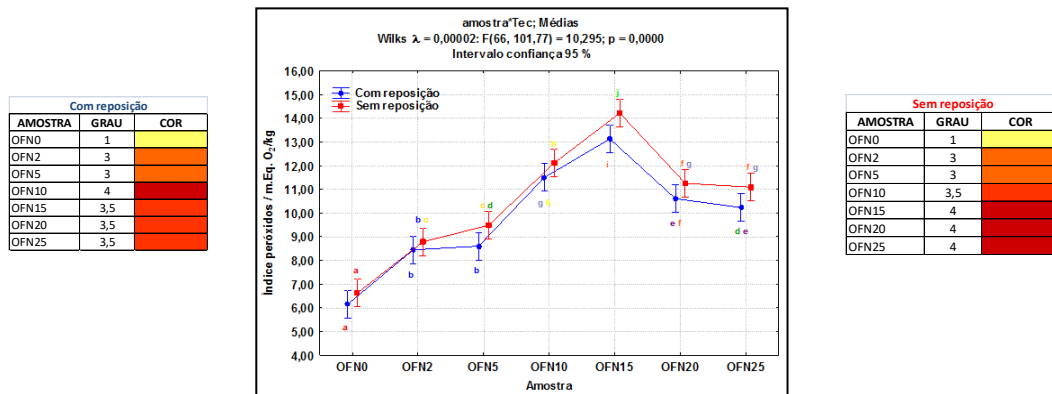


Figura 30- Representação gráfica do parâmetro Índice de Peróxidos no caso da fritura de *nuggets* de frango

As curvas da Figura 30 apresentam, também, quatro fases distintas, mas o período de indução, na fritura de *nuggets*, está melhor delimitado, é mais longo e demarca-se da fase propagação (ao contrário do que acontece na Figura 30):

- **Fase inicial, indução**, (OFN0 a OFN5) – início da peroxidação. Não existem significativas diferenças entre curvas até à 2ª fritura; em OF5, as diferenças são significativas, mas pequenas e pontuais. Os valores de IP iniciais são significativamente superiores aos dos ensaios de fritura de batata (Figura 28);
- **Fase de oxidação primária**, (OFN5 a OFN15) - em ambas as curvas regista-se um aumento regular do **IP**, no entanto no gráfico **vermelho**, que corresponde à fritura de *nuggets* de frango **sem reposição** de óleo novo, o máximo da curva (observável para OFN15) é significativamente mais elevado, como seria expectável, que o da curva **azul**, pela condição de mistura que a reposição introduz na matriz. Os máximos (posicionados a 13,0-14,5 mEq.O₂/kg) são significativamente superiores aos dos ensaios de fritura de batata (Figura 28);
- **Fase de oxidação secundária**, (OFN15 e OFN20) - a peroxidação encontra-se em fase decrescente após atingir o máximo das curvas. Registam-se diferenças significativas entre os óleos, em ambos os casos (letras diferentes, ausência de coalescência entre o intervalo de confiança).
- **Fase terminal**, (OFN20 e OFN25) - ambos os gráficos apresentam o mesmo comportamento, **IP** tende a diminuir. Contudo, no caso do gráfico **vermelho**, com reposição de óleo, não existem diferenças significativas

entre os óleos (apresenta coalescência de intervalo de confiança; letras comuns: **fg**).

Os resultados obtidos neste estudo, sugerem que a reposição de óleo atrasa (mas não impede), o processo degradativo, porque, ao introduzir óleo novo, se prolonga a fase de oxidação primária, que é caracterizada por reacções em cadeia, por mecanismo radicalar. Tendo em conta o efeito prejudicial destes radicais na saúde humana, esta prática acarreta mais prejuízos do que benefícios, pois a **reposição não é uma prática de regeneração** do óleo e não reverte, de forma apreciável, o seu estado de degradação.

Segundo alguns autores, o IP deve ser determinado nos primeiros estados de processo oxidativo, devido ao seu comportamento gaussiano (Gariso, 2011; Silva *et al.*, 1998). Contudo, este estudo, a par dos realizados no biénio anterior (Ventura, 2014; Bermejo, 2014), sugere que o IP, em correlação com outros parâmetros, é um promissor **Indicador de Degradação da Qualidade** (IDQ) aplicável a OAU's em final de vida (Laranjeira *et al.*, 2014a).

Com efeito, para além de se observarem diferenças significativas entre práticas (com/sem reposição de óleo) e entre reutilizações, este parâmetro, determinado por método volumétrico, é de execução rápida, utiliza apenas material corrente de laboratório, o procedimento interno (ESAS), foi validado quanto à repetibilidade (Bermejo, 2014) e o máximo observado para este parâmetro (inferior a 15 mEgO₂-/kg), neste estudo, é indicador de uma utilização abusiva (classificação ***bad***, por CPT), por excesso de reutilizações.

2.3.Índice de iodo (IndI)

Nas Figuras 31 e 32 mostram-se os resultados obtidos experimentalmente nas análises de **IndI** realizadas aos óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos e *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo. As curvas dizem respeito a valores médios de **IndI** obtidos nos triplicados das amostras de óleo analisadas.

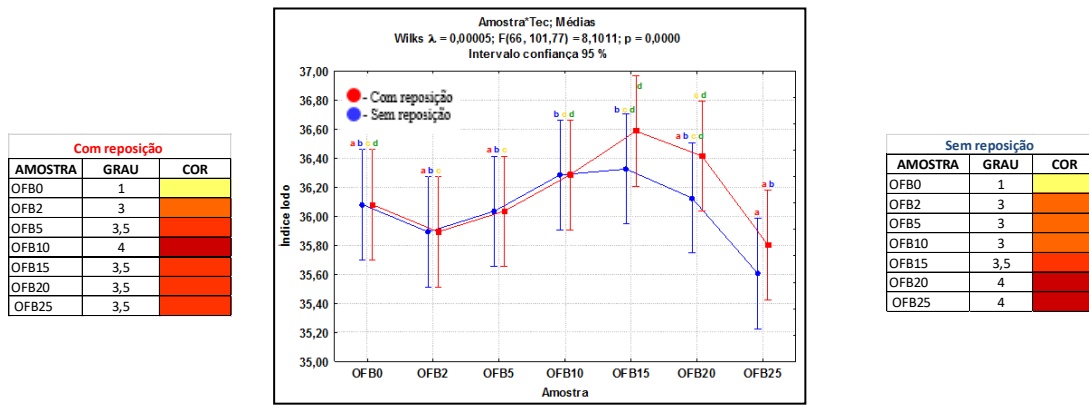


Figura 31 - Representação gráfica do parâmetro Índice de Iodo no caso da fritura de batatas aos cubos

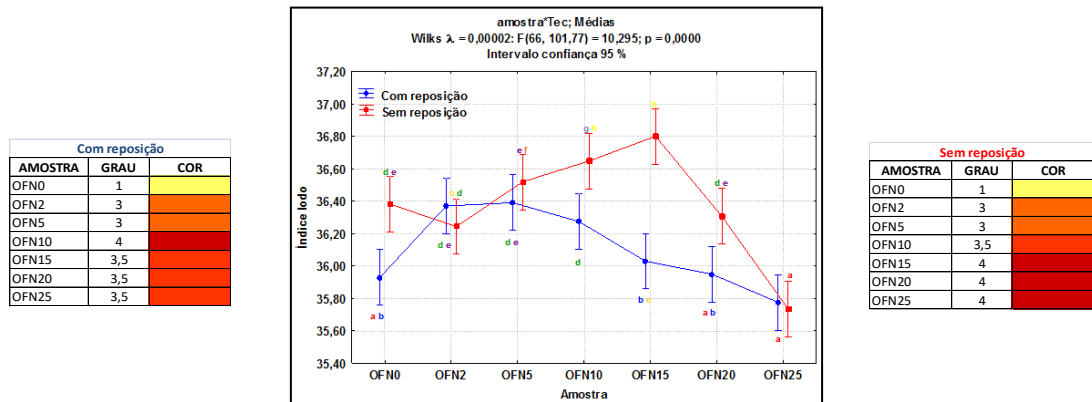


Figura 32- Representação gráfica do parâmetro Índice de Iodo no caso da fritura de *nuggets* de frango

Os gráficos das Figuras 31 e 32 apresentam comportamentos distintos. Nas curvas da figura 31, o parâmetro **IndI** tende a aumentar até atingir um máximo e seguidamente diminui nos óleos mais degradados. No caso da Figura 32, as curvas possuem comportamentos distintos, apesar de em ambas se verificar o esperado decréscimo do **IndI**, no fim das curvas.

No entanto, este método analítico baseia-se efectivamente numa reacção de halogenação (iodação), o que torna este parâmetro relativamente inespecífico, enquanto indicador de oxidação. Com efeito, a reacção de iodação, sendo uma reacção de *substituição nucleófila*, não se limita à adição de átomos de iodo a duplas ou triplas ligações na cadeia lipídica (insaturações), como também à substituição, por átomos de iodo, de outros átomos ligados por covalência à cadeia de carbono (Laranjeira *et al*, 2014; Ricardo & Teixeira, 1988), bem como à possibilidade de reacção com matérias externas,

transferidas pelos alimentos durante os processos de fritura (Matias, 2008; Coll *et al.*, 1999), susceptíveis de sofrerem halogenação.

Analisando a Figura 31, que corresponde à fritura de batatas aos cubos com e sem reposição de óleo novo, verifica-se, em ambas as curvas (**azul e vermelha**), que na fase inicial (OFB0 para OFB2), há uma ligeira diminuição deste parâmetro, mas sem revelar diferenças significativas entre óleos (existe coalescência de intervalo de confiança e repetição de letras comuns: **ab** (azul) e **cd** (vermelho)).

Continuando a analisar a Figura 31, a partir de OFB2, o **IndI** tende a aumentar até atingir um máximo (OFB15), logo invertendo o sentido, com o decréscimo regular e significativo até o fim da curva (OFB25). É nesta fase que se apresentam os óleos mais degradados e onde as diferenças entre óleos de sucessivas frituras são mais significativas. Apesar das semelhanças entre curvas, com a reposição de óleo este índice mantém-se a valores mais elevados, como seria de esperar, pois é a sua diminuição que está relacionada com o aumento da degradação oxidativa.

Em relação ao teste rápido CPT, na fritura de batatas **com reposição** de óleo novo, verifica-se um comportamento semelhante aos casos analisados anteriormente, onde a partir da 2ª fritura já existe indicação para renovar o óleo e à 10ª o óleo está severamente degradado (**bad**). Contudo, até à 15ª fritura, o **Ind** apresenta ainda uma resposta inespecífica, pelo que a sua sinalização como indicador de degradação é tardia e só aplicável a óleos muito deteriorados, que já ultrapassaram o número admissível de reutilizações.

Quanto à Figura 32, que corresponde à fritura de *nuggets* de frango, na curva **azul**, relativa à fritura **com reposição** de óleo novo, observa-se na fase inicial um aumento significativo do parâmetro **IndI**, que, tal como no caso anterior (Figura 31), não pode ser explicado pela diminuição do grau de insaturação do óleo de fritura. A curva apresenta um pequeno patamar intermédio, de OFB2 a OFB5, sem diferenças significativas (existe coalescência de intervalo de confiança e repetição de letras comuns: **de**). Após o patamar, observa-se um decréscimo gradual naquele parâmetro, até ao fim da curva (OFN25), onde se registam diferenças significativas à medida que os valores médios de **IndI** vão baixando.

A partir da avaliação por **CPT**, verificou-se que na 2ª fritura o óleo deve ser substituído e à 10ª, está severamente degradado (**bad**); na 15ª fritura, existe, com a reposição, uma ligeira melhoria na qualidade do óleo, mas não suficiente que assegure as condições necessárias ao uso alimentar. Contudo, para o parâmetro **IInd** a resposta do óleo

antes de utilização (OFN0) e à 15ª fritura (OFN15) é muito semelhante, acusando a sua inespecificidade para a oxidação.

Finalmente, em relação à curva **vermelha**, que corresponde à fritura **sem reposição** de óleo novo, o comportamento é similar, mas mais retardado e o máximo mais pronunciado. Após um pequeno decréscimo de OFN0 para OFN2 (onde as diferenças são significativas entre óleos), o **IndI** aumenta significativamente até atingir um máximo na amostra OFN15. Após o máximo da curva, **IndI** volta a assumir um valor próximo da amostra inicial, em OFN20, não havendo diferenças significativas entre estes dois pontos (existe coalescência de intervalo de confiança e repetição de letras comuns: **de** – entre OFN0 e OFN20). À 25ª fritura (OFN25) os pontos das duas curvas, com e sem reposição de óleo, não apresentam diferenças significativas.

Em relação aos **CPT**, à 2ª fritura o teste já dá indicação para substituir o óleo e o nível máximo de degradação é atingido à 15ª fritura (**bad**). Contudo, para o parâmetro **IInd** a resposta até à 20ª fritura é inespecífica.

A determinação do índice de iodo (**IndI**) envolve uma metodologia clássica, volumétrica, que utiliza exclusivamente material corrente de laboratório e para a qual foi criado e validado um procedimento interno (ESAS) com boa repetibilidade (Bermejo, 2014). Contudo, é método químico, com uma execução experimental sensível e morosa, com diversas variáveis críticas que podem afectar o rigor e fiabilidade dos resultados (Laranjeira *et al.*, 2014). Muito utilizado como técnica complementar de análise, em associação com os parâmetros Acidez Total (AT) e/ou Índice de Peróxidos (IP), esta metodologia é a menos específica das técnicas usadas neste estudo e não se perfila como IDQ. Contudo, para óleos novo ou com muito poucas reutilizações (uma ou duas), para os quais a degradação é incipiente, e em oposição, para óleos muito degradados, submetidos a uso e abuso, as curvas evidenciam um comportamento analítico interessante e diferenças significativas neste parâmetro. Assim considera-se que o método se deve manter, não como IDQ, mas como possível **Método de Referência** (MR).

2.4. Absorvência no ultravioleta (AbsUV)

A absorvência no UV (AbsUV) é considerada uma técnica valiosa na detecção de ácidos gordos com ligações duplas conjugadas, que traduzem oxidação térmica do óleo. Alterações no espectro de absorvência no UV e na densidade de transmissão (K), devidas à absorção por dienos conjugados (a 230-235 nm) e trienos conjugados ou produtos

secundários de oxidação (a 260 - 280 nm), constituem índices de alteração do óleo (Laranjeira *et al.*, 2013; Wan, 2000). Segundo Aparicio (2003) e Aued-Pimentel *et al.*, (1994):

- **K₂₃₂** indicam a idade do óleo e o nível de oxidação durante o processo de produção e armazenamento. Mede a formação de produtos primários de oxidação (peróxidos);
- **K₂₆₈** detecta o nível de adulteração do óleo, a mistura de óleos refinados e e/ou produtos secundários de oxidação, conteúdo de que resultam compostos carbonilo (aldeídos e cetonas).

Nas representações gráficas das Figuras 33 a 36, estão apresentados valores para os parâmetros **K₂₃₂**, **K₂₆₈** e Δ_{268} . As curvas dizem respeito a valores médios de densidades de transmissão (K) obtidos nos replicados (n=10) dos óleos submetidos a frituras, em condições de repetibilidade. Registam-se diferenças significativas entre amostras consecutivas, considerando a ordenação apresentada (*i.e.* estão atribuídas letras diferentes nos pontos da curva, em ambos os gráficos das figuras).

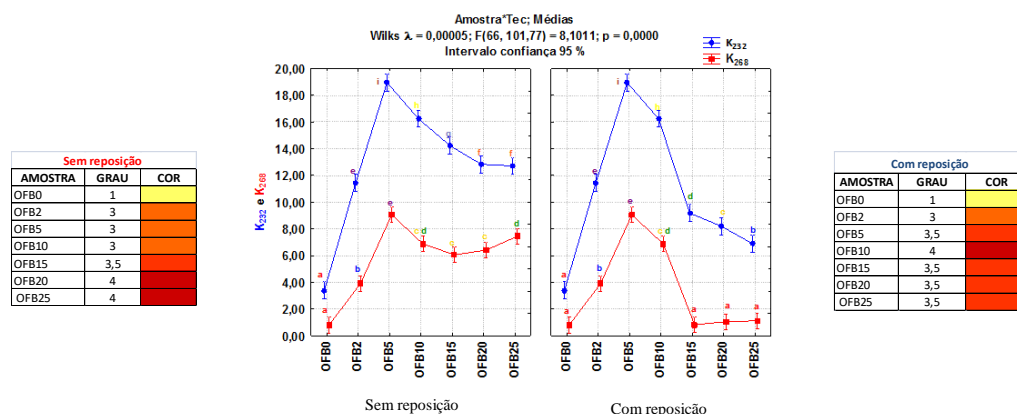


Figura 33 – Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV- **K₂₃₂** e **K₂₆₈**, no caso de fritura de batatas aos cubos

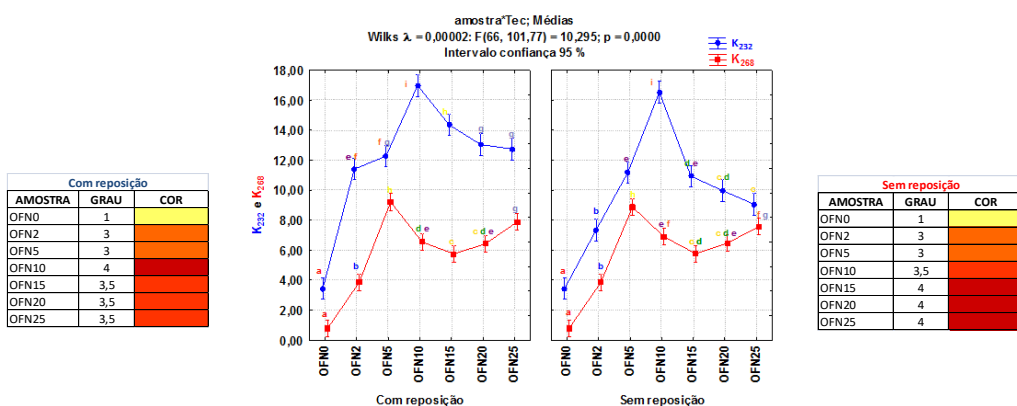


Figura 34- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – **K₂₃₂** e **K₂₆₈**, no caso da fritura de nuggets de frango

Na Figura 33 verifica-se um comportamento muito idêntico para os parâmetros **K₂₃₂** e **K₂₆₈**, na fritura de batatas **com e sem reposição** de óleo novo. No gráfico que corresponde à fritura **sem reposição** de óleo novo, verifica-se que o parâmetro **K₂₃₂** (**azul**) aumenta exponencialmente de OFB0 a OFB10, onde atinge o máximo da curva, existindo diferenças muito significativas entre amostras (logo não existe coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns). Após atingir o máximo, **K₂₃₂** tende a diminuir até OFB25, o que é um comportamento expectável para um indicador de oxidação primária. Em relação à curva do parâmetro **K₂₆₈** (**vermelha**), o seu comportamento é de mais difícil explicação, atendendo a que se trata de um indicador de oxidação secundária, mas não só. Atendendo a que se trata de uma curva experimental, a sua evolução poderá ser considerada gradual e tendencialmente ascendente, caso se considere OFB5 um resultado discrepante, a eliminar. Após aquele ponto, **K₂₆₈** apresenta poucas diferenças significativas entre amostras (há coalescência de intervalos e repetibilidade de letras comuns: **c**, **cd** e **d**). Comparando com a avaliação por **CPT**, inicialmente a amostra OFB0 demonstra o bom estado do óleo, mas imediatamente após a 2ª fritura, o teste indica que se deve mudar o óleo. Esta indicação é acompanhada por um aumento pronunciado em **K₂₃₂** (peroxidação) e menos expressivo em **K₂₆₈** (reações terminais). Após a 10ª fritura - onde se atinge máximo de **K₂₃₂** e no teste de **CPT**, o nível mais elevado de degradação (**bad**) - a evolução dos parâmetros **K₂₃₂** e **K₂₆₈** é compatível com a das alterações que sinalizam: descendente, no caso da primeira, por diminuição da incidência das reacções de oxidação primária; ascendente, no caso da segunda, por acumulação de produtos secundários da oxidação.

No caso da fritura de batatas **com reposição** de óleo novo (Figura 33), a curva para o parâmetro **K₂₃₂** (**azul**) apresenta comportamento gaussiano, já observado na curva correspondente, sem reposição de óleo novo. O máximo da curva observa-se também para OFB10. As diferenças são significativas entre amostras (OFB0 a OFB25), antes e após se atingir o máximo da curva (não existe coalescência de intervalos, nem repetibilidade de letras comuns). A curva do parâmetro **K₂₆₈** (**vermelha**), mostra que a prática de reposição produz efeitos neste parâmetro. Na fase inicial há um aumento nos valores deste parâmetro – OFB0 a OFB5 – onde se apresentam diferenças significativas entre amostras (não existe coalescência de intervalos, nem repetibilidade de letras comuns). Após a 10ª fritura e com a reposição de óleo novo, **K₂₆₈** tende a diminuir, finalizando com um pequeno patamar de mínimos, entre as amostras OFB15 a OFB25, onde não se registam diferenças significativas (ou seja existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **a**);

este comportamento da curva sugere que a oxidação secundária seja residual, após reposição de óleo.

Contudo, a avaliação por teste de **CPT**, que atribui a classificação de mau (*bad*) a partir da 20ª fritura, contraria a última conclusão. Por outro lado, visto que o óleo é sempre o mesmo em todas as frituras, é espectável que a sua degradação fique mais acentuada ao longo das frituras, o que se valida com todos os restantes parâmetros.

No caso fritura de *nuggets* de frango **com reposição** de óleo novo (Figura 34), pode-se verificar que a curva do parâmetro **K₂₃₂ (azul)** apresenta uma evolução gaussiana, atingindo um máximo pronunciado na curva, para OFN10. Para todos os pontos observam-se diferenças significativas (não existe coalescência de intervalos, nem repetição de letras comuns). Após o máximo, à 10ª fritura (OFN10), este parâmetro tem tendência a diminuir, apresentando um patamar no fim da curva, onde não existem diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **g**). Quanto ao parâmetro **K₂₆₈ (vermelho)**, este indicador vai aumentando de valor, na fase inicial da curva, até se atingir um máximo (OFN5) - este máximo à 5ª fritura aparece, repetidamente, em toda as quatro curvas analisadas - e logo após diminui. Na fase final da curva, **K₂₆₈** tende a aumentar ligeiramente entre as amostras OFN20 e OFN25. Apresentam-se diferenças significativas ao longo de toda a curva (não existe coalescência de intervalos, nem repetição de letras comuns). Em relação aos CPT, à 2ª fritura é recomendada a substituição do óleo e à 10ª o óleo é classificado como mau (*bad*) impróprio para utilização alimentar. A reposição melhora a sua qualidade, mas como já foi referido, não de forma a que possa ser reutilizado.

Na fritura de *nuggets* de frango **sem reposição** de óleo novo (Figura 34), verifica-se que o comportamento em ambos os parâmetros - **K₂₃₂** e **K₂₆₈**, são muito idênticos ao que se passa no caso anterior. Quanto à determinação dos CPT, verifica-se que sem reposição de óleo novo ao longo da fritura, atinge-se o ponto de degradação máximo (*bad*) na 15ª fritura.

As Figuras 35 e 36, demonstram o que acontece em relação ao parâmetro de absorvência Δ_{268} , para a fritura de batatas e de *nuggets* de frango.

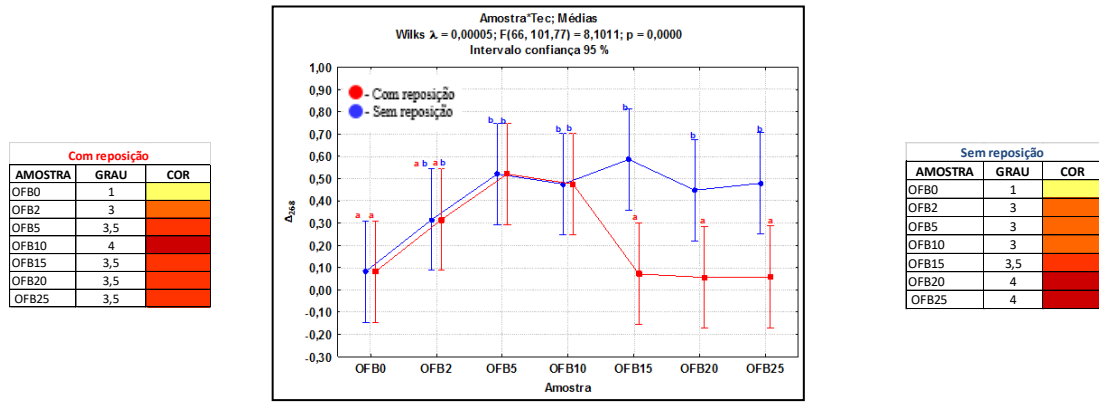


Figura 35- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – Δ_{268} no caso da fritura de batatas aos cubos

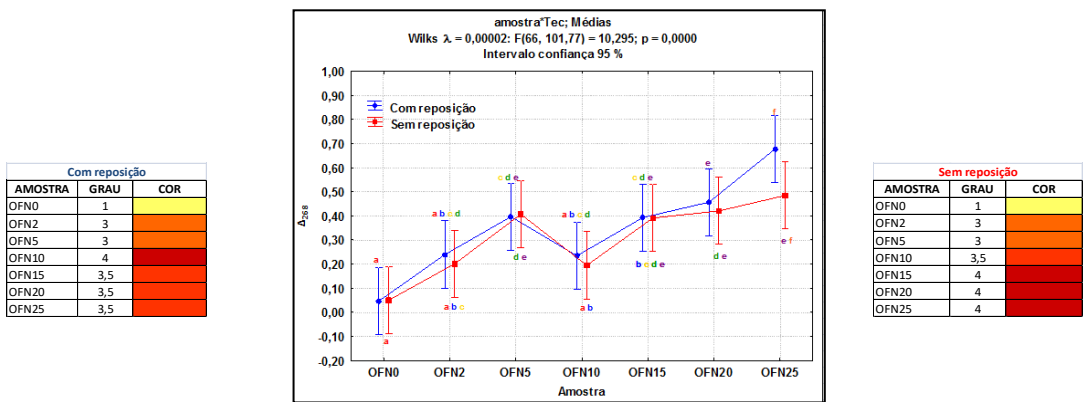


Figura 36- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – Δ_{268} no caso da fritura de nuggets de frango

O gráfico da Figura 35 corresponde à representação gráfica do parâmetro Δ_{268} da fritura de batatas aos cubos **com e sem reposição** de óleo novo. Pode-se constatar que ambas as curvas (**azul e vermelha**) têm um comportamento semelhante até à 10ª fritura, não apresentando diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetibilidade de letras comuns: **a, ab** e **b**). Na fase final das curvas, estas evoluem de forma distinta, a curva que corresponde à fritura de batatas **sem reposição** de óleo novo (**azul**), o parâmetro tem tendência a manter-se estacionário, contrariamente à curva que corresponde à fritura de batatas **com reposição** de óleo novo, que tem tendência a diminuir (e depois manter-se, também, estacionário). Comportamento didtinto se verifica no gráfico da Figura 36. No caso da fritura de *nuggets* de frango **com e sem reposição** de óleo novo, Δ_{268} tem tendência a aumentar, embora de um modo geral as diferenças sejam pouco significativas.

A absorvência no UV (**AbsUV**) é um dos parâmetros que consta do normativo para análise de óleos alimentares. A sua complexidade metodológica, morosidade (na execução e no tratamento de dados), elevado consumo de reagentes e dispersão de resposta (caso a natureza e preparação da amostra e/ou a calibração analítica não sejam adequadas), tornam-no inadequado como IDQ. Resultados de Ventura (2014) e Gariso (2011), mostram que a técnica é muito sensível à natureza e composição da matriz original, mais do que qualquer técnica volumétrica ensaiada neste estudo. No entanto, por essa mesma razão, pela possibilidade de utilizar esta metodologia na detecção de fraudes (em especial através do coeficiente **K₂₆₈**) e atendendo a que o coeficiente de extinção **K₂₃₂**, em especial, sinaliza o efeito de peroxidação de modo muito semelhante ao Índice de Peróxidos (IP), considera-se, nesta fase, que **Abs UV** se deve manter como possível **Método de Referência** (MR).

2.5. Cor CIELab

A cor do óleo depende da qualidade da refinação que este sofreu e dos alimentos que se fritam. Consequentemente, a cor do óleo irá depender do teor inicial de duplas ligações e dos próprios alimentos. Em óleos alimentares usados ocorre ainda a absorção ou passagem dos pigmentos escuros dos alimentos para o óleo e também o escurecimento do alimento devido às reacções de *Maillard* (Arce *et al.*, 2002), bem como a polimerização, na fase terminal do processo de oxidação térmica do óleo (Choe *et al.*, 2007). Para a cor CIELab, as leituras, foram realizadas por método directo, em condições de repetibilidade (n=5), utilizando um colorímetro de reflectância *KONICA MINOLTA* modelo CR-400, controlado pelo programa *SpectraMagic NX*.

Nas representações gráficas seguintes (Figuras 37 a 40) são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros L*, a*, b*, C* e H° relativos às amostras de óleos submetidos a fritura de batatas em cubos e *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo.

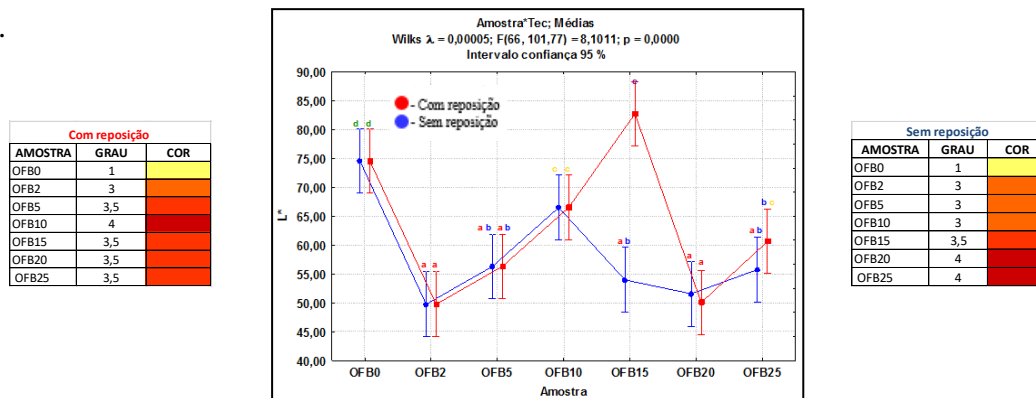


Figura 37- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – L* no caso da fritura de batatas aos cubos

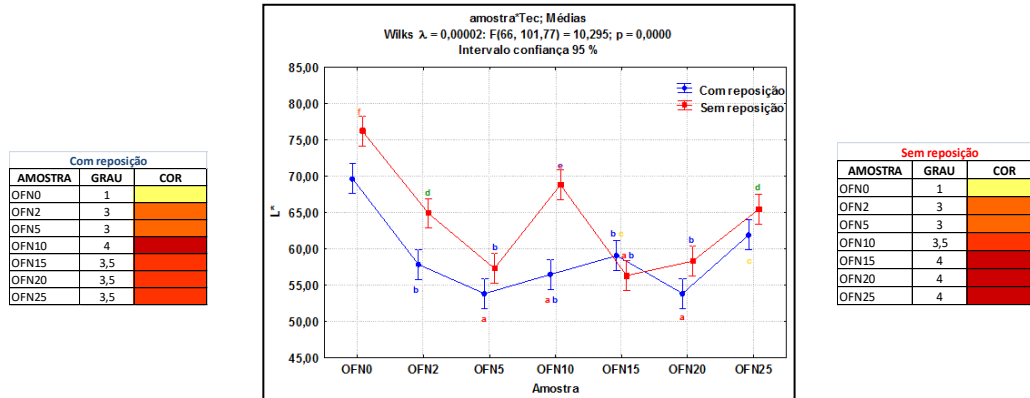


Figura 38- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – L* no caso da fritura de *nuggets* de frango

Para o parâmetro L*, como a Figura 37 indica, para ambas as situações (**com e sem reposição** de óleo novo na fritura de batatas), o comportamento das curvas experimentais é semelhante, excepto num ponto isolado, OFB15. Regista-se uma diminuição significativa da luminosidade, L*, da amostra OFB0 para OFB2, apresentando diferenças significativas entre as amostras (não existe coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns). Entre OFB2 e OFB5 as curvas invertem o sentido, mas as diferenças não são consideradas significativas (letras comuns). Seguidamente há um incremento de L*, com diferenças significativas entre OFB5 e OFB10 (não existe coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns).

Na curva experimental que corresponde à fritura de batatas **com reposição** de óleo novo (**vermelha**), verifica-se um aumento da luminosidade, L*, muito significativo, na amostra OFB15, que determina o ponto máximo absoluto da curva. Este pode ser directamente relacionado com aquela prática de reposição de óleo. Com efeito, o parâmetro L* diminui muito significativamente no ponto imediatamente a seguir, OFB20. Acresce que a curva correspondente à fritura de batatas **sem reposição** de óleo novo (**azul**), não apresenta aquele comportamento (o máximo é relativo e dá-se mais cedo, em OFB10). Após o respectivo máximo, ambas as curvas evidenciam a mesma evolução: em óleos submetidos a elevada reutilização em fritura, a luminosidade, L*; diminui tendencialmente, apresentando diferenças pouco significativas (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **a e ab**).

Estes resultados são concordantes com os obtidos no biénio anterior (2012-2013). Bermejo (2014) observou a diminuição da luminosidade, L*, nos três óleos, com o aumento do grau de degradação. No estudo de Ventura (2014) - que analisou 14 óleos usados

sequenciados de A a N -, foi observada uma diminuição significativa da luminosidade, L^* , do óleo A para o óleo B, seguida de um aumento, também com diferenças significativas para C, D e E e depois, de F a N, uma tendência decrescente. Contudo, segundo Ventura (2014), esta a curva caracteriza-se pela sua elevada dispersão, aproximando-se de um *modelo estacionário*, devido às oscilações do parâmetro L^* entre óleos, influenciados pelas diferentes características da matriz original.

Em relação à representação gráfica que explica o caso da fritura de *nuggets* de frango com e sem reposição de óleo novo (Figura 38), pode-se verificar um comportamento muito idêntico ao registado com os ensaios de fritura de batatas em cubos. Há uma diminuição significativa de L^* ao longo das curvas experimentais, de OFN0 a OFN5, seguida de um aumento mais ligeiro que o observado no produto anterior, atingindo-se os pontos máximos de ambas as curvas na amostra OFN10 – sendo o máximo mais pronunciado, no caso da fritura **com reposição** de óleo (**azul**).

Após as curvas atingirem os máximos, L^* diminui até OFN20, registando-se - tal como na Figura 37, mas apenas significativa na Figura 38 -, nova inversão de sentido, entre OFN20 e OFN25.

Analisando, em conjunto, os resultados obtidos nos dois biénios, conclui-se que o parâmetro luminosidade, L^* , ainda que seja relacionável com o grau de uso em fritura, é afectado por um conjunto de variáveis imponderáveis, relacionadas com a falta de rastreabilidade e que, mesmo em condições de ensaio controladas (como as do presente estudo), o comportamento das curvas caracteriza-se pela sua dispersão, sendo essencialmente *estacionário*. O mesmo se verifica na prova de estabilidade, apresentada neste trabalho (ver **3.5 – Cor CIELab; Ensaio de Estabilidade**), onde um (mesmo) óleo (inicialmente em embalagem de origem, selada), é submetido a exposição ao calor (prova de estufa). Não obstante, a grande diminuição da luminosidade L^* dá-se logo numa fase inicial, à segunda fritura (OFB2, OFN2), quando o teste de CPT dá também indicação para substituição do óleo, conforme se verifica na Figuras 39. A dispersão de resultados tornam, contudo, o parâmetro L^* , desinteressante como *Indicador de Degradação da Qualidade (IDQ)* para óleos usados.

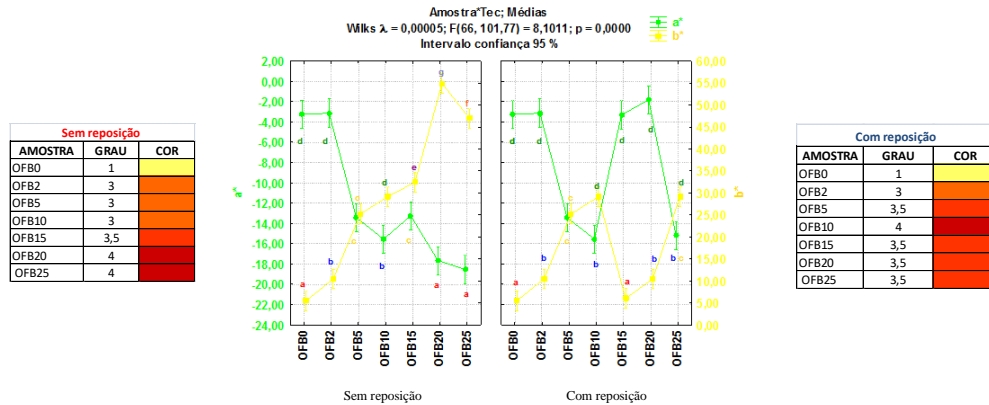


Figura 39- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – a* e b* no caso da fritura de batatas aos cubos

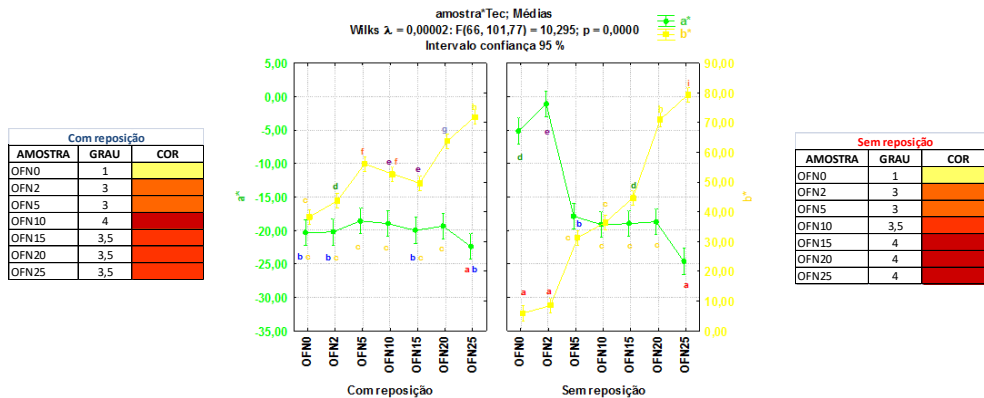


Figura 40- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – a* e b* no caso da fritura de nuggets de frango

A coordenada cromática a* (negativa, verde) e a coordenada cromática b* (positiva, amarela), representadas nas figuras 39 e 40, posicionam as amostras no segundo quadrante no diagrama da cor CIELab (ver Anexo II), a que correspondem tonalidades amarelo-esverdeadas.

Na coordenada cromática a* da Figura 39, no caso da fritura de batata **sem reposição** a evolução dá-se para valores mais negativos (curva descendente), pese embora não se registarem diferenças significativas na sequenciação dos pontos intermédios (existe coalescência de intervalos e repetibilidade de letras comuns: d, c e a); as diferenças são pequenas mas significativas nas seguintes situações: OFB2→OFB5; OFB5→OFB10; OFB10→OFB15 e OFB15→OFB20.

Bermejo (2014) observou uma ligeira mas significativa, diminuição de a* (negativa, verde), em óleos com degradação crescente. Ventura (2014) observou um comportamento essencialmente estacionário para esta coordenada cromática, cuja

dispersão sugere uma maior influência da própria matriz de origem, não sendo significativamente influenciada pelo estado de degradação do óleo.

Quanto à evolução da coordenada cromática b^* , verifica-se que este parâmetro tende claramente a aumentar ao longo das frituras, apresentando os óleos cores cada vez intensas e amareladas. Verificam-se diferenças significativas ao longo da curva (não existe coalescência de intervalos nem repetibilidade de letras comuns), apesar do pequeno patamar intermédio, essencialmente estacionário e sem diferenças significativas, entre OFB5 e OFB15.

Segundo Kiritsakis (1992), a foto-oxidação e a oxidação térmica são responsáveis pelo aumento da tonalidade amarelada nos óleos, que foi também observada por Bermejo (2014) e Ventura (2014).

No caso do gráfico correspondente à fritura de batatas **com reposição** de óleo novo, a curva da coordenada cromática a^* (negativa, verde), pese embora a dispersão de resultados, apresenta um comportamento aproximadamente estacionário, como foi observado por Ventura (2014).

A coordenada cromática b^* (positiva, amarela), **com reposição** de óleo novo, evidencia, contrariamente, uma clara evolução ascendente, já observada no estudo de fritura de batatas sem reposição de óleo. A curva mostra que amostras mais degradadas são também amostras mais amarelas. Este parâmetro aumenta ao longo de toda curva, com exceção da amostra OFB15 - que sofre a influência da reposição de óleo novo - onde b^* diminui para valores idênticos aos das primeiras amostras (OFB0). Para os óleos mais degradados (OFB15 a OFB25) regista-se um aumento ligeiro de b^* até o fim da curva, sendo significativas as diferenças (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **a, b e d**).

Em relação à comparação de cores, analisando comparativamente as duas técnicas (com e sem reposição de óleo), verificou-se que as amostras de óleo que foram submetidas a fritura de batatas sem reposição de óleo novo são mais amarelas (a partir de OFB15), isto é, a variação da coordenada cromática b^* é mais significativa, quando não se recorre à prática de reposição de óleo novo.

Comparando os resultados das coordenadas cromáticas a^* e b^* do sistema CIELab com os resultados do teste rápido de CPT, verifica-se, ainda, que apesar do óleo adquirir uma coloração mais acentuada (amarelo-esverdeado) quanto maior for o seu grau de degradação - sobretudo por influência da coordenada b^* - a variação da resposta daqueles parâmetros de cor ocorre, de forma significativa, mais tardiamente que a do teste de CPT.

A Figura 40 corresponde a duas situações de fritura de *nuggets* de frango: com ou sem reposição de óleo novo. As conclusões são muito idênticas às do caso anterior (Figura 39). No caso da fritura de *nuggets* **com reposição** de óleo novo, a coordenada cromática a^* (negativa, verde) tem um comportamento aproximadamente constante, não revelando diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e letras comuns: **bc e c**). Na fritura de *nuggets* **sem reposição** de óleo novo, a mesma coordenada a^* (negativa, verde) aumenta ligeiramente de OFN0→OFN2, atingindo um ponto máximo e seguidamente tende a diminuir até ao fim da curva, apresentando um pequeno patamar entre as amostras OFN10 a OFN20, sem diferenças significativas (há coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **c**).

Estas situações sugerem, quando analisadas em conjunto com os restantes resultados obtidos nos dois biénios do projecto, que a coordenada cromática a^* é deinteressante, como *Indicador de Degradação da Qualidade (IDQ)*, uma vez que a suas alterações com o uso em fritura são pouco significativas.

No caso da fritura de *nuggets* de frango **sem reposição** de óleo novo, a coordenada cromática b^* (positiva, amarela) apresenta uma evidente regularidade na sua tendência em aumentar ao longo da curva, apresentando sempre diferenças significativas entre amostras (não existe coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns). Na mesma curva, o parâmetro b^* (positivo, amarelo) regista um pequeno patamar inicial, entre OFN0 e OFN2, onde não revelam diferenças significativas (há coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **a**). Em seguida, b^* tende a aumentar exponencialmente e quanto mais elevados forem os valores de b^* , mais amarelas são as amostras dos óleos. Na curva **com reposição** de óleo novo, a variável b^* diminui de OFN5 a OFN10, embora as diferenças tenham pouco significado.

Nas frituras com *nuggets*, as amostras de óleo são praticamente amarelas e, quanto mais vezes o óleo for utilizado, mais acentuada é a sua cor (amarela), independentemente de se tratar de uma fritura com ou sem reposição de óleo novo. Pode-se, ainda, constatar que, com a reutilização sucessiva do óleo, se observa, na fritura dos *nuggets*, uma coloração amarela (b^*) mais intensa do que a registada nos ensaios de fritura de batata, onde não são produzidos resíduos de pão ralado. Estes resíduos intervêm na cor do óleo e são responsáveis pelas diferenças observadas entre os dois tipos de ensaio.

A partir da amostra OFN15, o teste de CPT, indica que o óleo se encontra severamente degradado, em consonância com os dados da coordenada b^* , que mostram que a sua cor é acentuada (muito amarela) e significativamente diferente do óleo sem uso:

logo, aqueles óleos já não se encontram próprios para confeccionar alimentos. Contudo, tal como no caso anterior, o teste de CPT, sinaliza mais precocemente a necessidade de substituir o óleo de fritura.

Os valores de croma ou quantidade de cor (C^*), quanto mais fortes e puros são, mais afastados se encontram da origem das coordenadas, no diagrama de cor CIELab (Lima & Laranjeira, 2011; Lima, 2007).

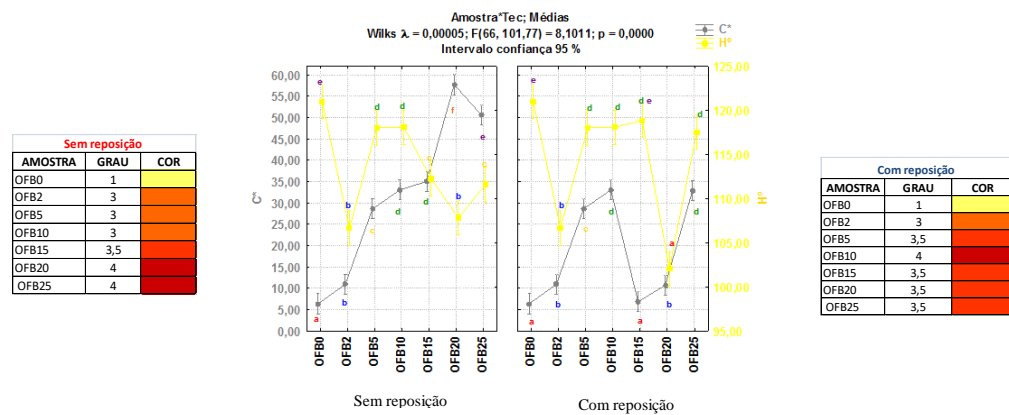


Figura 41- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – C^* e H° no caso da fritura de batatas aos cubos

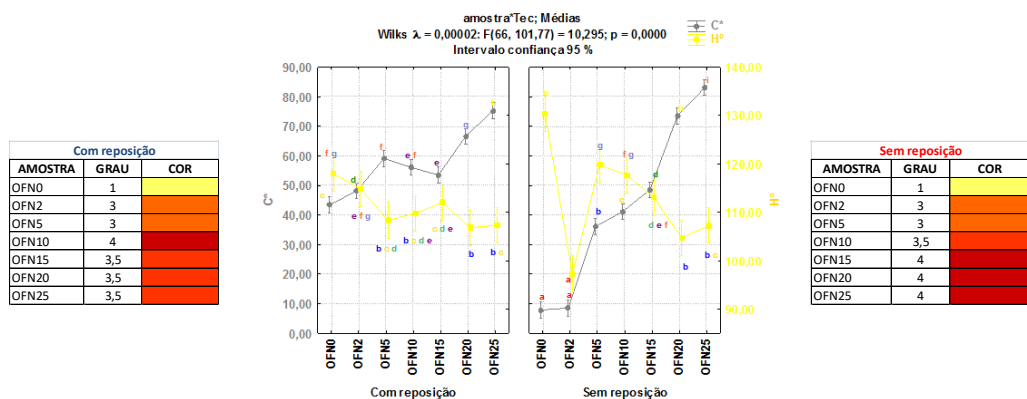


Figura 42- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – C^* e H° no caso da fritura de nuggets de frango

Na representação gráfica da Figura 41 que corresponde à fritura de batatas com e sem reposição de óleo novo, pode-se verificar que em relação ao croma (C^*) e no caso da fritura **sem reposição**, C^* tende a aumentar gradualmente ao longo da curva experimental, logo após as primeiras frituras, caracterizadas por diferenças significativas, excepto entre as amostras OFN10 e OFN15, que revelam um pequeno patamar onde a cor adquire mais estabilidade (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **d**). Contudo, as amostras OFN20 e OFN25 indicam uma cor mais pura e mais intensa, pois o croma C^* é mais elevado.

Em relação à fritura de batatas **com reposição** de óleo novo, o croma C^* tem tendência a aumentar ao longo das frituras sucessivas, com exceção a OFB10→OFB15 C^* diminui. No fim da curva o croma retorna aos valores iniciais, revelando diferenças pouco significativas (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **a**, **b** e **d**).

A evolução destas curvas, para o parâmetro croma, C^* , assemelha-se muito ao da coordenada cromática b^* , para as mesmas condições de ensaio.

Em relação à coordenada H° (tonalidade), aplicam-se praticamente as mesmas considerações feitas para a coordenada cromática a^* . Os óleos exibem tonalidades amarelo-esverdeadas (atendendo que H° se posiciona no segundo quadrante do diagrama cor CIELab, $90^\circ < H^\circ < 180^\circ$).

No caso da fritura de batatas **sem reposição** de óleo novo, H° (tonalidade) é aproximadamente estacionário, mantendo-se a mesma tonalidade. No início da curva, H° tende a diminuir – OFB0 a OFB2, aumentando logo após e apresentando um pequeno patamar nas amostras OFB5 a OFB10, sem diferenças significativas (repetição de letras comuns: **d**). A curva volta a diminuir, regressando a valores de H° próximos aos iniciais em OFB2 (**b**). No fim, há um ligeiro aumento para a amostra OFB25.

No ensaio **com reposição** de óleo novo, o parâmetro H° tem um comportamento semelhante ao caso anterior (com reposição de óleo novo), é aproximadamente estacionário, apresentando diferenças significativas entre amostras, com exceção a um pequeno patamar entre OFB5 a OFB15 (repetição letras comuns: **d** e **de**).

O conjunto destes resultados, bem como os seguintes, os da prova de estabilidade (ver **3.5 Cor CIELab – Ensaio de Estabilidade**) e os obtidos por Ventura (2014) no biénio anterior, sugerem que a tonalidade H° dos óleos (tal como a coordenada a^*), estará relacionada com a matriz de origem, não sendo significativamente influenciada pelo estado de degradação do óleo. Com efeito, as conclusões retiradas da figura 42 são muito idênticas.

No caso da fritura de *nuggets* **com reposição** de óleo novo, o croma C^* tem tendência a aumentar ao longo da curva experimental. A curva apresenta diferenças significativas entre amostras (não há coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns). Existe um ligeiro patamar – OFN5 a OFN15 que indica diferenças pouco, significativas (repetição de letras comuns: **f**, **ef** e **e**).

Na fritura de *nuggets* **sem reposição** de óleo novo, verifica-se que o croma C^* inicia a curva com um pequeno patamar, de OFN0 a OFN2 (existe coalescência de intervalos e

repetição de letras comuns: **a**). Seguidamente há um grande aumento neste parâmetro (que acompanha a evolução da coordenada b^*), tornando a sua cor mais forte e mais pura, pois C^* encontra-se afastado da origem das coordenadas do diagrama da cor CIELab. A curva apresenta diferenças significativas entre as amostras consecutivas de óleos, verificando-se a inexistência de repetição de letras comuns.

Quanto à tonalidade (H°), tende a diminuir ao longo da curva, no ensaio de fritura **com reposição** de óleo novo, apresentando poucas diferenças significativas nas amostras OFN5 a OFN15 (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **bcd**, **bcde** e **cde**). Seguidamente há uma ligeira diminuição do parâmetro, de OFN20 a OFN25. Em relação à tonalidade (H°), no caso fritura de *nuggets* **sem reposição**, H° apresenta um comportamento aproximadamente estacionário.

Verifica-se nestes dois casos (com e sem reposição de óleo novo) que as amostras de óleo sem reposição são as mais amarelas.

Comparando a cor das amostras com o que acontece com os resultados obtidos no teste de CPT, verifica-se que as amostras mais amarelas (valores de b^* e C^* superiores) são as mais degradadas; contudo, o teste de CPT, sinaliza mais precocemente a necessidade de substituição do óleo de fritura.

Analisando globalmente os resultados de cor CIELab, estes sugerem que se trata de um método analítico promissor, mas apenas as **coordenadas b^* e C^*** reúnem os requisitos necessários enquanto **Indicadores de Degradação da Qualidade** (IDQ).

2.6. Controlo microbiológico

Apenas se realizou o controlo microbiológico nas amostras submetidas a fritura, visto que não se justificava realizar para as amostras submetidas às provas de estabilidade, devido ao baixo número de microrganismos encontrados nestas amostras. Os resultados obtidos na análise microbiológica, para as amostras submetidas às condições de fritura referidas, apresentam-se nos Quadros 8 a 10.

o Óleos alimentares 9 amostras:

- OFSB 15^a - (Óleo da 15^a fritura de batatas sem reposição de óleo novo);
- OFSB 20^a - (Óleo da 20^a fritura de batatas sem reposição de óleo novo);
- OFSB 25^a - (Óleo da 25^a fritura de batatas sem reposição de óleo novo).

- OFCB 15^a - (Óleo da 15^a fritura de batatas com reposição de óleo novo);
- OFCB 20^a - (Óleo da 20^a fritura de batatas com reposição de óleo novo);
- OFCB 25^a - (Óleo da 25^a fritura de batatas com reposição de óleo novo).

- OFSN 15^a (Óleo da 15^a fritura de *nuggets* sem reposição de óleo novo);
- OFSN 20^a (Óleo da 20^a fritura de *nuggets* sem reposição de óleo novo);
- OFSN 25^a (Óleo da 25^a fritura de *nuggets* sem reposição de óleo novo).

Quadro 8- Resultados obtidos da análise microbiológica das amostras de óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo.

Amostra de Óleo	Contagem de microrganismos lipolíticos a 30°C u.f.c./mL (LIPO)	Contagem de fungos lipolíticos 25°C u.f.c./mL (LIPO+cloran.)	Contagem de fungos xerófilos a 25°C u.f.c./mL (DG18)
OFSB 15	1,8x10 ²	<1	<1
OFSB 20	4,6x10 ²	<1	<1
OFSB 25	3	<1	2,0x10

Quadro 9- Resultados obtidos da análise microbiológica das amostras de óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo.

Amostra de Óleo	Contagem de microrganismos lipolíticos a 30°C u.f.c./mL (LIPO)	Contagem de fungos lipolíticos 25°C u.f.c./mL (LIPO+cloran.)	Contagem de fungos xerófilos a 25°C u.f.c./mL (DG18)
OFCB 15	1,0x10 ²	<1	<1
OFCB 20	1,8x10 ³	<1	<1
OFCB 25	3,5x10 ²	<1	1,0x10

Quadro 10- Resultados obtidos da análise microbiológica das amostras de óleos alimentares submetidos a fritura de *nuggets* de frango, sem reposição de óleo novo.

Amostra de Óleo	Contagem de microrganismos lipolíticos a 30°C u.f.c./mL (LIPO)	Contagem de fungos lipolíticos 25°C u.f.c./mL (LIPO+cloran.)	Contagem de fungos xerófilos a 25°C u.f.c./mL (DG18)
OFSN 15	1,5x10 ³	<1	1,0x10
OFSN 20	<1	<1	<1
OFSN 25	8	1,0x10	<1

Nos Quadros 8, 9 e 10 apresentam-se os resultados obtidos no controlo microbiológico realizado. Estes óleos foram submetidos a frituras sucessivas e em

diferentes alimentos (batatas e *nuggets*), no entanto a carga microbiana revelou-se pouco significativa.

Como se pode verificar nas amostras **OFSB 15** e **OFSB 20**, apenas foram encontrados microrganismos lipolíticos, na amostra **OFSB 25** verificou-se a presença de microrganismos lipolíticos a 30°C e também de fungos xerófilos a 25°C. Este resultado está de acordo com o expectável, uma vez que visto que esta última amostra foi submetida a mais frituras, logo proporcionou um ambiente mais favorável para o desenvolvimento de fungos xerófilos (presença de água e resíduos do alimento). O mesmo comportamento se verifica quanto às amostras **OFCB 15**, **OFCB 20** e **OFCB 25**.

No último grupo de amostras, foram utilizados *nuggets* de frango na fritura e sem reposição de óleo novo, obteve-se uma maior dispersão de resultados. Na amostra **OFSN 15** constatou-se o aparecimento de microrganismos lipolíticos e também de fungos xerófilos. Na amostra **OFSN 25** observou-se a presença de microrganismos lipolíticos e de fungos lipolíticos (em nenhuma das amostras anteriores foram encontrados estes fungos). Por fim, na amostra **OFSN 20** não foi encontrado qualquer um destes grupos microbianos.

Segundo Jianxin (2006), a presença de microrganismos lipolíticos em óleos usados e armazenados é um factor importante para a deterioração destes, fazendo aumentar o índice de acidez e índice de peróxidos, sendo o grau de degradação proporcional ao número de microrganismos presentes. O número de microrganismos, quantidade de humidade no óleo e a temperatura de armazenamento são factores que influenciam o processo de lipólises dos microrganismos e estes determinam o grau de deterioração do óleo.

As medidas para controlar o crescimento de microrganismos em óleos alimentares usados e prevenir a deterioração destes passa pela aplicação de boas práticas de higiene e boas práticas de fabrico durante a confecção de alimentos, controlo de temperatura de armazenamento e humidade.

3. Ensaio de Estabilidade

O ensaio de estabilidade descrito no presente projecto, constitui um teste de simulação realizado em tempo acelerado, aplicado a óleo alimentar novo, que procura induzir em laboratório condições de degradação equivalentes às de vida de prateleira do óleo, no armazenamento em contexto real (Laranjeira *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 1998). Como já foi referido, trata-se de um ensaio de estabilidade ao calor (prova de estufa). O teste teve um ciclo de duração de 14 semanas, simulando um armazenamento em tempo real de 28 meses-equivalente.

Nas figuras seguintes (Figuras 43 a 50), apresentam-se as representações gráficas relativas aos parâmetros analisados: AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab. Os resultados experimentais obtidos neste ensaio, encontram-se nos quadros do **Apêndice IV**.

A dimensão da amostra de laboratório é de três embalagens/garrafas do óleo alimentar, de marca própria do Grupo *Os Mosqueteiros*. Cada amostra para análise foi preparada em triplicado, reunindo tomas de idêntico volume nas diferentes embalagens, todas do mesmo lote, a fim de minimizar os efeitos das variáveis “toma/garrafa” e “localização/ponto de recolha em estufa” na prova de estabilidade ao calor.

Os resultados obtidos nos ensaios, foram analisados pelo teste de significância multivariada de *Wilks* (ver **Apêndice IV**), onde se verificou haver interacção entre as duas variáveis independentes, “amostra” e “variedade de parâmetros físico-químicos”.

As curvas dizem respeito a valores médios de cada parâmetro, obtidos em triplicados de amostras das três embalagens originais (G1, G2, G3), inicialmente seladas e conservadas à temperatura ambiente e após oito colheitas sucessivas (R0, R2, R4, R6, R8, R10, R12 e R14), durante um período total de permanência de 14 semanas, com exposição contínua ao ar da estufa, a 39°C. Nas sucessivas recolhas no tempo, foram retiradas tomas de 40mL de cada garrafa, reunidas numa amostra, homogeneizadas e conservadas em frasco fechado, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, até à sua análise. Após cada colheita, as embalagens foram conservadas fechadas, no interior da estufa.

Métodos clássicos volumétricos

Em todos os gráficos dos métodos clássicos volumétricos, estão incluídas tabelas auxiliares que correlacionam a avaliação dos Compostos Polares Totais (CPT) ao longo do ensaio. Para melhor interpretação serão acompanhadas com a respectiva legenda. Os resultados experimentais obtidos no presente projecto (2014-2015), em relação ao estudo de estabilidade ao calor, encontram-se nos quadros do **Apêndice IV**.

3.1.Acidez total (AT)

Na Figura 43 mostram-se resultados da Acidez Total (AT) na prova de estabilidade ao calor, aplicado a óleo novo, cuja dimensão da amostra era de três embalagens/garrafas do mesmo óleo (G1, G2 e G3), onde foram retirados 40mL de cada garrafa e homogeneizados num só frasco. Os códigos OE0 a OE14 correspondem às sucessivas

recolhas ao longo do tempo, durante a permanência das embalagens em estufa, ao longo de 14 semanas.

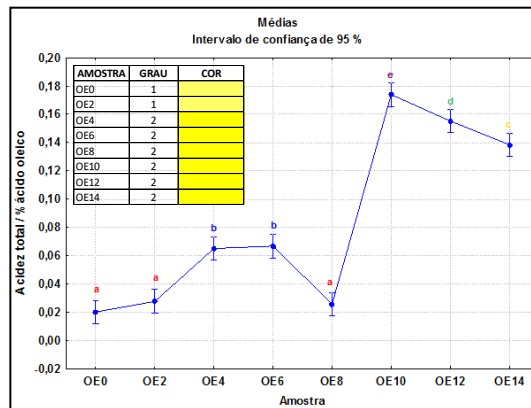


Figura 43 – Representação gráfica do parâmetro Acidez Total nas provas de estabilidade em estufa (39°C)

Legenda

1	<i>good</i>	
2	<i>still good</i>	
3	<i>replace</i>	
4	<i>bad</i>	

No gráfico da Figura 43, pode-se verificar um aumento gradual do parâmetro **AT** ao longo do tempo de permanência na estufa, pese embora alguma dispersão ou irregularidade no andamento da curva. Com efeito, observa-se um decréscimo de **AT** no ponto da amostra OE8, mas ainda que a diferença seja considerada estatisticamente significativa (letras diferentes), a magnitude dos valores de acidez total, nesta fase da curva, é muito baixa, pelo que os erros preparativos, de leitura e instrumentais, associados a este método clássico volumétrico, facilmente poderão justificar esta aparente anomalia (teoricamente **AT** continuar sempre a aumentar). O mesmo se passa em relação à inversão da **AT** registada nos três últimos pontos da curva: OE10 a OE14.

A degradação hidrolítica dos óleos inicia-se com a hidrólise dos acilgliceróis e libertação dos ácidos gordos (AGL) de cadeia longa. As curvas experimentais apresentam uma fase inicial (OE0-OE8), que sugere um período de indução (Silva *et al.*, 1998), onde praticamente não há alterações de acidez total (observa-se coalescência de intervalos e a repetições de letras comuns: **a** e **b**; as diferenças têm pouco significado real). A partir da oitava semana (OE8), observa-se uma segunda fase, na qual se regista um aumento significativo da **AT**, entre a oitava e décima semana (OE10). A partir da amostra OE10, a

curva experimental mostra um decréscimo ligeiro até OE14, apresentando diferenças significativas entre amostras (não apresenta coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns: **e**, **d** e **c**); contudo, teoricamente, a evolução deverá corresponder a um abrandamento do crescimento e não exactamente a uma inversão de sentido.

A evolução desta curva experimental é globalmente compatível com o facto das reacções de hidrólise serem catalizadas pelo calor e pela própria acidez crescente do meio, mas tendo-se verificado, ao longo de todo o ensaio, que a degradação hidrolítica é ainda incipiente, os erros experimentais têm uma maior incidência nos resultados e podem distorcer o andamento, tendo em conta os baixos valores de acidez total registados.

Esta interpretação é reforçada pelos resultados colorimétricos do teste rápido de CPT. Nas primeiras semanas as amostras OE0 e OE2 revelaram que o óleo encontra-se em bom estado e nas seguintes semanas (OE4 a OE14), os óleos ainda continuam a ser próprios para confeccionar alimentos. Não se verifica degradação acentuada, mas sim muito ligeira e lenta, ao longo de todo o ensaio de estabilidade, que simula um armazenamento de 28 meses-equivalente.

Conjugando todas as observações, para este parâmetro, realizadas no presente estudo e ao longo dos dois biénios do projecto (2012-2015), considera-se que o método é suficientemente sensível às alterações paramétricas que monitoriza (acidez total) e que o parâmetro **AT** se perfila como **Indicador de Degradação da Qualidade (IDQ)**, tanto para óleos usados em fritura (Laranjeira *et al.*, 2014a), quanto para os armazenados de longa vida útil.

3.2. Índice de peróxidos (IP)

Na Figura 44 revelam-se os resultados obtidos das provas de estabilidade ao calor, para o parâmetro Índice de Peróxidos (**IP**).

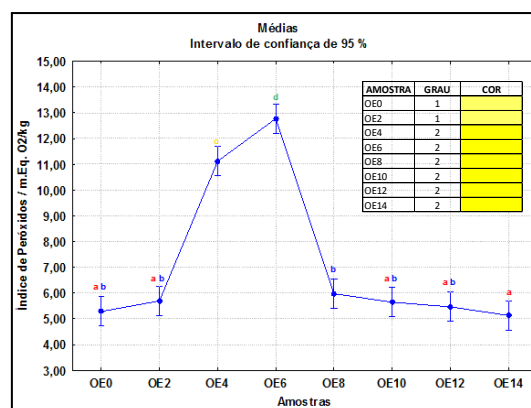


Figura 44 – Representação gráfica do parâmetro Índice de Peróxidos nas provas de estabilidade em estufa (39°C)

Na representação gráfica da Figura 44 observa-se uma evolução gaussiana para este parâmetro, perfeitamente definida, com um patamar inicial entre OE0 e OE2 (correspondente às semanas 0 a 2), que se associa à fase de iniciação ou período de indução referido por Silva *et al.* (1998), onde a peroxidação é pouco expressiva e não se registam, para este parâmetro, diferenças significativas entre tomas e recolhas (existe coalescência de intervalos de confiança e a repetibilidade de letras comuns: **ab**). A partir da amostra OE2 observa-se um andamento sinusoidal (gaussiano) com o prolongamento dos tempos de ensaio.

O rápido aumento do **IP** associa-se à fase de oxidação primária (peroxidação crescente), onde se registam diferenças significativas entre recolhas (OE2, OE4 e OE6). A amostra OE6 revela o máximo da curva neste parâmetro - correspondente a 12 meses-equivalente, em condições reais de armazenamento -, seguindo-se um decréscimo da curva, muito acentuado. No final da curva apresenta-se um pequeno patamar entre as amostras OE10 e OE12 apresentando valores idênticos aos da fase inicial da curva – OE0 e OE2 – não apresentando diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **ab**). Um aspecto a realçar a partir deste teste de simulação (Figura 44), é que mesmo sem ter sido utilizado em fritura – e portanto sem ser submetido a condições térmicas extremas – o **IP** de um óleo novo altera-se progressivamente durante o período de armazenamento, isto é, ao longo do seu tempo de vida de prateleira, com diferenças significativas, onde a evolução gaussiana é observável.

Em relação aos CPT, como foi referido, este indicador não se sinaliza uma degradação acentuada do óleo ao longo do tempo de ensaio. Isto significa, que em condições de armazenamento, o **IP** sinaliza mais precocemente as alterações oxidativas do que o índice **CPT**.

Em conclusão, reforçando todas observações referidas ao longo do presente projecto, considera-se que este método volumétrico, em correlação com outros parâmetros, cumpre todos os critérios exigidos: **IP** perfila-se como **Indicador de Degradação da Qualidade** (IDQ), tanto para óleos usados em fritura (Laranjeira *et al.*, 2014a), quanto para os armazenados de longa vida útil.

1.3. Índice de iodo (IndI)

Na representação gráfica da Figura 45, apresenta-se a evolução do parâmetro Índice de Iodo (IndI). A curva experimental diz respeito a valores médios de IndI obtidos das tomas efectuadas ao longo da prova de estabilidade ao calor.

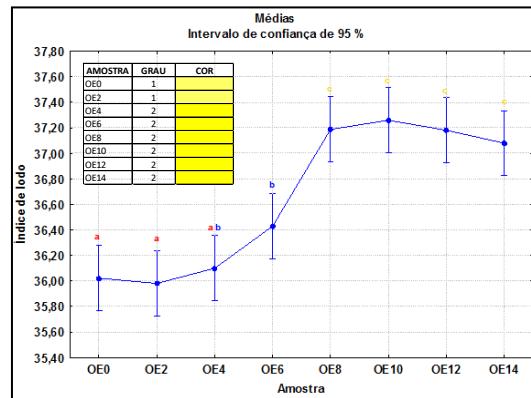


Figura 45- Representação gráfica do parâmetro Índice de Iodo nas provas de estabilidade em estufa (39°C)

A curva representada na Figura 45, é muito similar às obtidas nos testes de fritura e nos ensaios realizados no biénio anterior, por Bermejo (2014) e Ventura (2014).

A curva inicia-se com um ligeiro patamar onde não se verificam diferenças significativas entre as amostras OE0 e OE2 (há coalescência de intervalos e repetibilidade de letras comuns: **a**). Na continuidade do ensaio, a curva apresenta um aumento gradual do **IndI**, até atingir um máximo na amostra OE8; posteriormente, até ao fim da curva não apresenta diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **c**), mas sugere a inversão do sentido da curva, através de uma lenta diminuição.

Como já foi referido, este método analítico baseia-se numa reacção de halogenação (iodação) pouco específica e tal como a hidrólise (associada a AT), a reacção é não radicalar. A halogenação pode atacar paralelamente outras ligações do esqueleto da cadeia carbonada dos acilgliceróis, por substituição nucleófila, entre outras, além das ligações insaturadas, o que poderá justificar o aumento do parâmetro **IndI**, numa fase inicial. Este tipo de reacção competitiva, acelerada pelo efeito térmico, poderá sobrepor-se ao efeito oxidativo, que explica o aumento do **IndI** numa fase de degradação ainda incipiente e a diminuição do **IndI** para estados mais avançados de degradação, associada à diminuição do grau de insaturação dos óleos (Ventura, 2014; Laranjeira *et al.*, 2014).

Analisando todos os resultados obtidos no projecto (2012-2014), conclui-se que com óleos novos/com poucas reutilizações e óleos com degradação oxidativa severa, as curvas evidenciam diferenças significativas neste parâmetro. Assim considera-se que o método se deve manter, não como IDQ, mas como possível **Método de Referência (MR)**.

Com efeito, trata-se de uma metodologia clássica, volumétrica, que utiliza exclusivamente material corrente de laboratório e para a qual foi criado e validado um procedimento interno (ESAS) com boa repetibilidade (Bermejo, 2014), embora se tratar de um método químico sensível e moroso, com diversas variáveis críticas, do ponto de vista de execução experimental (Laranjeira *et al.*, 2014).

3.4. Absorvência no ultravioleta (Abs UV)

Nas representações gráficas das Figuras 46 e 47, estão apresentados valores para os três parâmetros de absorvência no UV, K_{232} , K_{268} e Δ_{268} . As curvas dizem respeito a valores médios de densidades de transmissão (K) obtidos nos replicados (n=10, réplicas por toma) dos óleos submetidos ao calor da estufa durante 14 semanas, em condições de repetibilidade. Apenas o primeiro (K_{232}) e último parâmetro (Δ_{268}) registam diferenças significativas entre amostras consecutivas, considerando a ordenação apresentada (*i.e.* estão atribuídas letras diferentes nos pontos da curva, em ambos os gráficos das figuras).

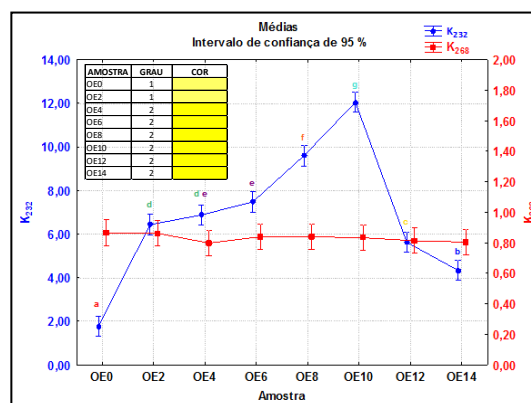


Figura 46- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência no UV – K_{232} e K_{268} no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)

Na Figura 46 verifica-se que o parâmetro K_{232} (**azul**), um indicador de oxidação primária, apresenta um comportamento aproximadamente gaussiano, tal como o **IP**. O ponto máximo da curva é, contudo, mais tardio, na amostra OE10, que corresponde à exposição do óleo durante 10 semanas consecutivas. Não se observa um período de indução. Imediatamente a seguir ao máximo, K_{232} sofre uma grande diminuição

significativa, até ao fim da curva experimental. A curva apresenta diferenças significativas entre amostras (não existe coalescência de intervalos nem repetição de letras comuns).

Em relação ao parâmetro K_{268} (**vermelho**), um indicador de oxidação secundária, este mantém-se constante do início ao fim da curva, constatando-se que não existem diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns). Este comportamento é compatível com graus de degradação ainda incipientes e vem reforçar as observações feitas para os outros parâmetros.

Comparando estes resultados com os do teste colorimétrico para **CPT**, verifica-se, que em condições de armazenamento, o índice K_{232} (tal como o IP) sinaliza mais precocemente as alterações oxidativas do que o indicador CPT.

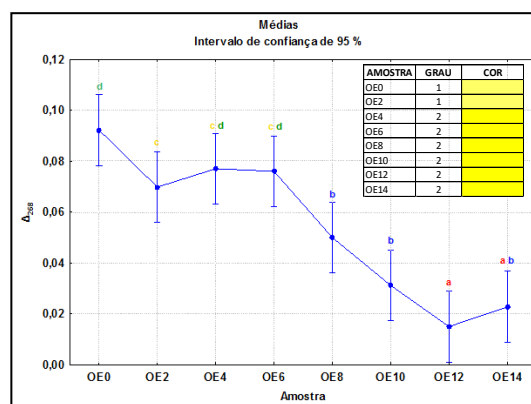


Figura 47- Representação gráfica de parâmetros de Absorvência em UV – Δ_{268} no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)

Na Figura 47 pode-se observar que o parâmetro Δ_{268} tende a diminuir ao longo das semanas. No entanto observam-se dois patamares na curva experimental: entre OE4 e OE6 e outro, entre OE8 e OE10, onde ambos não se registam diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **cd** e **b**). Tal como foi observado para o parâmetro **AT**, a evolução provável será regular, descendente e a observação de patamares não terá significado real. Os valores determinados para este parâmetro são muito baixos, são obtidos por cálculo indirecto e a acumulação de erros experimentais (preparativos e instrumentais) será suficiente para justificar o andamento observado.

Em relação à resposta de **CPT**, verifica-se que o parâmetro Δ_{268} sinaliza a degradação oxidativa mais precocemente que o indicador de referência, **CPT**. Atendendo à sua complexidade metodológica, morosidade, elevado consumo de reagentes e em óleos de uso real (Bermejo, 2014; Ventura, 2014), também a dispersão de resposta, considera-se que este método espectrofotométrico (Abs UV) – e por conseguinte, os parâmetros K_{232} ,

K_{268} e Δ_{268} – não cumprem os critérios necessários para se constituírem como IDQ's, mas mantêm-se a sua importância como **Método de Referência** (MR).

3.5. Cor CIELab

Para a cor CIELab, as leituras foram feitas por método directo, utilizando um colorímetro de reflectância *KONICA MINOLTA* modelo CR-400, controlado pelo programa *SpectraMagic NX*. Neste ensaio, consideraram-se as variáveis independentes “amostra” (ponto de recolha) e “variedade de parâmetros físico-químicos”, em condições de repetibilidade (n=5, réplicas por toma/embalagem). Tal como para os restantes parâmetros analisados na prova de estufa, o estudo foi realizado durante 14 semanas de exposição (39°C).

Nas representações gráficas seguintes (Figuras 48 a 50) são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros L^* , a^* , b^* , C^* e H° relativos ao ensaio de estabilidade ao calor. As leituras foram realizadas em óleos submetidos a centrifugação (cor real) (ver **Anexo II**).

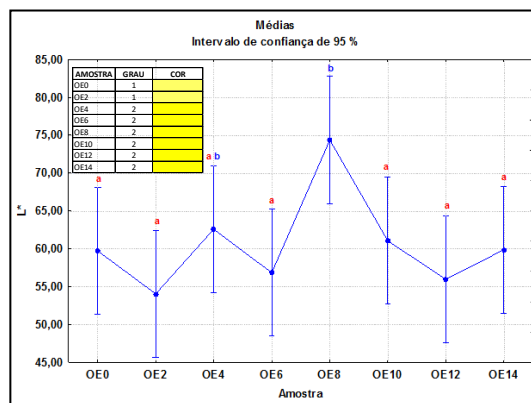


Figura 48- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – L^* no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)

Para a coordenada de luminosidade, L^* (Figura 48), observa-se um comportamento disperso, que no entanto não apresenta diferenças muito significativas entre amostras consecutivas (existe coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **a**), com excepção para: OE2→OE4, OE4→OE6, OE6→OE8 e OE8→OE10. Este comportamento, evidenciado na curva experimental, é compatível com o de um modelo estacionário. A ausência de um comportamento regular e de diferenças significativas expressivas, reforçam as conclusões dos estudos anteriores, tanto nos ensaios de fritura, realizados no presente trabalho, quanto os obtidos no biénio anterior (Ventura, 2014). O parâmetro luminosidade, L^* , não se perfila como **IDQ**, para óleos usados em fritura e em condições de armazenamento.

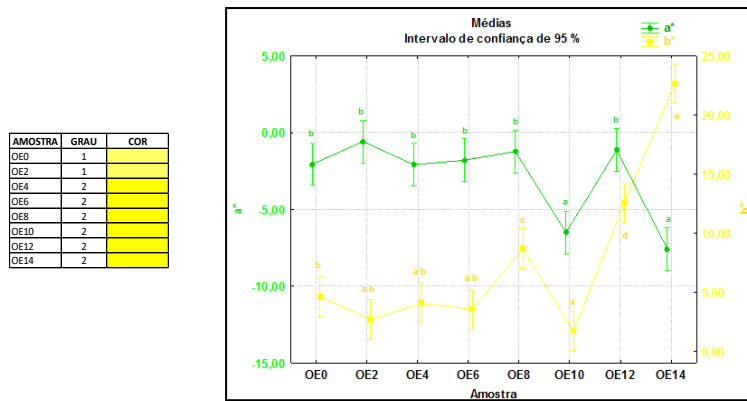


Figura 49- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – a^* e b^* no caso das provas de estabilidade em estufa (39°C)

A Figura 49, corresponde aos resultados obtidos para os parâmetros a^* e b^* nas provas de estabilidade ao calor. Verifica-se que a coordenada cromática a^* (negativa, verde) e a coordenada cromática b^* (positiva, amarelo), posicionam as amostras no segundo quadrante no diagrama da cor **CIELab**, a que correspondem tonalidades amarelo-esverdeadas (ver **Anexo II**), exactamente como o que se regista para óleos usados em fritura.

Na coordenada cromática a^* não existem diferenças significativas entre amostras (existe coalescência de intervalos e repetição de uma letra comum: **b**), com excepção das amostras OE10 e OE14, que são semelhantes entre si (letra comum: **a**), mas que diferem significativamente dos valores médios restantes, da curva. A evolução deste parâmetro é aproximadamente estacionária, em todo o ensaio, pelo que tal como a luminosidade, L^* , a coordenada cromática a^* não se perfila como **IDQ**, para óleos usados em fritura e em condições de armazenamento.

Analisando a evolução da coordenada cromática b^* (positiva, amarela), verifica-se um aumento gradual e significativo do parâmetro b^* com o prolongamento da exposição ao calor. Observa-se um andamento aproximadamente estacionário até OE10, ainda que a curva experimental mostre um patamar entre as amostras OE2 a OE6, onde não existem diferenças significativas entre elas (há coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **ab**) e duas singularidades (de máximo e mínimo), em OE8 e OE10, a que não se atribui significado real, para além de um eventual erro preparativo em OE10, que o torna discrepante.

Verifica-se que as amostras OE8, OE12 e OE14 são as que revelam um tom amarelo mais acentuado. Como já foi referido anteriormente, a fotoxidação e a oxidação primária são responsáveis pelo aumento da tonalidade amarelada nos óleos, observada nos óleos submetidos ao calor da estufa.

Em relação ao teste de CPT, que mostra que a partir da quarta semana as amostras atingem uma cor mais amarelada, a resposta através da coordenada cromática b^* é mais tardia, regista-se à oitava semana, no entanto o óleo exposto ao calor da estufa durante 14 semanas consecutivas, apresenta sempre condições para utilização.

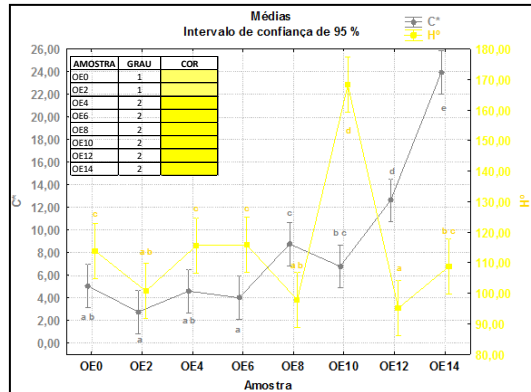


Figura 50- Representação gráfica de parâmetros da Cor CIELab – C^* e H° no caso das provas de estabilidade ao calor (39°C)

A representação gráfica da Figura 50 apresenta a coordenada cromática C^* e o parâmetro H° correspondente à tonalidade, com base nas provas de estabilidade ao calor. As curvas dizem respeito aos valores médios obtidos nas recolhas efectuadas ao longo das 14 semanas em estufa (39°C).

A coordenada cromática C^* , tende a aumentar ao longo do tempo de exposição ao calor. A curva experimental apresenta alguma dispersão nos resultados, que se traduz numa sucessão de pequenos mínimos e máximos, de OE0 a OE10 – que replicam aproximadamente a curva da coordenada b^* - com e sem diferenças estatisticamente significativas entre amostras consecutivas (letras diferentes e letras comuns, respectivamente), a que não se atribui significado real, para além dos erros experimentais, de natureza aleatória e não elimináveis. A amostra OE0 e OE4 apresentam valores médios semelhantes (há coalescência de intervalos e repetição de letras comuns: **ab**) e o mesmo acontece com as amostras OE2 e OE6 (repetição de letras comuns: **a**).

O parâmetro C^* revela um aumento progressivo ao longo das 14 semanas em estufa, atingindo um croma mais forte e mais puro (cor amarelada) nas últimas semanas, OE10 a OE14, cujas amostras são mais amarelas.

A curva de H° (tonalidade) caracteriza-se pela sua dispersão, mas o andamento é aproximadamente estacionário, verificando-se que a tonalidade amarelo-esverdeada, em média, se mantém, não evoluindo significativamente com o grau de degradação do(s)

óleo(s). Assim, este parâmetro não se perfila como IDQ, para óleos em condições de armazenamento, tal como já concluído para os óleos usados em fritura.

Em síntese, analisando, em conjunto, os resultados obtidos nas provas de estufa, bem como os resultados obtidos dos biénios anteriores (biénio 2011-2012 e biénio 2012-2013), do mesmo projecto, reforça-se a hipótese de que o Sistema **CIELab** é método promissor – em concreto, no que diz respeito às coordenadas b^* e C^* , enquanto **Indicadores de Degradação da Qualidade** (IDQ) – realçando-se ainda a facilidade de execução técnica, sem consumo de reagentes.

4. Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais – designada abreviadamente **ACP** cujo acrónimo em inglês é **PCA** - é um método estatístico que permite a interpretação da estrutura da variância-covariância de um determinado fenómeno medido por múltiplas variáveis, de modo a revelar as relações entre elas, entre as amostras e entre amostras e variáveis (Marôco, 2004, citado por Carvalho, 2010). Consiste em transformar um conjunto de variáveis originais, noutro conjunto de variáveis da mesma dimensão, denominadas componentes principais, que são independentes entre si e resultam de uma combinação linear de todas as variáveis originais (Varela, 2008).

No presente trabalho foram realizados **quatro estudos de caso**, envolvendo os resultados obtidos durante todo o ciclo experimental do projecto (biénio 2012-2013 e biénio 2014-2015). Para o efeito, foram realizados estudos PCA comparativos, incluindo os dos dois projectos integrados no biénio anterior (ver **Apêndice V**):

- **Estudo de caso 1** - Análise simultânea dos parâmetros físico-químicos (AT, IP, IndI, AbsUV - K_{232} e K_{268}) e análise do sistema de cor CIELab (b^* e C^*), para avaliar possíveis correlações dos resultados do projecto actual (dados de Sara Santos, biénio 2014-2015).

- **Estudo de caso 2** - Análise simultânea dos parâmetros físico-químicos (AT, IP, IndI, AbsUV - K_{232} e K_{268}) e análise do sistema de cor CIELab (b^* e C^*), para avaliar possíveis correlações de resultados obtidos nos ensaios de fritura e de estabilidade (provas de estufa) do projecto actual e do biénio anterior (dados de Sara Santos, biénio 2014-2015 e de Cláudia Ventura, biénio 2012-2013).

- **Estudo de caso 3** - Análise simultânea dos parâmetros físico-químicos (AT, IP, IndI, AbsUV - K₂₃₂ e K₂₆₈) e análise do sistema de cor CIELab (b* e C*), para avaliar possíveis correlações de resultados de todos os projectos (dados de Sara Santos, biénio 2014-2015 e de Cláudia Ventura & Sara Bermejo, biénio 2012-2013). O universo de amostras incluiu: óleos alimentares usados em contexto real de fritura industrial (códigos: **OAN**, **OAU_{2x}**, **OAU_r** e de **A** a **N**) e em ensaios de fritura (códigos: **OFB_i** e **OFN_i**), bem como óleos não usados submetidos a prova de estufa (códigos: **ON**, **j^oRG_i** e **OE_i**).

- **Estudo de caso 4** - Análise simultânea dos parâmetros físico-químicos (AT, IP, IndI, AbsUV - K₂₃₂ e K₂₆₈) e análise do sistema de cor CIELab (b* e C*), para avaliar possíveis correlações dos óleos alimentares mais degradados (dados de Sara Santos, biénio 2014-2015 e de Cláudia Ventura & Sara Bermejo, biénio 2012-2013).

- **Estudo de caso 1** (dados de Sara Santos, 2014-2015).

Através da análise *output* (modelo sumário) apresentada abaixo (Quadro 11) verifica-se que a primeira componente possui um valor próprio de 4,05 que corresponde a 57,80% da variância total e a segunda componente possui um valor próprio de 1,18 que corresponde a 16,81% da variância total, atingindo assim os 74,60% da percentagem acumulada. Desta forma, as duas primeiras componentes principais justificam 74,60% da variabilidade total. Pode-se afirmar que os factores que têm uma maior importância são, pois, o **factor 1 e 2**, sendo os restantes factores considerados como tendo um valor residual, não se tornando relevantes para o estudo efectuado. Foram consideradas apenas as amostras submetidas a fritura com reposição de óleo novo.

Quadro 11 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa.

Matriz de correlações dos valores próprios, dados Sara Santos (biénio 2014-2015)				
Número próprio	Valor próprio	% Variância total	Valor acumulado	% Acumulada
1	4,045614	57,79449	4,045614	57,7945
2	1,176541	16,80773	5,222155	74,6022
3	0,878450	12,54929	6,100605	87,1515
4	0,633844	9,05491	6,734449	96,2064
5	0,191456	2,73509	6,925906	98,9415
6	0,072849	1,04070	6,998755	99,9822
7	0,001245	0,01778	7,000000	100,0000

A variância explicada (Quadro 12) descreve a variância de cada uma das variáveis originais nas componentes principais. Esta medida permite perceber qual, ou quais, as variáveis determinantes para cada um dos componentes principais. Neste caso, verifica-se que as variáveis associadas ao **factor 1** são **IP, II, AT, b*, C*, K₂₃₂ e K₂₆₈** enquanto a **AT** se associa também, ao **factor 2**.

Quadro 12 – Variância explicada para os óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e para óleos submetidos a provas de estufa.

Coordenadas dos factores variáveis, baseados nas correlações dados Sara Santos (biénio 2014-2015)			
Parâmetros	Factor 1	Factor 2	Factor 3
IP	-0,589965	-0,437549	0,523010
II	0,494332	-0,380576	-0,665646
AT	-0,621961	-0,495454	-0,252715
b*	-0,846512	0,458749	-0,205348
C*	-0,850747	0,447216	-0,212367
K ₂₃₂	-0,844851	-0,428271	-0,088409
K ₂₆₈	-0,955106	-0,030172	-0,053645

Na Figura 51, apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram o Quadro 12. Verifica-se que os parâmetros **IP, AT, K₂₃₂ e K₂₆₈** estão directamente relacionados, quando um dos parâmetros aumenta, os restantes também aumentam. O **factor 1** associa variáveis que explicam o comportamento dos óleos com maior grau de degradação, que são os mais relevantes do presente estudo. Os parâmetros **II** (índice de iodo aqui representado por **II**), **b*** e **C*** estão fortemente correlacionados sendo que quando o índice de iodo diminui, as coordenadas **b*** e **C*** aumentam (relação inversa). Todos os parâmetros encontram-se do lado oposto ao índice de iodo tendo em atenção o **factor 1**.

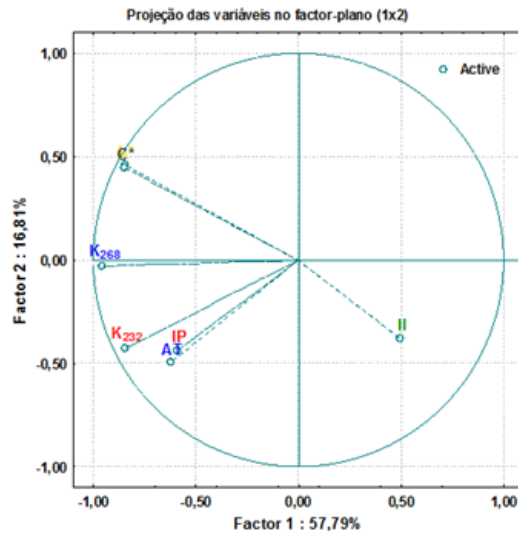


Figura 51-Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, II, AbsUV e cor CIELab. Projecção das variáveis no plano.

Observa-se na Figura 52, a relação dos **factores 1 e 2** entre as amostras utilizadas em fritura e nas provas de estabilidade ao calor (22 amostras). Como se pode verificar, o universo analisado é relativamente disperso. No universo das amostras estudadas, apesar da dispersão dos resultados, observam-se quatro grupos homogêneos (quatro nuvens) e um conjunto de pontos dispersos, isolados no plano (OFN0, OFN2, OFB2 e OFB15).

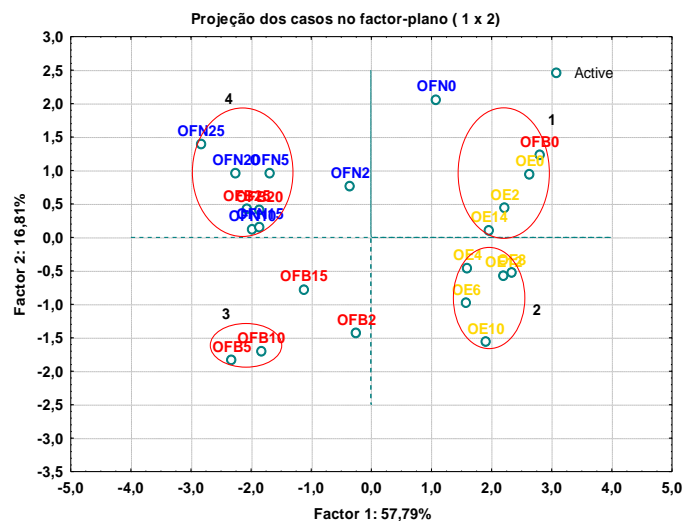


Figura 52- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, II, AbsUV e cor CIELab. Projecção dos casos (amostras) no plano.

Os óleos que se encontram no grupo homogêneo designado por 1, inclui amostras dos ensaios de estufa (OE0, OE2 e OE14) e um ensaio de fritura (OFB0), sendo OE0 e OE2 as amostras menos degradadas, encontram-se no primeiro quadrante avançando para

o parâmetro de índice de iodo (**II**) gradualmente. Em relação às amostras dos ensaios de estabilidade (prova de estufa) que se encontram no grupo 2, verifica-se que estas estão mais próximas do parâmetro **II**; este grupo possui as amostras de óleos em estufa que se encontram numa fase de degradação ainda incipiente (OE4,OE6, OE8,OE10 e OE12), sendo OE10, a amostra que atinge o máximo para o parâmetro **II**.

A amostra OE14, com maior grau de degradação, surge posicionada no grupo homogéneo 1; o paradoxo é, contudo, apenas aparente. O índice de iodo baseia-se na reacção química com o monocloreto de iodo (reagente de *Wijs*) e é um parâmetro relativamente pouco específico como índice de degradação oxidativa. Teoricamente, à medida que se oxida, o grau de insaturação do óleo decresce, diminuindo o **II** ao longo do tempo de vida e utilização sucessiva (Laranjeira *et al.*, 2014; Laranjeira & Ribeiro, 2011; Gunstone, 2008; Ricardo & Teixeira, 1983). Contudo, na prática, a curva para este parâmetro apresenta uma primeira evolução ascendente (associada a reacções secundárias de substituição nucleófica na cadeia carbonada) e só nas fases de propagação (oxidação primária) e sobretudo de terminação (oxidação secundária), na cadeia reaccional oxidativa, aquele comportamento teórico é observável experimentalmente (Ventura, 2014; Bermejo, 2014; Laranjeira *et al.*, 2014). Este comportamento justifica o posicionamento da amostra OE14 (e também das amostras OE10 e OE12).

Quanto às amostras de batatas, situadas no grupo 3, verifica-se que as amostras OFB5 e OFB10 estão mais relacionadas com os parâmetros: **AT**, **IP** e **K₂₃₂**. No grupo 4 encontram-se as amostras mais degradadas, quer da fritura de *nuggets* quer de batatas fritas: OFB20, OFB25, OFN5, OFN10, OFN15, OFN20 e OFN25, têm uma maior relação com as coordenadas de cor (**C*** e **b***). No caso das amostras dos *nuggets*, logo após as primeiras frituras, verifica-se que passam directamente para o segundo quadrante, tendo em conta que o pão ralado dos *nuggets* pode justificar a cor mais amarelada destas amostras. Verifica-se que o ciclo de vida dos óleos desenrola-se no sentido dos ponteiros do relógio (inicia-se com as amostras menos degradadas e termina com as amostras muito degradadas - segundo quadrante).

Em relação ao **factor 3** (Quadro 11), que explica 12,55% da variância total, pode-se considerar que o índice de iodo (**II**) e o índice de peróxidos (**IP**) são os únicos parâmetros que se associam fortemente a esta variável. As correlações com o método volumétrico **AT** e com os dois parâmetros de Absorvência no UV (**K₂₃₂** e **K₂₆₈**), tal como as coordenadas de cor (**C*** e **b***) são fracas (< 0,5) nesta componente. Em comparação com o **factor 1**, verifica-se ainda que o comportamento dos parâmetros: **II**, **b***, **C***, **K₂₃₂** e **K₂₆₈** mantêm-se

igual (negativo) e os parâmetros **IP** e **AT**, apresentam um comportamento inverso no **factor 3** – o que traduz analiticamente o comportamento dos óleos em estados de degradação mais avançados.

➤ **Estudo de caso 2** (dados de Sara Santos, 2014-2015 e Cláudia Ventura, 2012-2013).

O universo de amostras analisado inclui os ensaios de fritura de batata (OFB_i) e *nuggets* (OFN_i), bem como as provas de estufa (39°C), estas últimas realizadas no presente trabalho (OE_i) e no biénio anterior (Ventura, 2014), em óleo não usado (ON e respectivas recolhas - j - ao longo do ensaio, em triplicados das três embalagens originais seladas - i - daquele óleo, j^oRG_i, analisadas de forma independente).

Neste estudo de caso, bem como no anterior (estudo de caso 1), as amostras possuem em comum o facto de terem uma origem conhecida (marca, fabricante, distribuidor, número de lote, prazo de validade) e terem sido submetidas, exclusivamente, a ensaios de degradação induzida, em tempo real (testes de fritura) ou acelerado (provas de estufa), cujo processo evolutivo (grau de degradação) é controlado e monitorizado em laboratório, podendo ser replicado (Laranjeira *et al.*, 2014; Laranjeira & Ribeiro, 2013).

Através da análise *output* (modelo sumário) apresentada abaixo (Quadro 13) verifica-se que a primeira componente possui um valor próprio de 3,34 que corresponde a 47,77% da variância total e a segunda componente possui um valor próprio de 1,29, que corresponde a 18,48% da variância total, atingindo, assim, os 66,25% da percentagem acumulada. Desta forma, as duas primeiras principais componentes justificam 66,25% da variabilidade total. Pode afirmar-se que os factores que têm uma maior importância são, pois, o **factor 1 e 2**, sendo os restantes factores considerados como tendo um valor residual, não se tornando relevantes para o estudo efectuado.

Quadro 13 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa dos biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015).

Matriz de correlações dos valores próprios, biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015)				
Número próprio	Valor próprio	% Variância total	Valor acumulado	% Acumulada
1	3,344045	47,77208	3,344045	47,7721
2	1,293491	18,47844	4,637536	66,2505
3	0,829948	11,85640	5,467484	78,1069
4	0,779109	11,13013	6,246593	89,2370
5	0,422102	6,03003	6,668696	95,2671
6	0,323229	4,61755	6,991924	99,8846
7	0,008076	0,11536	7,000000	100,0000

A variância explicada (Quadro 14) descreve a variância de cada uma das variáveis originais nas componentes principais. Esta medida permite perceber qual, ou quais, as variáveis determinantes, para cada um dos componentes principais. Neste caso, verifica-se que as variáveis associadas ao **factor 1** são **AT, b*, C*, K₂₃₂ e K₂₆₈** enquanto **IP e IndI** se associam ao **factor 2** e também ao **factor 3**.

Quadro 14- Variância explicada para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa dos biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015)

Coordenadas dos factores variáveis, baseados nas correlações dados dos biénios anterior e actual (2012-2013 , 2014-2015)			
Parâmetros	Factor 1	Factor 2	Factor 3
IP	-0,101480	-0,692528	-0,680607
II	-0,314549	0,711769	-0,498414
AT	-0,716647	-0,168565	-0,111800
b*	-0,884420	0,233488	0,005841
C*	-0,894776	0,201525	-0,047456
K ₂₃₂	-0,728096	-0,392990	0,222541
K ₂₆₈	-0,779920	-0,171163	0,232371

Na Figura 53, apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram o Quadro 14. Verifica-se que os parâmetros **IP, AT, II e C***, estão directamente relacionados, evoluem no mesmo sentido. Os parâmetros **K₂₃₂ e K₂₆₈** mantêm o mesmo comportamento em todos os factores, isto é quando **K₂₃₂** aumenta, **K₂₆₈** também aumenta. Quanto ao parâmetro de cor **b***, este tem um comportamento inverso com os parâmetros **AT e IP**, ou seja, estão fortemente correlacionados, mas quando **b*** aumenta, **AT e IP** diminuem (relação inversa) para os **factores 2 e 3**.

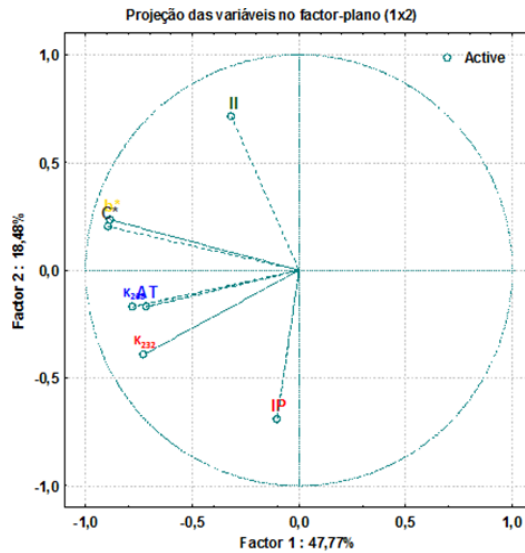


Figura 53-Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa (2012-2013, 2014-2015), utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, II, AbsU e cor CIELab. Projecção das variáveis no plano.

Na Figura 54, verifica-se o universo das amostras estudadas. Apesar da dispersão de resultados, existem cinco grupos homogêneos (cinco nuvens), e dois pontos dispersos no plano (OFN2 e OFB2).

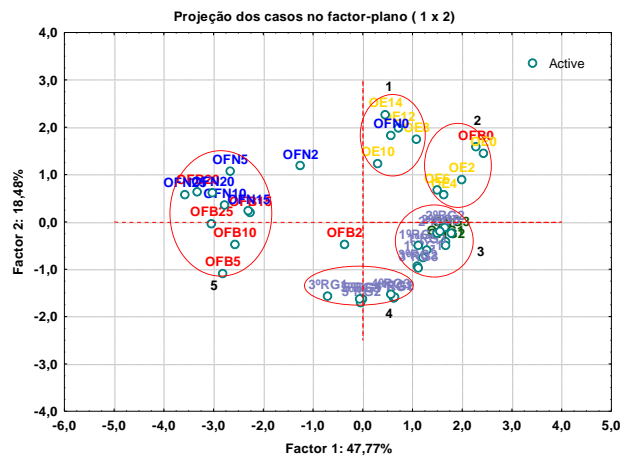


Figura 54- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa (2012-2013, 2014-2015), utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, II, AbsU e cor CIELab. Projecção dos casos (amostras) no plano.

Pode-se verificar que nos grupos 1 e 2, se encontram os óleos menos degradados: os submetidos ao calor da estufa e apenas as duas primeiras amostras submetidas a fritura (OFN0 e OFB0). Seguidamente no grupo 3 e 4, evidencia-se que a amostra inicial de óleo não usado (ON) fornecida pelo parceiro, no biénio anterior (Ventura, 2014) – posteriormente submetida a ensaio de estabilidade ao calor (prova de estufa) -, poderia porventura estar num estado de degradação inicial comparativamente mais avançado, que

o das correspondentes amostras de óleo novo fornecidas para o presente projecto (dados Sara Santos, 2014-2015).

Os resultados surtem, contudo, diferentes interpretações possíveis (que não se excluem mutuamente): ON poderia ser um óleo com maior tempo de vida em prateleira (*i.e.*, em armazém), mas também possuir um *blend* diferente de origem (*i.e.*, na produção) e/ou, ainda, ter sofrido práticas mais abusivas de exposição real, nos circuitos de distribuição e armazenamento.

A análise PCA sugere uma relação muito forte com os parâmetros **IP** e **AT**, justificando provavelmente, desta forma, a fase do ciclo de vida destes óleos (fase de degradação) e a importância, não só das condições de uso e abuso em fritura, como também da duração e condições reais de armazenamento, antes do uso, no perfil de composição destes óleos. Por último, o grupo 5 apresenta a maior parte dos óleos submetidos a fritura (batatas e *nuggets*); estes óleos já se encontravam numa fase de degradação muito avançada, comprovado através dos valores das coordenadas de cor (**b*** e **C***), pois quanto mais intensa é a cor, mais degradado estará o óleo. Neste grupo ainda se verifica que o parâmetro **AT** é muito preponderante: à medida que o óleo se degrada maior é a sua acidez total.

Em relação ao **factor 3**, que explica 11,86% da variância total, é necessário ter em consideração alguns aspectos. O índice de peróxidos (**IP**) e o índice de iodo (**II**) são os únicos parâmetros que se associam com esta variável. As correlações dos restantes parâmetros são fracas (<0,5).

Contudo, ao contrário do que se verifica para o **factor 1**, a correlação de **b*** com **K₂₃₂** e **K₂₆₈** é positiva no **factor 3**, isto significa que este factor associa variáveis que explicam o comportamento dos óleos com menor grau de degradação. O comportamento do ciclo de vida dos óleos evolui sentido dos ponteiros do relógio.

- **Estudo de caso 3** - (dados de Sara Santos, biénio 2014-2015 e de Cláudia Ventura & Sara Bermejo, biénio 2012-2013).

O universo de amostras analisado neste estudo, compreende também resultados obtidos no biénio anterior: os já referidos no **estudo de caso 3** (provas de estufa) e os obtidos em óleos de uso real. Estes são óleos de fritura industrial, usados na cozinha do refeitório da base de Alcanena do parceiro (Grupo *Os Mosqueteiros*), com número distinto de reutilizações, mas aos quais intencionalmente, não se garantiu a rastreabilidade. Compreende os ensaios exploratórios do projecto (Bermejo, 2014), realizados em três

lotes: óleo novo (OAN), fornecido na embalagem selada original; óleo usado duas vezes (OAU_{2x}) e óleo em fim de vida (OAU_r), rejeitado. O estudo integra, ainda, os resultados da segunda fase do projecto (Ventura, 2014), onde se analisaram catorze lotes de óleo de marca própria, usados em fritura e recodificados internamente, na ESAS, de A (novo) a N (rejeitado). Cobriu-se, assim, o ciclo de vida do óleo, uniformizando também o número de réplicas por ensaio, em condições de repetibilidade: para os ensaios físico-químicos, 10 replicados (2012) ou 3 replicados (2013-2015) e 5 réplicas para os ensaios de cor CIELab (Laranjeira *et al.*, 2016b).

Neste estudo caso, pretendeu-se correlacionar, através dos parâmetros em estudo (**AT**, **IP**, **IndI**, **AbsUV – K₂₃₂** e **K₂₆₈**, **Cor CIELab – b*** e **C***), as amostras de óleos usados em contexto real, sem rastreabilidade, todos de lotes distintos e com número indeterminado de reutilizações em fritura, com óleos de origem conhecida cuja degradação foi induzida e controlada em laboratório (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

Através da análise *output* (modelo sumário) apresentada abaixo (Quadro 15), verifica-se que a primeira componente possui um valor próprio de 2,88 que corresponde a 41,07% da variância total e a segunda componente possui um valor próprio de 1,38 que corresponde a 19,64% da variância total, atingindo assim os 60,72% da percentagem acumulada. Desta forma, as duas primeiras principais componentes justificam 60,72% da variabilidade total. É possível afirmar que os factores que têm uma maior importância são os **factores 1 e 2**, sendo os restantes factores considerados como tendo um valor residual, não se tornando relevantes para o estudo efectuado.

Quadro 15 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa, de todos os projectos.

Matriz de correlações dos valores próprios, dados de todos os projectos				
Número próprio	Valor próprio	% Variância total	Valor acumulado	% Acumulada
1	2,875152	41,07360	2,875152	41,0736
2	1,375094	19,64420	4,250246	60,7178
3	1,183464	16,90663	5,433710	77,6244
4	0,671022	9,58604	6,104732	87,2105
5	0,467977	6,68538	6,572709	93,8958
6	0,417938	5,97055	6,990647	99,8664
7	0,009353	0,13361	7,000000	100,0000

A variância explicada (Quadro 16) descreve a variância de cada uma das variáveis originais nas componentes principais. Esta medida permite perceber qual, ou quais, as

variáveis determinantes, para cada um dos componentes principais. Neste caso, verifica-se que as variáveis associadas ao **factor 1** são **AT**, **b***, **C*** e **K₂₆₈**, enquanto o **IP** se associa ao **factor 2**. Verifica-se também que o parâmetro **K₂₃₂** está associado ao **factor 1** e ao **factor 2**. Quanto ao **factor 3**, só o parâmetro **II** se encontra fortemente associado.

Quadro 16- Variância explicada para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa, de todos os projectos

Coordenadas dos factores variáveis, baseados nas correlações dados de todos os projectos			
Parâmetros	Factor 1	Factor 2	Factor 3
IP	-0,069032	-0,814257	0,242260
II	0,216178	-0,131070	0,848616
AT	-0,661266	-0,165999	-0,458827
b*	-0,893134	0,302022	0,177146
C*	-0,898031	0,263761	0,210018
K ₂₃₂	-0,473889	-0,710412	-0,191190
K ₂₆₈	-0,746767	-0,043268	0,286461

A distribuição daqueles parâmetros por componentes principais, é consistente com o tipo de sinalização que os caracteriza, enquanto indicadores:

AT é um parâmetro de degradação hidrolítica e aumenta continuamente com o grau de degradação do óleo (Laranjeira *et al.*, 2014); a cor dos óleos também se modifica com a evolução da degradação (*i.e.*, ocorre acastanhamento), que se traduz num incremento relativamente evidente e dinâmico da coordenada cromática **b*** e do croma (**C***) (Ventura, 2014; Bermejo, 2014). Estes parâmetros estão associados ao **factor 1**.

Por outro lado, **IP**, **K₂₆₈** e **K₂₃₂** são indicadores de degradação oxidativa: **IP** e **K₂₃₂** medem a formação de produtos primários de oxidação (peróxidos), apresentando o **IP**, que está associado ao **factor 2**, uma evolução gaussiana (Laranjeira *et al.*, 2016a e 2014; Ventura, 2015); **K₂₆₈** mede a formação de produtos secundários de oxidação (aldeídos, cetonas, outros) e está associado ao **factor 1**; **K₂₃₂** está associado ao **factor 2**.

No **factor 3**, encontra-se fortemente associado um único parâmetro, o índice de iodo (**II**), que como já foi referido, no **estudo de caso 2**, é um indicador relativamente não específico para oxidação.

Na Figura 55, apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram o Quadro 15. Verifica-se uma correlação directa entre os parâmetros **IP** e **K₂₃₂** no **factor 2**, ou seja quando **IP** diminui, **K₂₃₂** também diminui. Esta correlação é consistente com o facto de ambos os parâmetros serem indicadores de degradação oxidativa e na fase de oxidação

secundária, ambos evoluírem em sentido descendente (Laranjeira *et al.*, 2014; Bermejo, 2014; Ventura, 2014).

Os parâmetros **b*** e **C*** encontram-se directamente relacionados em todos os factores, mantendo o mesmo comportamento, isto é, quando **b*** aumenta, **C*** também aumenta. Este comportamento é consistente com o facto dos valores da coordenada cromática **a*** (verde) se manterem essencialmente estacionários ao longo do ciclo de degradação dos óleos (Ventura, 2014), pelo que a variação do croma (**C***) depende, quase exclusivamente, da variação da coordenada de cor **b*** (amarelo).

Em relação aos parâmetros **AT** e **II** apresentam uma relação inversa no **factor 3**. Esta correlação é consistente com um grau de deterioração não insipiente, dos óleos, quando a acidez total (**AT**) aumenta, por degradação hidrolítica e o índice de iodo (**II**) diminui, em consequência da diminuição do número de ligações insaturadas na cadeia carbonada, por peroxidação (oxidação primária) e reacções termais (oxidação secundária) (Laranjeira *et al.*, 2016a,b, 2015 e 2014; Ventura, 2014; Bermejo, 2014).

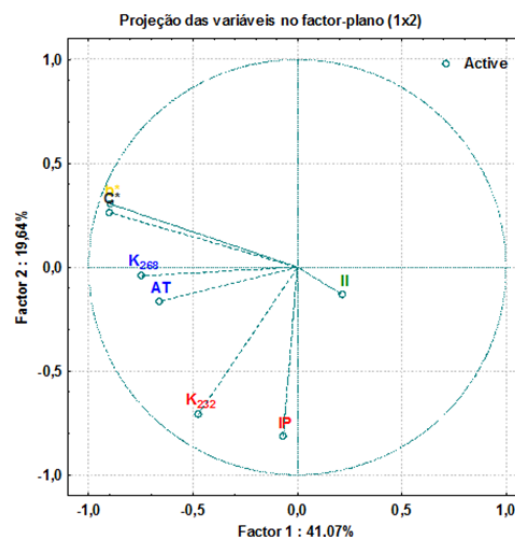


Figura 55-Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, de todos os projectos. Projecção das variáveis no plano

Seguidamente observa-se na Figura 56, a relação entre os **factores 1, 2 e 3**. Observam-se, no plano, cinco grupos homogéneos (cinco nuvens) e alguns pontos dispersos.

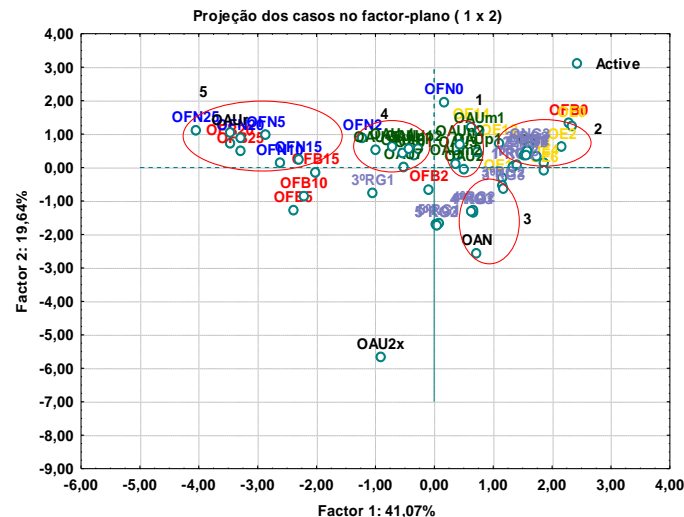


Figura 56- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, de todos os projectos. Projecção dos casos (amostras) no plano.

A Figura 56 mostra que ao se estudarem, em conjunto, óleos distintos, com diferentes matrizes originais – cujo perfil físico-químico é, *à priori*, distinto (Bermejo, 2014; Ventura, 2014) – e que foram submetidos a diferentes condições de uso e abuso em fritura (amostras reais), com outros, cuja degradação foi induzida em laboratório em condições controladas (amostras de ensaio – fritura, prova de estufa), existe uma grande sobreposição na projecção dos casos (amostras) no plano, mas mesmo assim é possível evidenciar cinco grupos homogêneos, que traduzem uma tendência evolutiva, visualizada no sentido dos ponteiros do relógio, com o estado de degradação crescente dos óleos.

- **Estudo de caso 4** – (dados de Sara Santos, biénio 2014-2015 e de Cláudia Ventura & Sara Bermejo, biénio 2012-2013).

O principal objectivo deste projecto consistiu em seleccionar e recomendar diversos **Indicadores de Degradação da Qualidade** (IDQ), que de forma rápida, económica e fiável, isoladamente ou em conjunto, possam sinalizar atributos de defeito e práticas de uso e abuso, especialmente em óleos alimentares em fim de vida (Laranjeira & Ribeiro, 2013). Assim, dos resultados obtidos nos dois biénios do projecto (2012-2013 e 2014-2015), foi seleccionado, para o **estudo de caso 4**, um conjunto mais restrito de amostras, que evidenciam maior grau de degradação.

Através da análise *output* (modelo sumário) apresentada abaixo (Quadro 17), verifica-se que a primeira componente possui um valor próprio de 3,08 que corresponde a 43,99% da variância total e a segunda componente possui um valor próprio de 1,83 que

corresponde a 26,19% da variância total, atingindo assim os 70,19% da percentagem acumulada. Desta forma, as duas primeiras principais componentes justificam 70,19% da variabilidade total. Pode-se afirmar que os factores que têm uma maior importância são, pois, o **factor 1 e 2**, sendo os restantes factores considerados como tendo um valor residual, não se tornando relevantes para o estudo efectuado.

Quadro 17 – Modelo sumário “Output”- óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a estufa, dados dos óleos mais degradados

Matriz de correlações dos valores próprios, dados dos óleos mais degradados de todos os biénios				
Número próprio	Valor próprio	% Variância total	Valor acumulado	% Acumulada
1	3,079952	43,99932	3,079952	43,9993
2	1,833229	26,18899	4,913182	70,1883
3	1,310908	18,72725	6,224090	88,9156
4	0,607248	8,67497	6,831338	97,5905
5	0,095760	1,36800	6,927098	98,9585
6	0,068564	0,97949	6,995662	99,9380
7	0,004338	0,06197	7,000000	100,0000

A variância explicada (Quadro 18) descreve a variância de cada uma das variáveis originais nas componentes principais. Esta medida permite perceber qual, ou quais, as variáveis determinantes, para cada um dos componentes principais. Neste caso, verifica-se que as variáveis associadas ao **factor 1** são **AT, b*, C*** e **K₂₆₈**, enquanto o **IP** e **K₂₃₂** associam-se ao **factor 2**. Por último verifica-se também que **II** e **AT** se encontram associados ao **factor 3**.

Quadro 18- Variância explicada para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a estufa, dados dos óleos mais degradados

Coordenadas dos factores variáveis, baseados nas correlações dados dos óleos mais degradados de todos os biénios			
Parâmetros	Factor 1	Factor 2	Factor 3
IP	-0,035378	-0,938944	0,229643
II	0,277451	-0,047427	0,852794
AT	-0,583840	-0,088492	-0,594519
b*	-0,930545	0,211314	0,186378
C*	-0,937922	0,203642	0,199351
K ₂₃₂	-0,280307	-0,922763	-0,152950
K ₂₆₈	-0,914696	-0,062597	0,282118

Na Figura 57, apresenta-se a projecção das variáveis no plano que ilustram no Quadro 17. Verifica-se que os parâmetros **IP** e **K₂₃₂** são directamente relacionados no **factor 2**, quando **IP** diminui, **K₂₃₂** também diminui. Em relação aos parâmetros **II** e **AT** no

factor 3, apresentam-se fortemente correlacionados, sendo que quando **II** aumenta, **AT** diminui (relação inversa). Os parâmetros da cor (**b*** e **C***) mantêm sempre o mesmo comportamento em todos os factores, isto é quando **b*** aumenta, **C*** também aumenta.

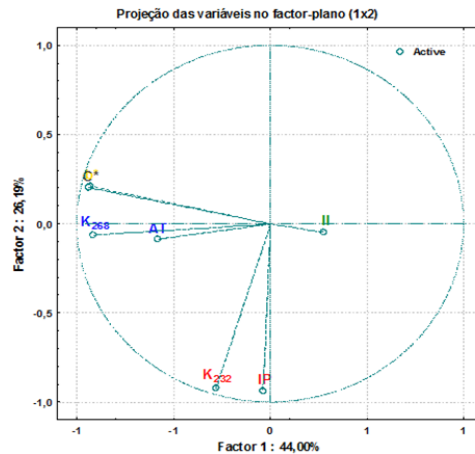


Figura 57-Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e cor CIELab, dos óleos mais degradados. Projecção das variáveis no plano.

O **estudo de caso 4**, vem reforçar muitas das conclusões dos estudos anteriores, particularmente as do **estudo de caso 3**. Verifica-se na Figura 58 que há uma grande sobreposição de amostras, mas mesmo assim é possível uma tendência evolutiva, visualizada no sentido dos ponteiros do relógio, com o estado de degradação crescente dos óleos, em cinco grupos homogêneos.

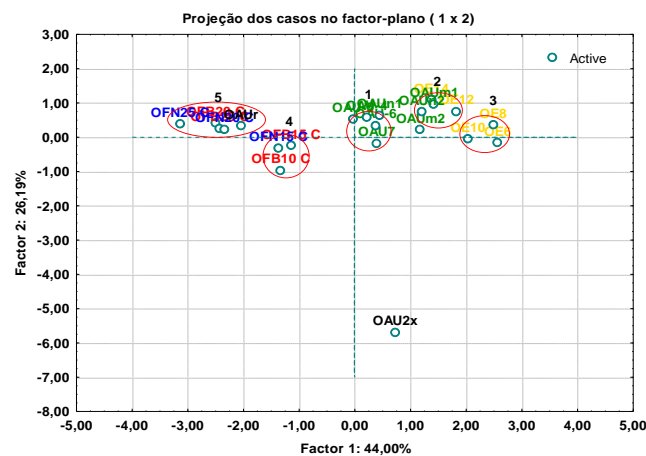


Figura 58- Análise de componentes principais para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a estufa, utilizando os parâmetros físico-químicos AT, IP, IndI, AbsUV e da cor CIELab, dos óleos mais degradados. Projecção dos casos (amostras) no plano.

A amostra **OAU_{2x}** (Bermejo, 2014) destaca-se como ponto isolado, o que sugere não tanto a sua associação com o número de utilizações em fritura (duas), mas com outros

factores imponderáveis, como o seu tempo de vida em prateleira, prévio ao uso em fritura, as condições de armazenamento, distribuição e de realização das próprias frituras (em cozinha industrial), bem como do perfil físico-químico da amostra original (dependente do *blend* realizado em fábrica).

Neste estudo, o **factor 3**, que associa as variáveis **AT** e **II**, tem já um valor residual, possuindo um valor próprio de 1,31, que corresponde a 18,72% da variância total. Este resultado, semelhante ao obtido no **estudo de caso 3**, é muito importante, no contexto deste trabalho – concretamente na triagem de indicadores – uma vez que embora relacione aqueles dois parâmetros através de uma correlação inversa – que é compatível com as referências de diversos autores e com os dados experimentais obtidos neste projecto (2012-2015), em óleos em fase avançada de degradação - remete o índice de iodo (que se encontra fortemente associado apenas ao **factor 3**) para um papel secundário, enquanto indicador de degradação (**IDQ**) para óleos alimentares usados.

VI-CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os alimentos fritos são muito populares devido às suas características organolépticas únicas (textura, flavour, aroma ou mesmo pela sua aparência). Actualmente o consumo deste tipo de alimentos tem vindo a aumentar devido ao crescimento das redes de *fast-food* (Mendes, 2006). Dessa forma, há uma crescente preocupação sobre o efeito da fritura na qualidade dos alimentos e a sua posterior influência na saúde humana (Aladedunye e Przybylski, 2011). Assim, torna-se importante o controlo rigoroso do óleo de fritar e do processo de fritura de modo a reduzir ou eliminar a presença de compostos prejudiciais para a saúde humana, nos alimentos fritos.

No entanto, a maioria dos óleos alimentares usados, são descartados inadequadamente e acabam no sistema de esgoto urbano ou atingem o sistema lúmico. Para além de ser um problema ambiental é também um desperdício de matéria-prima, que pode ser requalificada e valorizada. Em Portugal, apesar de já existirem diversas iniciativas para promover a recolha dos óleos alimentares usados e o seu tratamento por empresas licenciadas, o controlo do destino destes resíduos tem sido difícil. É importante e uma mais valia, avaliar quais as alternativas para o destino dos óleos alimentares usados, dando uma nova utilização e perspectiva a este resíduo.

Para assegurar o cumprimento dos objectivos e intenções do Projecto original, iniciado no biénio 2012-2013 (Laranjeira & Ribeiro, 2011), tornou-se necessária a sua prossecução, no biénio de 2014-2015, a fim de seleccionar *Indicadores de Degradação da Qualidade (IDQ)*, alternativos ou complementares à determinação de *Compostos Polares Totais (CPT)*, que sinalizem atributos de defeito em óleos alimentares usados. Com efeito, salienta-se que o perfil de composição e grau de degradação de um óleo é evolutivo ao longo do ciclo de utilização em fritura e em condições de armazenamento (Laranjeira & Ribeiro, 2013 e 2011).

Assim, no presente estudo, simularam-se condições de degradação de óleos alimentares novos (OAN), em ambiente laboratorial controlado, por exposição ao calor e por utilização sucessiva dos óleos em operação de fritura (com e sem reposição de óleo) em dois produtos alimentares: batatas em cubos e nuggets de frango. Para o efeito, foram realizados testes preditivos em tempo real (ensaios de fritura, em condições de uso e abuso) e testes de estabilidade acelerados (provas de estufa) (Laranjeira & Ribeiro, 2013).

Durante o ciclo experimental do projecto (2012-2015) foram analisados vinte e duas amostras de óleos marca própria, cedida pelo Grupo Os Mosqueteiros, base de Alcanena,

Portugal. Para efeitos do presente estudo, o parceiro disponibilizou uma amostra global de óleo novo, constituída por doze garrafas de um litro de capacidade, nas suas embalagens originais seladas, todas do mesmo lote (marca: *Bouton d'Or*, lote: L4059311), comercializadas para fritura. Os parâmetros físico-químicos analisados, foram os considerados mais promissores, após triagem, realizada nos estudos anteriores (2012-2014): Acidez Total (**AT**), Índice Peróxidos (**IP**), Índice de Iodo (**IndI**), Cor **CIELab** e Absorvência no UV (**AbsUV**). Foi ainda realizada a monitorização por análise microbiológica e por teste rápido, colorimétrico, a Compostos Polares Totais (**CPT**).

Em relação à validação de métodos de ensaio (**AbsUV**), rectificou-se o procedimento de preparação de amostras, implementado no biénio anterior (Ventura, 2014; Bermejo, 2014) e repetiu-se, com êxito, o processo de validação do Procedimento considerando-se, agora, como critério de validação, a Precisão Intermédia (em 2013, escolhera-se como critério de validação, a Repetibilidade).

Relativamente ao controlo analítico, os resultados dos ensaios de fritura e de estabilidade, bem como a análise de componentes principais (**PCA**), permitiram verificar que o parâmetro Acidez Total (**AT**) apresenta o comportamento esperado, enquanto indicador de degradação hidrolítica. **AT** aumenta com o aumento da degradação dos óleos e esse incremento é particularmente significativo nos óleos em início de utilização em fritura e em fim de vida. Considera-se, pois, que este parâmetro cumpre todos os requisitos como **Indicador de Degradação da Qualidade, IDQ**, para OAU's em fim de vida, devendo contudo ser sempre correlacionado com outro parâmetro. Esse parâmetro pode ser o Índice de Peróxidos (**IP**), que é um indicador de degradação oxidativa, possui um comportamento gaussiano e também se perfila como **IDQ**, desde que também correlacionado com outro indicador. Através da análise de componentes principais (**PCA**), observou-se, tal como nos biénios anteriores (Bermejo, 2014; Ventura, 2014), que os parâmetros **AT** e **IP** estão fortemente relacionados – em todos os estudos de caso – ou seja, para óleos pouco degradados, quando **AT** aumenta, **IP** também aumenta (oxidação primária); contudo, mais importante, no contexto deste trabalho, é o comportamento verificado em óleos com maior grau de degradação pois, atendendo à evolução gaussiana do **IP**, uma vez ultrapassado o máximo, este indicador diminuiu característica e continuamente com o aumento da degradação (oxidação secundária), enquanto **AT** continua a aumentar.

Conclui-se, também, que os parâmetros **IP** e **K₂₃₂** estabelecem uma correlação directa, isto é, ambos apresentam uma evolução gaussiana, o que se justifica tendo em conta que

ambos os parâmetros medem a formação de produtos primários da oxidação (peróxidos). Esta correlação é consistente com o facto de ambos os parâmetros serem indicadores de degradação oxidativa e na fase secundária, evoluírem em sentido descendente (Laranjeira *et al.*, 2014, Bermejo, 2014, Ventura, 2014).

Quanto ao parâmetro Índice de Iodo (**IndI**), a análise por PCA evidencia a sua importância em ambos os extremos do ciclo de utilização do óleo. Numa fase de degradação incipiente, **IndI** aparenta ser o parâmetro mais importante, evidenciando-se tanto nas provas de estabilidade como nos óleos usados em fritura; contudo, nesta fase, **IndI** tende a aumentar até atingir um máximo, mas a resposta peca por não ser específica para a oxidação (deve-se a reacções secundárias de iodação, por substituição na cadeia carbonada), pelo que o valor desta resposta é falso. Pelo contrário, em óleos em fim de vida ou com elevado grau de reutilizações, quando a formação de produtos de oxidação secundária é importante e a diminuição do número de insaturações na cadeia carbonada dos óleos é significativa, o **IndI** diminui com o aumento da deterioração nestes óleos mais degradados, tornando-se um efectivo indicador de degradação oxidativa.

A análise por PCA, evidencia que o **IndI** é o menos interessante dos parâmetros em análise neste estudo, pese embora o facto de no caso dos óleos mais degradados, o parâmetro **AT** estar fortemente correlacionado com **IndI**, ou seja, quando **AT** aumenta, **IndI** diminui (correlação inversa), tal como se observa entre **AT** e **IP**, em óleos com significativo grau de degradação e em fim de vida. Por outras palavras, valores elevados de **AT** e baixos valores de **IP** e/ou de **IndI**, quando correlacionados, sinalizam óleos degradados, que devem ser requalificados para usos não alimentares.

Além da relativa inespecificidade apontada ao parâmetro **IndI**, o procedimento, apesar de envolver um método volumétrico clássico que tal como os anteriores, utiliza exclusivamente material corrente de laboratório, apresenta outras desvantagens: é de execução sensível e morosa do ponto de vista de execução experimental. Conjugando prós e contras, os resultados sugerem que este parâmetro não é um IDQ, mas pode ser usado como técnica de comparação ou verificação, isto é, perfila-se como **Método de Referência (MR)**, para óleos alimentares usados.

A análise por PCA, evidencia, também, a correlação dos parâmetros **IP** e **AT** com os do método espectrofotométrico de Absorvência no UV. Verifica-se que **K₂₃₂** e **K₂₆₈**, evoluem maioritariamente no mesmo sentido, onde é de realçar que o parâmetro **K₂₃₂** indica a idade do óleo e o nível de oxidação e é responsável pela formação dos produtos primários de oxidação (como foi referido anteriormente), enquanto **K₂₆₈** detecta o nível de

adulteração do óleo e mede a formação de produtos secundários de oxidação (aldeídos e cetonas). Contudo, esta metodologia – que é normativa para os óleos e gorduras alimentares, mas é onerosa e apresenta alguma complexidade de execução técnica - revela-se também um método moroso, tal como o **IndI**. Acresce ser necessário um significativo consumo de reagentes, de baixa biodegradabilidade, para a execução da metodologia, o que globalmente torna este método inadequado como IDQ. No entanto, a literatura específica e os resultados obtidos neste estudo, sugerem que se trata de um **Método de Referência (MR)** importante, para comparação e verificação de resultados obtidos pelos parâmetros **IDQ**.

O sistema de Cor **CIELab** é um método físico quantitativo, de fácil execução técnica e a interpretação de dados é muito intuitiva, na óptica do observador (i.e. na análise organoléptica dos parâmetros de cor). Relativamente à análise de componentes principais (**PCA**), concluiu-se que as coordenadas de cor **b*** e **C*** estão fortemente relacionadas, evoluem sempre no mesmo sentido e são importantes indicadores, que permitem monitorizar o estado de degradação dos óleos, visto que quanto mais intensa é a cor amarela e o croma, mais degradado se encontra o óleo. Estes dois parâmetros (**b*** e **C***) assumem um papel preponderante na análise de óleos mais degradados.

A Cor **CIELab** destaca-se ainda por ser uma metodologia verde, ecológica, sem consumo de reagentes. Revela-se, pois, um importante método de análise na área dos óleos alimentares usados - especificamente através dos parâmetros **b*** e **C***, como **IDQ's** - substituindo com vantagem, citando Laranjeira et al. (2016b) e Ventura (2014), o sistema de Cor **CIE**.

O novo parâmetro introduzido neste projecto, **Compostos Polares Totais (CPT)** determina o limite máximo admissível (25%) em alimentos preparados em óleo e veio evidenciar que a sua correlação, com parâmetros físico-químicos analisados, existe. Os resultados do presente estudo mostram também que, através daquele teste rápido, é possível monitorizar o estado em que se encontra o óleo após fritura ou armazenamento de longo prazo, de uma maneira fácil e rápida. Contudo, este teste sinaliza uma degradação mais precoce do óleo (tanto nas provas de fritura como nas provas de estufa), recomendando a sua substituição, antes mesmo que os restantes parâmetros, analisados neste estudo, evidenciem alterações claramente significativas. Não obstante, considera-se que os **Indicadores de Degradação da Qualidade (IDQ)** e **Métodos de Referência (MR)**, seleccionados no estudo, não se descartam, pois constituem um complemento ou uma alternativa à determinação de **CPT**, dão informação sobre o estado de vida do óleo utilizado

e são um importante contributo para a definição sumária do perfil de óleos usados e o seu reencaminhamento para valorização não alimentar.

No controlo microbiológico, os resultados obtidos nos ensaios revelaram-se pouco significativos, tanto nas provas de fritura de batatas como para os nuggets de frango. A presença de microrganismos lipolíticos em óleos usados e armazenados, foram os mais frequentes. No entanto, considera-se que constituem um factor importante para a deterioração dos óleos, com repercussões em parâmetros como **AT** e **IP**, sendo o grau de degradação proporcional ao número de microrganismos presentes. O número de microrganismos, o teor de humidade no óleo e a temperatura de armazenamento, são factores que influenciam os processos de lipólise por via microbiana e estes determinam o grau de deterioração do óleo, sobretudo em matrizes com degradação severa.

Em conclusão, este estudo mostra, que: 1) para que um parâmetro se profile como **IDQ** ou **MR**, é imperativo que se observem diferenças significativas com o grau de uso dos óleos em fritura ou em armazenamento prolongado; 2) nenhum parâmetro, deve ser usado isoladamente, para caracterizar o estado de degradação dos óleos alimentares usados; 3) cada método analítico fornece apenas informações parcelares sobre o estado de degradação de um óleo alimentar e a sua importância, enquanto **IDQ** ou **MR**, é dependente do uso e da fase no ciclo de vida do óleo (adaptado de Laranjeira *et al.*, 2016a).

Os ensaios realizados neste estudo, evidenciam, ainda, que a prática, recorrente, de reposição de óleo novo em operações de fritura, não se traduz numa melhoria significativa da qualidade do óleo de aquecimento e que o óleo se degrada rapidamente, com a reutilização, havendo ou não reposição, com repercussões nefastas para a saúde dos consumidores. Esta não deve, pois, ser considerada uma Boa Prática de Fabrico (**BPF**).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

About education Chemistry, (2016) – Disponível em: <http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---L/Lipids.htm>

Adnan, A.; Raza, S. A.; Quereshi, A. F.; Asim, M. F.; Najaf, S.; William, J.,(2009) – *Analytical investigation of oxidative deterioration of sunflower oil stored under different conditions*. Pakistan: Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 1043-1051.

Aladedunye F, Przybylski R., (2011) - *Frying Performance of Canola Oil Triacylglycerides as Affected by Vegetable Oils Minor Components*. J Am Oil Chem Soc.:1-13.

Alais, C. & Linden,G.,(1991) - *Food Biochemistry*. Ellis Horwood series in food science and technology, ISSN 0930-3332.

Allen, J.C.; Hamilton, R.J., (1994) – *Rancidity in Foods*. Third edition. An Aspen Publication.

Andreou, A.; Feussner, I., (2009) – *Lipoxygenases: Structure and reaction mechanism*. Phytochemistry. pp.1504 – 1510. Vol. 70. Elsevier. Scienc.

APA – Agência Portuguesa do Ambiente, (2003) -Disponível em: <http://www.apambiente.pt/>.

Aparicio, R., (2003) – *Manual del aceite de oliva*, Harwood, J., eds.; Madri Vicente, Ediciones y Mundi-prensa: Madri, 2003, cap. 14.

Arce, A.; Machiaro, A.; Rodríguez, O.; Soto,A.,(2002) – *Liquid-liquid equilibrium of diisopropyl ether + etanol + water system at diferente temperatures*. Journal Chemical Engineering Data 47, 529-432.

AOCS (s.d) - *Lipid library*- Disponível em : <http://lipidlibrary.aocs.org>

Aued-Pimentel, S.; Mancini-Filho, J.; Badolato, E. G. S.; Carvalho, J. B.,(1994) – *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 54, 69.

Berger , Hamilton, R.J., (1995)- *Lipids Analysis in Oils and Fats*. School of Phamarcy and Chemistry. Liverpool,UK.

Bermejo, S. (2014) - *Caracterização físico-química de óleos novos e usados para identificação de indicadores de degradação da qualidade*. Santarém, ESAS, 133pp. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Prevenção e Controlo Alimentar.

Bermudez, M.G.M, Sinclair, A.J., (2009) - *Fatty Acids and Obesity*. Curr Pharm Design. ;15:4117 -25.

Berset, C.; Cuvelier,M.-E, (1996) - *Sciences des Aliments*; 16,219.

Berthiaume, D.; Tremblay, A., (2006) – *Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends*.

Bockisch, M., (1998) – *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press. pp. 53 – 70, 102, 360 – 528, 613 – 711.

Boskou, D., (1998) – *Química Y Tecnología del aceite de oliva*. 1ª Edição. AMV ediciones. MUNDI.

Bourgeois, C.M., (1991) - J.Y. Leveau- *Techniques d' Analyse et de Contrôle dans les Industries Agro Alimentaires; Collection Sciences et Techniques Agro-alimentaires; volume 3 - Le Contrôle Microbiologique; Coordonnateurs: 2ª édition entièrement revue, Paris 1991 pp: 343-345.*

Brinkmann, B., (2000) - *Quality criteris of industrial frying oils and fats*. Eur.J.Lipid Sci Technol. (102): 539-541.

Burt VL, Whelton P, Roccella EJ, Brown C, Cutler JA, Higgins M.; (1995) -*Prevalence of hypertension in the US adult population*. Results from the third National Health Examination Survey, 1988-1991. Hypertension. 1995;25:305-19.

Campos,L.S., (2005) - *Lípidos. Interacções metabólicas*. In: Entender a Bioquímica .Ed. by Escolar Editora- Lisboa: 351-422.

Canakci, M. & Sanli, H., (2008) - *Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Volume 35, p. 431-441.

Carvalho, V.T.C., (2010) – *Comparação de parâmetros físico-químicos e reológicos vs análise sensorial em doces de frutas*. Santarém, ESAS, 123pp. Trabalho de fim de curso apresentado para obtenção do grau licenciado em Engenharia Alimentar.

Casal, S.; Malheiro,R.;Sendas,A.;Oliveira ,B.P.P.; Pereira,J.A.,(2010)- *Olive oil stability under deep-frying conditions*. Food chem toxicol; 48 (10): 2972-9.

Castro; Pinto & Costa, (2004) - *Projecto IDEIA (I&D Empresarial Aplicada)*, Financiado pela Agência de Inovação.

Chang, S.S.; Peterson, R.J.; Ho, C.T., (1978) - *Chemical reactions involved in deep-fat frying of foods*. J Am Oil Chem Soc. 1978;55:718-7274.

Chia Ming Machinery CO., LTD., (s.d.) – *Turnkey Project Planning*. Disponível em: <http://www.cmpet.com.tw/services.htm>.

Choe, E. ; Min, D.B., (2009) – *Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods*. *Food Science and Food Safety*. pp. 345 – 358. Vol. 8. Online Library. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2009.00085.x/full>.

Choe, E. ; Min,D.B., (2007) - *Chemistry of Deep –Fat Frying oils*. J.Food Sci : 72 (5):R77-R86.

Christian,W.E.; Vaclavik,A.V., (2008) - *Fat and Oil Products*. In: *Essentials of Food Science*. Ed. By Springer –Texas: USA :271-309.

Christie, W.W.; Dobson, G., (2000) - *Formation of cyclic fatty acids during the frying process*. Eur J. Lipid Sci Tech. 2000;102(8-9):515-20.

Chung, J.; Lee, J.; Choe, E., (2004) - *Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough*. J Food Sci. 2004;69:574-8.

Coll,I.L.J.; Fernández,J.M.C.; Torres,M.M.R.; Sainz,J.A.F.,(1999) - *Control e Higiene de los alimentos*. MC Graw-Hill/Intereamericana de Espana, S.A.U.: Esmeralda Mora, pp432.

Cooper, D.; Orthoefer, F. (1996) – *Initial Quality of Frying Oil*. In: *Deep Frying – Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*. Ed. by AOCS Press – Champaign: Illinois: 29 – 30.

Coultate,T.P., (1999) - *Lipids In Food – The Chemistry of It's Components*; Third Edition. R.S.C. Paperbacks; London: 97-158.

Crapiste, G.H.; Brevesan, M.I.V.; Carelli, A.A.,(1999) – *Oxidation of sunflower oil during storage*. Journal of the American Oil Chemists' Society. pp. 1437 – 1443. Vol. 76. Nº 12. Springerlink.

Cvengros, J. & Cvengrosová, Z., (2004) - *Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids*. Biomass and Bioenergy, Volume 27, p. 173 – 181.

Decreto-Lei n.º 560/1999 de 18 de Dezembro – Estabelece legislações que dizem respeito à rotulagem, apresentação e publicidade dos géneros alimentícios destinados ao consumidor final. Diário da República – I Série-A N.º293 18 de Dezembro de 1999, 9049-9058.

Decreto-Lei n.º 106/2005 de 29 de Junho – Estabelece as características das gorduras e dos óleos vegetais destinados à alimentação humana, as condições a observar na sua obtenção ou tratamento, bem como as regras da sua comercialização. Diário da República – I Série-A N.º 123 29 de Junho de 2005, 4034 – 4042.

Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março – Estabelece a promoção da produção e da utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis no espaço comunitário é uma importante medida para, no âmbito do desenvolvimento sustentável da Comunidade Europeia. Diário da República – I Série-A N.º 57 21 de Março de 2006, 2050-2053.

Decreto-Lei n.º 66/2006 de 22 de Março – Estabelece a utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes; combustíveis derivados do petróleo usados no transporte rodoviário por biocombustíveis ou combustíveis alternativos. Diário da República – I Série-A N.º 58 22 de Março de 2006, 2079-2081.

Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro – Estabelece a gestão, prevenção e valorização de resíduos comunitários. A necessidade de minimizar a produção de resíduos e de assegurar a sua gestão sustentável transformou-se, entretanto, numa questão de cidadania. Diário da República – I Série-A N.º 171 5 de Setembro de 2006, 6526-6545.

Decreto-Lei n.º 267/2009 de 29 de Setembro – Estabelece o regime jurídico da gestão de óleos alimentares usados. Diário da República, 1ª série – N.º 189 29 de Setembro de 2009, 6991 – 6997.

Denise, J., (1996) – *Oils & Fats: Manual. Properties, Production, Applications*. Vol. 2. Ed. TEC & DOC. Paris. pp. 807 – 895.

Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, 8 de Maio de 2003 – Relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. Jornal Oficial da União Europeia, de Março de 2003 L 123/42-46 17.

DGS- Direcção-Geral de Saúde, Ministério de Saúde, (2005) - *Princípios para uma Alimentação Saudável- Gorduras*. Lisboa.

Dobarganes, C. ; Márquez-Ruiz, G.; Velasco, J., (2000) - *Interactions between fat and food during deep-frying*, Eur. J. Lipid Sci Techn ; 102 (8-9) : 521-8.

Dubois, V.; Breton, S.; Linder, M.; Fanni, J. e Parmentier, M., (2007) - *Fatty Acid Profiles of so vegetables oils with regard to their* , Nutricional Potencial, Eur. J. Lipid Sci Technol; 109, 710-732.

Enig, M.G., (2000) – *Know your fats: the complete primer for understanding the nutrition on fats, oils and cholesterol*. Maryland: Silver Spring.

Erickson, M. D., (1995) – *Interesterification*. In: Practical handbook of soybean processing and utilization. Ed. by D. R. Erickson. AOCS Press and United Soybean Board, pp. 277-296.

Felisberto, R.; Lamas, L.; Lopes, M.; Sousa, P.; Rodrigues, L. A.,(2011) – *Lipoperoxidação dos óleos alimentares*. Lisboa: Revista Lusófona de Ciência e Medicina Veterinária, 4: 12-17.

Felizardo, P., (2003) - *Produção de Biodiesel a partir de Óleos Usados de Fritura* Dissertação de Mestrado.

Fellows, P.J., (2000) - *Food processing technology: Principles and practices*, 2nd edition Woodhead Publishing Limited.

Ferreira, T.F.N.B., (2011) - *Impactos Ambientais na Valorização de Óleos Alimentares Usados* – Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro.

Foster R, Williamson CS, Lunn J., (2009) - Briefing paper: *Culinary oils and their health effects*. Nutrition Bulletin. 2009;34(1):4-47.

Fox, N.J., Stachowiak, G.W., (2006) – *Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation*. pp. 1035 – 1046. Vol. 40. Elsevier. ScienceDirect.

Frayn K, Stanner S., (2005) - *The aetiology and epidemiology of cardiovascular disease*. In: Stanner S, editor. Cardiovascular Disease: Diet, Nutrition and Emerging Risk Factors (The Report of the British Nutrition Foundation Task Force). Oxford: Blackwell; 2005. p. 1-21.

Freire, B. D., (2002) – *Controlo de Qualidade de Óleos Vegetais Comercializados na Região do Grande Porto* – Tese de Mestrado – Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto, 91 pp.

Fritsch, C., (1981) - *Measurements of frying fat deterioration: A brief review*. J Am Oil Chem Soc. 1981;58(3):272-4.

Fula, (s.d) - Centro de Nutrição Fula. Disponível em: <http://fula.hypnoticinteractive.net>.

Gariso, S., (2011) - *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- Escola Superior Agrária de Santarém., 103.pp.

Garrow, J.S.; James, W.P.T.; Ralph, A., (s.d) – *Human Nutrition and Dietetics*. 10th edition. Churchill Livingstone.

Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S.P., (2004) -*Optimising the baking and frying process using oil-improving agents*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (2004) 736–745.

Gertz, C., (2001) - *Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats*. Eur J Lipid Sci Tech. 2000;102(8-9):566-72.

Gertz.C, Klostermann, S., Kochhar, S.P., (2000). *Testing and comparing oxidation stability of vegetable oils and fats at frying temperature*. Eur J Lipid Sci Tech.;102:543-51.

Gonçalves, M. L. S.S., (1983) – *Métodos instrumentais para análise de soluções: Análise quantitativa*. 1ª Ed. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa. 789pp. ISBN 972-31-0515-2. [Também consultada a 2ªEd., de Maio de 1990].

Guerra, M. (2013) in Laranjeira (2016). *Desenvolvimento de novos produtos: Introdução*. Cap 5. Avaliação da vida útil. IPSantarém-ESAS, Santarém. p. 44-59. Publicação on-line.

Gupta M, Warner K, White P., (2004) - *Frying Technology and Practices*. Second Edition. Illinois: AOCS Press.

Gunstone, F.D., (2011) - *Vegetable Oils in Food Technology*. Composition, properties and uses. John Wiley & Sons, Ltd, Publication 2011.

Gunstone, D.F., (2008) - *Oils and Fats In the Food Industry*. Wiley – Blackwell. 160pp.

Gunstone,F.D., (2005)- *Vegetable Oils*. In: Shahidi,F. editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, New Jersey: John Wiley & Sons,Inc.

Gunstone, F.D. (2004) – *The Chemistry of oils and fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. CRC Press. pp. 23 – 49, 150 – 171.

Hamilton,R.J.; Rossell, J.B.; Hudson,B.J.F.;Loliger,J., (1983) - *Rancidity in Foods*: Allen J.C.; Hamilton, R.J.; Ed, Applied Science Publishers Ltd. London p.1.

Halliwell, B.; Murcia, M. A.; Chirico, S.; Aruama, O. I.,(1995) – *Free radicals and antioxidants in food and in vivo: what they do and how they work*. A critical review In: Food Science and Nutrition. 7:35.

Hardy, R., (1979) – *Fish lipids part 2 In: Advances in Fish Science and Technology*. Ed. by J.J. Connel, Staff of Torry Research Station, Aberdeen-Scotland, pp 103-110.

Hein M, Henning H, Isengard H., (1998) - *Determination of total polar parts with new methods for the quality survey of frying fats and oils*. Talanta. 1998 (47): 447-454.

Herson, A.C. & Hulland, E.D.; (1980)- *Canned Foods*, An Introduction to their Microbiology, 7th edn, J. and A. Churchill, London.

IGAOT- Inspeção- Geral do Ambiente e Ordenamento do Território, (2005) – RELATÓRIOS TEMÁTICOS- Temática de óleos alimentares usados.´

INE – Instituto Nacional de Estatística, (2006) - *Estatística dos Transportes*. Lisboa.

INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, (2001) – GUIA TÉCNICO – Sector dos Óleos Vegetais Derivados e Equiparados. PNAPRI – Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais.

INSA – Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge, (2006) -Tabela de Composição dos Alimentos.

IPA – Inovação de Projectos em Ambiente, Lda, (2004) - Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados, Lisboa.

Internews, (2010) – A Serviço da Comunidade Científica Nacional; editado pelo Grupo Interlab, *Enumeração de bactérias lipolíticas*; Disponível em http://www.interlabdist.com.br/internews/news_htm/internews_143_4.htm.

Iqbal, S., Bhangar, M.I., (2005) - *Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage*. Food Chemistry. pp. 246 – 254. Vol. 100. Elsevier.ScienceDirect.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814605008630>.

Jadhav,S.J.;Nimbalkar,S.S.;Kulkarni,A.D.;Madhavi,D.L.;Rajalakshmi,D.;Narasimhan,S.,(1996) - *Food Antioxidants: Technological, Toxicological,and Health Perspectives*; Madhavi, D.L., Deshpande S.S., Salunkhe,D.K.,Ed; Marcel Dekker Inc.; New York,p.5.

Jornal Imagem da Ilha, (2015) – Disponível em: <http://www.imagemdailha.com.br/blog/reoleo-quer-novo-recorde-para-florianopolis-no-guinness-book.html>.

Khan-Merchant N, Penumetcha M, Meilhac O, Parthasarathy S., (2002) - *Oxidized Fatty Acids Promote Atherosclerosis Only* in the Presence of Dietary cholesterol in Low-Density Lipoprotein Receptor Knockout Mice. J Nutr.;132(11):3256-62.

Kleinova A, Cvengrosova Z, Mikulec J, Cvengros J., (2010) - *Properties of Fatty Acids Methyl Esters from Used Frying Oils*. Chem Engineer Trans. 2010;21:667-72.

Kiritsakis, A. K., (1992) – *El Aceite de Oliva*. A. Madrid Vicente, Ediciones, Madrid, 4576; 77-82; 83-102; 131-156, 157-162; 163-180, ISBN: 84-87440-28-2.

Laranjeira, C.; Bermejo S., Henriques M.; Lima M., Ribeiro M., Faro M., Santos S. & Ventura C.,(2016) – *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados*. 9ª Reunião Anual PortFIR. Livro de Resumos. Publicação on-line (Repositório do INSA). Lisboa: INSA, 28 Out 2016. A-1. Comunicação por Poster.

Laranjeira, C. M.; Ventura, C.; Torgal, I.; Faro, M.C.; Ribeiro, M.F.; Lima, M.G.; Henriques, M.; Bermejo, S. & Santos, S.,(2016a) - *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados*. Revista da UIIPS: Número Especial Congresso UIPPS “Investigação em qualidade de vida, Inovação e tecnologia”, Resumos. Nº1, Vol 4, Fev 2016, p.75. <http://ojs.ipsantarem.pt/index.php/REVUIIPS/article/view/115>. Comunicação oral. (Oral)

Laranjeira, C.M., (2016) – *Óleos alimentares usados: Mecanismos e indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, sua requalificação e valorização*. Ciclo de Seminários Académicos ESAS 2016. Santarém: IPS, Anfiteatro 2 da ESAS, 23 Maio 2016. Conferência Plenária.

Laranjeira, C.M.; Bermejo, S.; Ventura, C.; Ribeiro, M.F.; Henriques, M.; Lima, Faro, M.C. & Torgal, I. (2015) - *Indicadores de degradação da qualidade no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados*. Inovação como fator da competitividade nas empresas. PromoFOOD. Agrocluster Ribatejo Portugal (2015) 43-44.

Laranjeira, C.M.; Ribeiro, M. F.; Henriques, M.; Oliveira, M.A.; Lima, M.G.; Torgal, I. Diogo, M.J.; Ruivo, P.L.; Ribeiro, A.T.; Trindade, C.; Carvalho, J.; Faro, M.C. S. & Torgal, I. (2015) - *Tecnologia vinagreira: divulgação do projecto de I&DT para o desenvolvimento de novos produtos vinagreiros na ESAS*. I Congresso Nacional das Escolas Superiores Agrárias. Livro de Resumos. Bragança: IPB-ESAB, 02-03 Dez 2015. Sessão III: CO-5, p.84. Comunicação oral.

Laranjeira, C.M.; Bermejo, S.; Ventura, C.; Ribeiro, M. F.; Henriques, M.; Lima, M.G.; Torgal, I. & Faro, M.C. S.,(2015) - *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de óleos alimentares usados*. I Congresso Nacional das Escolas Superiores Agrárias. Livro de Resumos. Bragança: IPB-ESAB, 02-03 Dez 2015. Sessão III: P-11, p.213. Comunicação por poster. (Oral)

Laranjeira, C.; Ribeiro, M.; Henriques, M. & Bermejo, S.,(2014) - *Óleos alimentares usados: selecção de indicadores de degradação de qualidade*. Revista da UIIPS. Nº4, Vol 2, Nov 2014, 163-181. <http://www.ipsantarem.pt/arquivo/5004>.

Laranjeira, C.M.; Bermejo, S.; Ventura, C.; Ribeiro, M.F.; Henriques, M.; Lima, M.G.; Faro, M.C. & Torgal, I. (2014) – *Indicadores de degradação da qualidade, no âmbito da prevenção, requalificação e valorização de Óleos Alimentares Usados*. 7ª Reunião Anual PortFIR. Livro

de Resumos. Publicação on-line (Repositório do INSA). Lisboa: INSA, 30 Out 2014. A-14. Comunicação por Poster.

Laranjeira, C. *et al.* (2014) – *Óleos alimentares usados. Selecção de indicadores de degradação da qualidade*. Visita Institucional do Agrocluster do Ribatejo à ESAS. Santarém: ESAS, 14 Jul. (Project divulgation).

Laranjeira, C.; Ventura, C.; Bermejo, S.; Ribeiro, M.; Henriques, M. (2013) - *Óleos alimentares usados: caracterização físico-química para selecção de indicadores de degradação de qualidade e de melhores práticas laboratoriais disponíveis*. Revista da UIIPS. Vol 2, Junho de 2013, 256-286. <http://www.ipsantarem.pt/arquivo/5004>.

Laranjeira, C.M.; Ribeiro, M.F.; Henriques, M. & Bermejo, S.M. (2012) – *Caracterização físico-química de óleos alimentares novos e usados para identificação de indicadores de degradação da qualidade*. Congresso UIIPS “Investigação e Desenvolvimento no IPS. Livro de Resumos. Santarém: Instituto Politécnico de Santarém, 8 e 9 Fev 2012. p.42. Comunicação por Poster

Laranjeira, C.M.; Bermejo, S.; Ribeiro, M.F.; Henriques, M. (2012 a,b,c) – a) - *Óleos alimentares: caracterização físico-química para identificação de indicadores de degradação da qualidade*. XVIII Encontro Luso Galego Química. Vila Real: UTAD, 28-30 Nov 2012. AMA-26. b,c) *Caracterização físico-química de óleos alimentares novos e usados para identificação de indicadores de degradação da qualidade*. b) 5ª Reunião Anual PortFIR, Lisboa: INSA, 25 Out 2012. c) Congresso UIIPS “Investigação e Desenvolvimento no IPS”. Santarém, IPS, 8-9 Fev 2012. p.41. Comunicações por poster.

Laranjeira, C.M.; Ribeiro, M.F. (2011) - *Caracterização físico-química de óleos alimentares novos e usados para identificação de indicadores de degradação da qualidade*. Projecto UIIPS & Grupo Os Mosqueteiros para o biénio 2012/13. Aprovado pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA).

Lawson, H.,W.; (1995) *Food Oils and Fats* – Technology, Utilization and Nutrition.

Lehninger, A.; Nelson,D.; Cox,M.L. (2008)- *Principles of Biochemistry*. 5th ed:W.H.Freedman.

Lima,M.G., (2007)- *Análise Física e Química dos Alimentos* (Cor). Texto de apoio às sessões presenciais. Santarém, ESAS (ciclostilado), 146pp.

Lima, G.& Laranjeira, C. (2011) – *Determinação da Cor dos óleos* (Cor CIE e Cor CIELab). Texto de apoio às sessões presenciais. Santarém: ESAS.

Lunn J., (2007) - *Monounsaturates in the diet*. Nutrition Bulletin. 2007;32(4):378-91.

Malcata, F. X.; Reyes, H. R.; Garcia, H. S.; Hill, C. G.; Amundson, C. H. (1990) – *Immobilized lipase reactors for modification of fats and oils* – Review. *JAOCS*, 67 (12): 890-910.

Mann, J.; Truswell, A.S. (2002) – *Essentials of Human Nutrition*. Second Edition. Oxford. University Press. Disponível em: <http://www.doadmc.pk/e-books/nutrition/Essentials-of-Human-Nutrition.pdf>.

Marmesat S, Rodrigues E, Velasco J, Dobarganes C. (2007) - *Quality of used frying fats and oils: comparison of rapid tests based on chemical and physical oil properties*. *Int J Food Sci Nutr*;42:601-8.

Marôco, J. (2007) - *Análise Estatística: com utilização do SPSS*. Lisboa: Edições Sílabo.

Marôco, J. (2004) - *Análise Estatística: com utilização do SPSS*. Lisboa: Edições Sílabo.

Matias, A. A. (2008) – *Desenvolvimento de óleos alimentares funcionais da Ciência à Aplicação* – Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química – Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa. 288 pp.

Mello, V.M.; Oliveira, G.V.; Suarez, P.A.Z.; J.Braz. (2013), *Chem. Soc No Prelo* Disponível em: <http://repositorio.unb.br/handle/10482/18476?mode=full>

Mendes, S. M. C., (2006). *Controlo de Qualidade de Óleos de Fritura em Restauração Colectiva- Validação do plano HACCP*-Mestrado em Controlo de Qualidade- Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto.

Mendonça, M.A., (2007) - *Avaliação das alterações físico-químicas em óleos submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição em Brasília-DF* - Universidade da Brasília., Curso de Especialização em Tecnologia dos Alimentos, Pós- Graduação.

M&G CHEMICALS (s.d) - *A world of Polymers* Disponível <http://www.mg-chemicals.com.br/pt/produtos/resinas-pet-para-embalagens>

Microbial Ecology of Foods volume 1, Academic Press, (1980) - *Redução da atividade de água - Conservação de Alimento*, Disponível em: http://www.farmacia.ufrj.br/consumo/disciplinas/tt_reducaoaw.htm.

Microorganisms in Foods, (2005) - *Microbial Ecology of Food Commodities*; ICMSF; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York , 2005 pagina:480, 6 second edition.

Montenegro, M.A.; Perreira, R.C.; Hofmann-Gatti, T.; Martins, G.B.C.; Suarez, P.A.Z.; (2013)- *Aproveitamento de Óleos Alimentares Usados e Gorduras Residuais para Obtenção de Produtos de Alto Valor Agregado: Formulações de Tinta de Impressão a partir de Óleo*

Residual de Fritura – Revista Virtual de Química, Disponível em:
<http://repositorio.unb.br/handle/10482/18476?mode=full>.

Norma Francesa 08036/2003 – Informação sobre preparação microbiológica

Norma Portuguesa NP 941 (1985) – Informação e Documentação. Gorduras e Óleo Comestíveis Determinação do Índice de Iodo. Monte da Caparica: Instituto Português da Qualidade.

Norma Portuguesa NP 970 (1986) – Informação e Documentação. Gorduras e Óleos Comestíveis. Absorvências no Ultravioleta. Monte da Caparica: Instituto Português da Qualidade. 13 pp.

Norma Portuguesa NP 903 (1987) – Informação e Documentação. Gorduras e Óleos Comestíveis. Determinação da Acidez Total e do Índice de Acidez. Monte da Caparica: Instituto Português da Qualidade. 5 pp.

Norma Portuguesa NP 904 (1987) – Informação e Documentação. Gorduras e Óleos Comestíveis. Determinação do Índice de Peróxidos. Monte da Caparica: Instituto Português da Qualidade.

Norma Portuguesa NP 937 (1987) – Informação e Documentação. Gorduras e Óleos Comestíveis. Determinação da Cor dos óleos e suas características cromáticas. Monte da Caparica: Instituto Português da Qualidade. 11 pp.

Norma Portuguesa NP 2037 (2004) – Informação e Documentação. Gorduras e óleos alimentares comestíveis. Óleo alimentar. Definição, características e acondicionamento. Caparica: Instituto Português da Qualidade.

Norma Portuguesa NP EN ISO/ IEC 17025, Acreditação de Laboratórios, 5.4.- Métodos de ensaio e calibração e validação dos métodos (5.4.5.1.) INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO.

Nunes, M.F.C.; (2011)- *Valorização de Óleos Alimentares Usados- Design do Produto*, Dissertação de Mestrado em Processos Químicos e Biológicos, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra.

O'Brien, R.D.; FARR, W.C.; Wan, P.S. (2000) - *Introduction to fats and oils technology*. 2. Ed. Champaign :AOCS Press.

Panizzi, M.C.C.; Mandarino, J.M.G.; Suarez, P.A.Z.; Mello, V.M.; Oliveira, G.V.; (2011), Patente brasileira INPI 012110000484 Disponível em:
<http://repositorio.unb.br/handle/10482/18476?mode=full>.

Pardauil, J.J.R., Souza, L.K.C., Molfetta, F.A., *et al.*, (2011) - *Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area*. Bioresource Technology. pp. 5873 – 5877. Vol. 102. Elsevier. ScienceDirect.

Paul, S., Mittal, G.S., (1997) - *Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying*. Crit Rev Food Sci Nutr. 1997;37(7):635-62.

Peres, E., (1984) - *Saber comer para melhor viver*. Lisboa. Editorial Caminho.

Perkins, E.G., Erickson, M.D. (Eds.) (1996), *Deep Frying Chemistry, Nutrition and Practical Applications*, AOCS Press, Champaign, IL, pp.4-28.

Perrin, J. L. (1996) – *Determination of Alteration*. In: Oils and Fats Manual. Ed. by A. Karleskind and J. P. Wolff. Association Française pour l'Étude des Corps Gras. London, Paris & New York, pp 1205-1213.

Pitts, M.; Dorling, D.; Pattie, C. (2007) – Oil for Food: *The Global Story of Edible Lipids*, Journal of World-Systems Research, XIII, 12-32.

Portal de Segurança Alimentar- HACCP; (2014) - Disponível em: <http://www.segurancalimentar.com/conteudos.php?id=196>.

Portaria n.º 1135/95 de 15 de Setembro – Estabelece normas de qualidade para as gorduras e óleos comestíveis utilizados na fritura, bem como as suas condições específicas. Diário da República – I Série-B N.º 214 15 de Setembro de 1995, 5836.

Portaria n.º 928/98 de 23 de Outubro – Estabelece um novo regime para as gorduras e óleos comestíveis, bem como as regras da sua comercialização. Diário da República – I Série-B N.º.245 23 de Outubro de 2003.

Portaria n.º 209/2004 de 3 de Março – Estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos no território nacional. Diário da República – I Série-B N.º.53 3 de Março de 2004, 1188-1206.

Porto Alegre (2008) - Meio Ambiente. Disponível em: www.portoalegre.rs.gov.br.

Quali-Segurança Alimentar (2008), Disponível em: www.quali.pt

Refaat, A. A., (2009) - *Different techniques for production of biodiesel from waste vegetable oils*. Int. J. Environ. Sci. Tech, Volume 1.

Relacre- Associação de Laboratórios Acreditados Portugal; (2000) – Disponível em: www.relacre.pt.

Ricardo, C. P.; Teixeira, A. N.;(1988) – *Moléculas Biológicas: estrutura e propriedades*. Editora. Lisboa.

Ricardo, C. P.; Teixeira, A. N.;(1983) – *Moléculas Biológicas: estrutura e propriedades*. Didáctica Editora. Lisboa. 277 pp.

Risch, S.J., (2009) – *Food Packaging History and Innovations*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. pp. 8089 – 8092. ACS Publications. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf900040r>.

Rimac-Brcic, S.; Lelas, V.; Rade, D. & Simundic, B.;(2004) – *Decreasing of oil absorption in potato strips during deep fat frying*. Journal of Food Engineering 64, 237-241.

Rodrigues, J.; Azevedo, V.; (2006)- *Nuclear - O debate sobre o novo modelo energético em Portugal*, Centro Atlântico, Edição Novembro 2006.

Sabesp- Programa de Reciclagem de óleo de fritura, Disponível em:http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/programa_reciclagem_oleo_completo.pdf.

Sacchi, R., Savarese, M., Regno, A.D., et al (2007) – *Shelf Life of Vegetable Oils Bottled in Different Scavenging: Polyethyleneterephthalate (PET) Containers*. *Packaging Technology and Science*. pp. 269 – 277. Vol. 21. Online Library. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pts.801/abstract>.

Sahin, S.; Sumnu, S.G.,(2009) - *Advances in deep-fat frying of food*. New York: CRC Press.

Saguy, S.; Dana, D. (2003) - *Integrated approach to the deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects*. J. Food Engineering.(56) :143-152.

Sequeira, F.N.M.M. , (2009) – *Envelhecimento de sumos e refrigerantes. Efeito da embalagem no perfil aromático e teor de ácido ascórbico*. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia Alimentar – Qualidade e Segurança Alimentar. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa.

Silva, F.A.; Borges, M.F.; Ferreira, M., (1998)- *Métodos de Avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante*. Química Nova, 22(1): 94-1103.

Sikorski, Z.; Kolakowska, A.,(2003)- *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*. Boca Raton: CRC Press.

Sims, R.J.; Fioriti, J.A., (1980) - *CRC Handbook of Food Additives*, 2nd edition, vol. II; Furia T.E., Ed.; CRC Press Inc; p.13.

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., *et al* (2008) – *Biodegradable polymers for food packaging*: a review. *Food Science & Technology*. pp. 634 – 643. Vol. 19. Elsevier. ScienceDirect. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224408002185>.

SGS, (2013) - Société Générale de Surveillance Disponível em: www.sgs.pt

Soriano, J.; Moltó, J.; Mañes, J. (2002)- *Hazard analysis and critical control point in deep-fat frying*. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (104): 174-177.

Stier, R.F., (2004b) - *Frying as a science* – An introduction. *Eur J Lipid Sci Tech.* 2004;106(11):71521.

Sovena Group, (2013) – *Processo Produtivo de Óleos*. Disponível em: www.sovenagroup.com.

Takeoka, G.R.; Fuli, G.H.; Dao, L.T.; (1997) - *Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 3233-3249.

Troller, A. J.; Christian, J.H.B., (1978) – *Water Activity and Food*; Methods; Enzyme reactions and nonenzymatic browning. Lipid oxidation, changes in texture, color, and nutritional quality.

Varela, G.; Bender, A.; Mortan, I. (1988) - *Frying of Food. Principle, Changes, New Approaches*. England: Ellis Horwood Ltd.

Varella, C.A.A.; (2008) – *Análise multivariada aplicada às ciências agrárias: Análise de componentes principais*. Rio de Janeiro : Universidade rural do Rio de Janeiro. 12pp.

Ventura, C. (2014)- *Seleção de Indicadores de Degradação da Qualidade para Óleos Alimentares Usados*. Santarém, ESAS, Dissertação de Mestrado em Tecnologia Alimentar.

Vitrac, O.; Trysram, A.L.; Raoult-Wack, (2000)- *Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside frying medium*. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102: 529-538.

Voet, D.; Voet, J.G.; Pratt, C.W. (2007)- *Principles of biochemistry*. New Jersey: John Wiley e Sons.

Vorria E, Giannou V, Tzia C. *Hazard analysis and critical control point of frying - safety assurance of fried foods*. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2004 (106): 759-765.

Wan, J. P. (2000) – *Properties of Fats and Oils*. In: Introduction to Fats and Oils Technology. Ed. by Richard D. O'Brien, Walter E. Farr & Peter J. Wan. AOCS Press. Champaign, Illinois. pp 20-49.

Watkins BA, Li Y, Hennig B, Toborek M., (2005) - *Dietary Lipids and Health*. In: Shahidi F, editor. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

White, J. P. (2000) – *Fatty Acids in Oilseeds (Vegetable Oils)*. In: Fatty Acids in Foods and their Health Implications. Ching Kuang Chow. Pag. 227-252.

Zhang, Y.; Dubé, M.; McLean, D. & Kates, M.; (2003)- *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource Technology, Volume 89, p.1-16

APÊNDICES

Apêndice I – Resultados Analíticos e cálculos para a validação do método analítico: Absorvência no UV

Quadro 19- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo

ABSORVÊNCIAS exp AMOSTRAS CENTRIFUGADAS, Abs médias, Variâncias associadas a cada amostra w (V _w) e a um comprimento de onda específico i												
AMOSTRA (o mesmo que SÉRIE)	232 nm	V _w (232nm)	264 nm	V _w (264nm)	266 nm	V _w (266nm)	268 nm	V _w (268nm)	270 nm	V _w (270nm)	272 nm	V _w (272nm)
OFCB 0 (1)	0,695	0,00255	0,656	0,00017	0,706	0,00018	0,760	0,00020	0,761	0,00020	0,707	0,00017
OFCB 0 (2)	0,677		0,668		0,719		0,774		0,776		0,720	
OFCB 0 (3)	0,600		0,682		0,733		0,788		0,789		0,733	
Abs média (w=1)	0,657		0,669		0,719		0,774		0,775		0,720	
OFCB 2 (1)	1,006	0,01274	0,615	0,00599	0,642	0,00647	0,666	0,00690	0,657	0,00665	0,610	0,00562
OFCB 2 (2)	1,229		0,706		0,736		0,765		0,754		0,699	
OFCB 2 (3)	1,087		0,769		0,802		0,831		0,819		0,759	
Abs média (w=2)	1,107		0,697		0,727		0,754		0,743		0,689	
OFCB 5 (1) 1:10	1,898	0,27563	0,835	0,03751	0,870	0,04110	0,901	0,04432	0,885	0,04265	0,821	0,03628
OFCB 5 (2) 1:10	2,090		0,871		0,909		0,941		0,925		0,856	
OFCB 5 (3) 1:10	1,100		0,519		0,540		0,558		0,549		0,510	
Abs média (w=3)	1,696		0,742		0,773		0,800		0,786		0,729	
OFCB 10 (1)	0,640	0,00035	0,866	0,02246	0,901	0,02460	0,931	0,02654	0,915	0,02562	0,850	0,02190
OFCB 10 (2)	0,607		0,582		0,604		0,623		0,613		0,571	
OFCB 10 (3)	0,639		0,641		0,665		0,685		0,672		0,625	
Abs média (w=4)	0,629		0,696		0,723		0,746		0,733		0,682	
OFCB 15 (1) 1:10	1,248	0,13016	0,533	0,01725	0,552	0,01867	0,568	0,01982	0,558	0,01935	0,520	0,01656
OFCB 15 (2) 1:10	1,789		0,730		0,757		0,779		0,766		0,713	
OFCB 15 (3) 1:10	1,105		0,481		0,498		0,512		0,502		0,469	
Abs média (w=5)	1,381		0,581		0,602		0,620		0,609		0,567	
OFCB 20 (1) 1:10	1,331	0,00954	0,583	0,00172	0,602	0,00177	0,616	0,00194	0,605	0,00190	0,566	0,00168
OFCB 20 (2) 1:10	1,448		0,627		0,647		0,665		0,652		0,609	
OFCB 20 (3) 1:10	1,254		0,544		0,563		0,577		0,565		0,527	
Abs média (w=6)	1,344		0,585		0,604		0,619		0,607		0,567	
OFCB 25 (1)	0,562	0,00024	0,746	0,00355	0,769	0,00367	0,789	0,00392	0,773	0,00379	0,722	0,00343
OFCB 25 (2)	0,590		0,627		0,648		0,664		0,650		0,605	
OFCB 25 (3)	0,564		0,680		0,703		0,720		0,706		0,660	
Abs média (w=7)	0,572		0,684		0,707		0,724		0,710		0,662	

Quadro 20- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo

ABSORVÊNCIAS exp AMOSTRAS CENTRIFUGADAS, Abs médias, Variâncias associadas a cada amostra w (V _w) e a um comprimento de onda específico i												
AMOSTRA (o mesmo que SÉRIE)	232 nm	V _w (232nm)	264 nm	V _w (264nm)	266 nm	V _w (266nm)	268 nm	V _w (268nm)	270 nm	V _w (270nm)	272 nm	V _w (272nm)
OFSB 20 (1) 1:5	0,694	0,00039	0,199	0,00004	0,200	0,00004	0,205	0,00005	0,198	0,00004	0,187	0,00001
OFSB 20 (2) 1:5	0,700		0,202		0,203		0,208		0,202		0,189	
OFSB 20 (3) 1:5	0,663		0,190		0,191		0,195		0,189		0,184	
Abs média (w=8)	0,686		0,197		0,198		0,203		0,196		0,187	
OFSB 15 (1) 1:5	0,593	0,00113	0,171	0,00051	0,178	0,00055	0,184	0,00058	0,179	0,00055	0,166	0,00051
OFSB 15 (2) 1:5	0,611		0,148		0,153		0,159		0,155		0,143	
OFSB 15 (3) 1:5	0,658		0,126		0,131		0,136		0,132		0,121	
Abs média (w=9)	0,621		0,148		0,154		0,160		0,155		0,143	
OFSB 25 (1) 1:5	0,625	0,01767	0,180	0,00108	0,181	0,00086	0,185	0,00082	0,178	0,00074	0,167	0,00066
OFSB 25 (2) 1:5	0,889		0,245		0,238		0,240		0,230		0,216	
OFSB 25 (3) 1:5	0,784		0,221		0,222		0,226		0,218		0,205	
Abs média (w=10)	0,766		0,215		0,214		0,217		0,209		0,196	

Quadro 21- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de estabilidade (provas em estufa)

ABSORVÊNCIAS exp AMOSTRAS CENTRIFUGADAS, Abs médias, Variâncias associadas a cada amostra w (V _w) e a um comprimento de onda específico i												
AMOSTRA (o mesmo que SÉRIE)	232 nm	V _w (232nm)	264 nm	V _w (264nm)	266 nm	V _w (266nm)	268 nm	V _w (268nm)	270 nm	V _w (270nm)	272 nm	V _w (272nm)
OE 0 (1)	0,440	0,00338	0,906	0,02439	0,973	0,02813	1,045	0,03310	1,042	0,03331	0,961	0,02852
OE 0 (2)	0,360		0,614		0,660		0,706		0,702		0,646	
OE 0 (3)	0,327		0,664		0,712		0,761		0,757		0,698	
Abs média (w=11)	0,376		0,728		0,782		0,837		0,834		0,768	
OE 2 (1)	1,192	0,00710	0,773	0,00008	0,796	0,00009	0,829	0,00010	0,814	0,00009	0,748	0,00008
OE 2 (2)	1,161		0,788		0,812		0,845		0,830		0,764	
OE 2 (3)	1,033		0,772		0,795		0,826		0,813		0,750	
Abs média (w=12)	1,129		0,778		0,801		0,833		0,819		0,754	
OE 4 (1)	0,635	0,00075	0,672	0,00036	0,712	0,00034	0,752	0,00038	0,744	0,00036	0,687	0,00029
OE 4 (2)	0,584		0,710		0,749		0,791		0,782		0,721	
OE 4 (3)	0,592		0,692		0,732		0,773		0,764		0,703	
Abs média (w=13)	0,604		0,691		0,731		0,772		0,763		0,704	
OE 6 (1)	0,891	0,00367	0,746	0,00004	0,781	0,00004	0,818	0,00005	0,806	0,00006	0,743	0,00006
OE 6 (2)	0,845		0,733		0,768		0,804		0,792		0,728	
OE 6 (3)	0,771		0,741		0,775		0,813		0,804		0,738	
Abs média (w=14)	0,836		0,740		0,775		0,812		0,801		0,736	
OE 8 (1)	0,823	0,00030	0,743	0,00066	0,746	0,00109	0,821	0,00037	0,810	0,00052	0,760	0,00040
OE 8 (2)	0,811		0,781		0,797		0,825		0,811		0,798	
OE 8 (3)	0,789		0,732		0,735		0,790		0,771		0,768	
Abs média (w=15)	0,808		0,752		0,759		0,812		0,797		0,775	
OE 10 (1)	1,265	0,00754	0,768	0,00005	0,771	0,00029	0,813	0,00014	0,809	0,00071	0,789	0,00036
OE 10 (2)	1,121		0,778		0,801		0,812		0,809		0,794	
OE 10 (3)	1,109		0,765		0,772		0,792		0,763		0,759	
Abs média (w=16)	1,165		0,770		0,781		0,806		0,794		0,781	
OE 12 (1)	0,645	0,00079	0,781	0,00016	0,786	0,00016	0,801	0,00029	0,797	0,00043	0,786	0,00024
OE 12 (2)	0,621		0,779		0,783		0,791		0,786		0,774	
OE 12 (3)	0,589		0,758		0,763		0,768		0,757		0,755	
Abs média (w=17)	0,618		0,773		0,777		0,787		0,780		0,772	
OE 14 (1)	0,912	0,00555	0,783	0,00094	0,792	0,00055	0,801	0,00042	0,789	0,00063	0,784	0,00090
OE 14 (2)	0,838		0,758		0,769		0,771		0,768		0,764	
OE 14 (3)	0,763		0,722		0,745		0,762		0,739		0,725	
Abs média (w=18)	0,838		0,754		0,769		0,778		0,765		0,758	

Quadro 22- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de *nuggets* de frango, com reposição de óleo novo

ABSORVÊNCIAS exp AMOSTRAS CENTRIFUGADAS, Abs médias, Variâncias associadas a cada amostra w (V _w) e a um comprimento de onda específico i												
AMOSTRA (o mesmo que SÉRIE)	232 nm	V _w (232nm)	264 nm	V _w (264nm)	266 nm	V _w (266nm)	268 nm	V _w (268nm)	270 nm	V _w (270nm)	272 nm	V _w (272nm)
OFCN 0 (1)	0,721	0,00572	0,698	0,00018	0,711	0,00044	0,740	0,00194	0,745	0,00157	0,712	0,00046
OFCN 0 (2)	0,698		0,671		0,682		0,701		0,712		0,691	
OFCN 0 (3)	0,580		0,684		0,723		0,789		0,791		0,734	
Abs média (w=19)	0,666		0,684		0,705		0,743		0,749		0,712	
OFCN 2 (1)	1,004	0,01480	0,620	0,00557	0,644	0,00565	0,651	0,00688	0,649	0,00615	0,632	0,00406
OFCN 2 (2)	1,239		0,716		0,745		0,766		0,752		0,686	
OFCN 2 (3)	1,067		0,767		0,791		0,812		0,803		0,759	
Abs média (w=20)	1,103		0,701		0,727		0,743		0,735		0,692	
OFCN 5 (1)	0,521	0,00166	0,845	0,03636	0,864	0,03892	0,896	0,03882	0,885	0,03907	0,856	0,04008
OFCN 5 (2)	0,456		0,861		0,897		0,912		0,903		0,896	
OFCN 5 (3)	0,446		0,523		0,540		0,563		0,552		0,531	
Abs média (w=21)	0,474		0,743		0,767		0,790		0,780		0,761	
OFCN 10 (1)	0,682	0,00130	0,896	0,02673	0,901	0,02666	0,921	0,02807	0,917	0,02908	0,894	0,02719
OFCN 10 (2)	0,610		0,586		0,592		0,601		0,589		0,579	
OFCN 10 (3)	0,643		0,651		0,655		0,675		0,672		0,652	
Abs média (w=22)	0,645		0,711		0,716		0,732		0,726		0,708	
OFCN 15 (1)	0,563	0,00422	0,535	0,01628	0,562	0,01868	0,568	0,01988	0,558	0,01919	0,531	0,01644
OFCN 15 (2)	0,445		0,732		0,758		0,782		0,765		0,731	
OFCN 15 (3)	0,457		0,493		0,495		0,516		0,502		0,492	
Abs média (w=23)	0,488		0,587		0,605		0,622		0,608		0,585	
OFCN 20 (1)	0,525	0,00114	0,585	0,00177	0,612	0,00164	0,616	0,00262	0,605	0,00190	0,568	0,00168
OFCN 20 (2)	0,590		0,629		0,641		0,675		0,652		0,609	
OFCN 20 (3)	0,573		0,545		0,561		0,573		0,565		0,527	
Abs média (w=24)	0,563		0,586		0,605		0,621		0,607		0,568	
OFCN 25 (1)	0,572	0,00179	0,752	0,00385	0,774	0,00397	0,789	0,00335	0,773	0,00379	0,722	0,00240
OFCN 25 (2)	0,641		0,628		0,648		0,674		0,650		0,625	
OFCN 25 (3)	0,564		0,685		0,713		0,720		0,706		0,661	
Abs média (w=25)	0,592		0,688		0,712		0,728		0,710		0,669	

Quadro 23- Resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência no UV dos ensaios de fritura de *nuggets* de frango, sem reposição de óleo novo

ABSORVÊNCIAS exp AMOSTRAS CENTRIFUGADAS, Abs médias, Variâncias associadas a cada amostra w (V _{wi}) e a um comprimento de onda específico i												
AMOSTRA (o mesmo que SÉRIE)	232 nm	V _{wi} (232nm)	264 nm	V _{wi} (264nm)	266 nm	V _{wi} (266nm)	268 nm	V _{wi} (268nm)	270 nm	V _{wi} (270nm)	272 nm	V _{wi} (272nm)
OFSN 0 (1)	0,681	0,00322	0,731	0,00084	0,735	0,00075	0,746	0,00076	0,745	0,00002	0,712	0,00019
OFSN 0 (2)	0,712		0,751		0,782		0,801		0,742		0,737	
OFSN 0 (3)	0,602		0,694		0,734		0,778		0,751		0,734	
Abs média (w=26)	0,665		0,725		0,750		0,775		0,746		0,728	
OFSN 2 (1)	0,678	0,00194	0,634	0,00580	0,645	0,00590	0,651	0,00714	0,639	0,00709	0,632	0,00416
OFSN 2 (2)	0,761		0,718		0,752		0,776		0,754		0,715	
OFSN 2 (3)	0,694		0,786		0,794		0,812		0,803		0,759	
Abs média (w=27)	0,711		0,713		0,730		0,746		0,732		0,702	
OFSN 5 (1) 1:10	1,017	0,01093	0,843	0,01818	0,864	0,01737	0,896	0,01951	0,876	0,01898	0,856	0,01971
OFSN 5 (2) 1:10	1,023		0,868		0,897		0,913		0,903		0,889	
OFSN 5 (3) 1:10	1,201		0,623		0,654		0,663		0,652		0,631	
Abs média (w=28)	1,080		0,778		0,805		0,824		0,810		0,792	
OFSN 10 (1)	0,644	0,00025	0,898	0,02697	0,901	0,02660	0,923	0,02844	0,917	0,02898	0,894	0,02719
OFSN 10 (2)	0,622		0,587		0,592		0,601		0,589		0,579	
OFSN 10 (3)	0,653		0,651		0,656		0,675		0,674		0,652	
Abs média (w=29)	0,640		0,712		0,716		0,733		0,727		0,708	
OFSN 15 (1) 1:10	1,023	0,00247	0,536	0,01652	0,562	0,01782	0,569	0,02047	0,558	0,01919	0,529	0,01679
OFSN 15 (2) 1:10	1,034		0,734		0,758		0,786		0,765		0,732	
OFSN 15 (3) 1:10	1,114		0,493		0,503		0,516		0,502		0,491	
Abs média (w=30)	1,057		0,588		0,608		0,624		0,608		0,584	
OFSN 20 (1) 1:10	1,331	0,00754	0,586	0,00185	0,614	0,00152	0,621	0,00261	0,605	0,00235	0,587	0,00184
OFSN 20 (2) 1:10	1,258		0,633		0,642		0,678		0,665		0,619	
OFSN 20 (3) 1:10	1,158		0,547		0,565		0,576		0,569		0,534	
Abs média (w=31)	1,249		0,589		0,607		0,625		0,613		0,580	
OFSN 25 (1) 1:10	1,824	0,03384	0,756	0,00404	0,787	0,00456	0,789	0,00320	0,775	0,00387	0,722	0,00249
OFSN 25 (2) 1:10	1,463		0,629		0,652		0,676		0,651		0,624	
OFSN 25 (3) 1:10	1,582		0,687		0,715		0,729		0,721		0,689	
Abs média (w=32)	1,623		0,691		0,718		0,731		0,716		0,678	

Seguidamente no Quadro 24, apresentam-se os resultados obtidos de todos os valores calculados acima descritos, referentes a todas as amostras analisadas (32 amostras).

Quadro 24 – Resultados obtidos de todos os valores calculados das 32 amostras em estudo para a precisão intermédia

p = 32	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,2774	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,3864	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,4052	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,4399	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,4373	$A = \sum(2 \times V_{wi})$	0,3934
n = 3	$V = A/N$	0,00433	$V = A/N$	0,00604	$V = A/N$	0,00633	$V = A/N$	0,00687	$V = A/N$	0,00683	$V = A/N$	0,00615
(n-1) = 2	$S_n = \sqrt{V}$	0,0658	$S_n = \sqrt{V}$	0,0777	$S_n = \sqrt{V}$	0,0796	$S_n = \sqrt{V}$	0,0829	$S_n = \sqrt{V}$	0,0827	$S_n = \sqrt{V}$	0,0784
N = 64	Abs m comb	0,856	Abs m comb	0,647	Abs m comb	0,668	Abs m comb	0,690	Abs m comb	0,680	Abs m comb	0,646
	CVp (%), 232 nm	7,69	CVp (%), 264 nm	12,01	CVp (%), 266 nm	11,92	CVp (%), 268 nm	12,01	CVp (%), 270 nm	12,16	CVp (%), 272 nm	12,14
Precisão Intermédia: CVp (%) < 10% - conformidade; >10% - inconformidade (são critérios RELACRE); (critério alternativo, segundo SGS: aceitar até 15%)												

Apêndice II – Resultados Analíticos e cálculos para os ensaios em óleos alimentares submetidos a fritura de batatas aos cubos

Quadro 25 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo

Amostras	Índice de Peróxidos (meq O₂/kg)	Índice de Iodo (cg I₂/g)	Acidez Total (cg ác.oleico/g)
OFB0 (1)	2,472	36,293	0,006
OFB0 (2)	1,960	35,706	0,006
OFB0 (3)	2,497	36,245	0,008
OFB2 (1)	12,376	35,729	0,223
OFB2 (2)	12,776	35,740	0,242
OFB2 (3)	12,461	36,209	0,254
OFB5 (1)	13,132	36,474	0,280
OFB5 (2)	13,164	36,150	0,256
OFB5 (3)	12,695	35,483	0,282
OFB10 (1)	13,235	36,559	0,274
OFB10 (2)	12,981	36,126	0,291
OFB10 (3)	12,878	36,173	0,302
OFB15 (1)	8,424	36,401	0,265
OFB15 (2)	7,767	36,114	0,285
OFB15 (3)	8,437	36,462	0,256
OFB20 (1)	5,489	36,066	0,287
OFB20 (2)	6,302	36,019	0,315
OFB20 (3)	5,994	36,293	0,304
OFB25 (1)	5,814	35,592	0,338
OFB25 (2)	6,341	35,360	0,298
OFB25 (3)	6,388	35,863	0,319

Quadro 26 – Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab, das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo

Amostras	L*	a*	b*	C*	H°	Cor
OFB0 (1)	81,770	-4,860	8,160	9,498	120,778	
OFB0 (2)	80,490	-2,290	3,700	4,351	121,754	
OFB0 (3)	61,470	-2,630	4,470	5,186	120,471	
OFB2 (1)	50,36	-2,75	9,45	9,842	106,225	
OFB2 (2)	48,55	-3,04	10,21	10,653	106,581	
OFB2 (3)	50,36	-3,63	11,74	12,288	107,182	
OFB5 (1)	56,140	-13,620	25,190	28,636	118,400	
OFB5 (2)	59,770	-14,190	26,700	30,237	117,989	
OFB5 (3)	53,040	-12,460	23,790	26,855	117,643	
OFB10 (1)	65,590	-16,130	30,360	34,379	117,981	
OFB10 (2)	66,560	-14,340	26,700	30,307	118,239	
OFB10 (3)	67,400	-16,180	30,360	34,402	118,055	
OFB15 (1)	54,680	-12,640	33,340	35,656	110,763	
OFB15 (2)	53,490	-14,510	30,590	33,857	115,377	
OFB15 (3)	53,770	-12,590	33,340	35,638	110,688	
OFB20 (1)	50,920	-17,770	52,920	55,824	108,562	
OFB20 (2)	52,660	-19,180	56,410	59,582	108,779	
OFB20 (3)	51,130	-16,070	55,430	57,712	106,168	
OFB25 (1)	56,220	-18,750	47,730	51,281	111,447	
OFB25 (2)	56,920	-20,130	44,430	48,777	114,374	
OFB25 (3)	54,160	-16,720	48,790	51,575	108,916	

Quadro 27- Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, com reposição de óleo novo

Amostras	K_{232}	K_{264}	Δ_{268}	K_{268}	K_{272}
OFB0 (1)	3,594	0,678	0,081	0,786	0,731
OFB0 (2)	3,501	0,691	0,083	0,800	0,745
OFB0 (3)	3,102	0,705	0,083	0,815	0,758
OFB2 (1)	10,403	3,180	0,277	3,444	3,154
OFB2 (2)	12,709	3,650	0,323	3,956	3,614
OFB2 (3)	11,241	3,976	0,346	4,297	3,925
OFB5 (1)	18,594	8,635	0,755	9,317	8,490
OFB5 (2)	19,193	9,007	0,801	9,731	8,852
OFB5 (3)	19,100	8,469	0,005	8,128	7,777
OFB10 (1)	16,546	6,887	0,409	7,084	6,463
OFB10 (2)	15,693	6,019	0,481	6,443	5,905
OFB10 (3)	16,520	6,629	0,538	7,084	6,463
OFB15 (1)	13,764	5,512	0,429	5,874	5,377
OFB15 (2)	14,974	5,502	0,947	7,022	6,649
OFB15 (3)	14,002	4,974	0,383	5,295	4,850
OFB20 (1)	12,906	6,029	0,429	6,370	5,853
OFB20 (2)	12,658	6,484	0,486	6,877	6,298
OFB20 (3)	12,968	5,626	0,429	5,967	5,450
OFB25 (1)	12,642	7,715	0,569	8,159	7,466
OFB25 (2)	12,952	6,484	0,496	6,867	6,256
OFB25 (3)	12,565	7,032	0,372	7,301	6,825

Quadro 28 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo

Amostras	Índice de Peróxidos (meq O ₂ /kg)	Índice de Iodo (cg I ₂ /g)	Acidez Total (cg ác.oleico/g)
OFB15 (1)	5,435	36,967	0,138
OFB15 (2)	4,955	35,987	0,196
OFB15 (3)	5,361	36,809	0,203
OFB20 (1)	7,389	36,577	0,143
OFB20 (2)	6,866	36,459	0,166
OFB20 (3)	7,463	36,210	0,155
OFB25 (1)	5,405	35,709	0,166
OFB25 (2)	5,991	35,980	0,171
OFB25 (3)	5,440	35,719	0,155

Quadro 29 – Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo

Amostras	L*	a*	b*	C*	H°	Cor
OFB15 (1)	58,210	-21,650	48,010	52,666	114,273	
OFB15 (2)	58,870	-19,610	47,640	51,518	112,373	
OFB15 (3)	59,980	-18,740	53,150	56,357	109,422	
OFB20 (1)	52,110	-16,240	61,170	63,289	104,868	
OFB20 (2)	54,540	-19,760	64,250	67,220	107,095	
OFB20 (3)	54,790	-22,070	65,930	69,526	108,508	
OFB25 (1)	62,770	-21,280	73,110	76,144	106,229	
OFB25 (2)	63,020	-23,590	74,760	78,394	107,513	
OFB25 (3)	59,850	-22,320	67,790	71,370	108,224	

Quadro 30-Resultados analíticos para os parâmetros: K₂₃₂, K₂₆₄, Δ₂₆₈, K₂₆₈ e K₂₇₂ das amostras de óleos submetidos a fritura de batatas aos cubos, sem reposição de óleo novo

Amostras	K ₂₃₂	K ₂₆₄	Δ ₂₆₈	K ₂₆₈	K ₂₇₂
OFB15 (1)	9,302	0,884	0,080	0,951	0,858
OFB15 (2)	9,023	0,765	0,070	0,822	0,739
OFB15 (3)	9,235	0,651	0,065	0,703	0,626
OFB20 (1)	8,433	1,029	0,062	1,060	0,967
OFB20 (2)	8,216	1,044	0,065	1,075	0,977
OFB20 (3)	7,952	0,982	0,041	1,008	0,951
OFB25 (1)	6,851	0,931	0,059	0,957	0,863
OFB25 (2)	6,986	1,267	0,049	1,241	1,117
OFB25 (3)	6,846	1,143	0,067	1,169	1,060

Quadro 31- Efeito da amostra e variedade de parâmetros físico-químicos (*Test de Wilks, Multivariate*)

Multivariate Tests of Significance (óleos 2016 Batatas aos cubos) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						
	Test	Value	F	Effect df	Error df	p
Intercept	Wilks	0,000014	117166,4	11	18,00	0,00
Amostra	Wilks	0,000000	71,2	66	101,77	0,00
Tec	Wilks	0,025208	63,3	11	18,00	0,00
amostra*Tec	Wilks	0,000055	8,1	66	101,77	0,00

Quadro 32- Médias e desvio-padrão dos parâmetros IP, IndI e AT

Amostra	Tec.	N	Índice peróxidos / m.Eq. O ₂ /kg		Índice Iodo		Acidez total / %ácido oleico	
			Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OFB0	C	3	2,31 ^a	0,30	36,08 ^{abcd}	0,33	0,01 ^a	0,00
OFB2		3	12,54 ^f	0,21	35,89 ^{abc}	0,27	0,24 ^c	0,02
OFB5		3	13,00 ^{fg}	0,26	36,04 ^{abc}	0,51	0,27 ^d	0,01
OFB10		3	13,03 ^g	0,18	36,29 ^{bcd}	0,24	0,29 ^{de}	0,01
OFB15		3	8,21 ^e	0,38	36,33 ^{bcd}	0,19	0,27 ^d	0,02
OFB20		3	5,93 ^c	0,41	36,13 ^{abcd}	0,15	0,30 ^{ef}	0,01
OFB25		3	6,18 ^c	0,32	35,61 ^a	0,25	0,32 ^f	0,02
OFB0	S	3	2,31 ^a	0,30	36,08 ^{abcd}	0,33	0,01 ^a	0,00
OFB2		3	12,54 ^f	0,21	35,89 ^{abc}	0,27	0,24 ^c	0,02
OFB5		3	13,00 ^{fg}	0,26	36,04 ^{abc}	0,51	0,27 ^d	0,01
OFB10		3	13,03 ^g	0,18	36,29 ^{bcd}	0,24	0,29 ^{de}	0,01
OFB15		3	5,25 ^b	0,26	36,59 ^d	0,53	0,17 ^b	0,04
OFB20		3	7,24 ^d	0,33	36,42 ^{cd}	0,19	0,15 ^b	0,01
OFB25		3	5,61 ^b	0,33	35,80 ^{ab}	0,15	0,16 ^b	0,01

Quadro 33- Médias e desvio-padrão dos parâmetros da Cor CIELab – L*, a*, b*, C* e H°

Amostra	Tec.	N	L*		a*		b*		C*		H°	
			Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OFB0	C	3	74,58 ^d	11,37	(-3,26 ^d)	1,40	5,44 ^a	2,38	6,35 ^a	2,76	121,00 ^e	0,67
OFB2		3	49,76 ^a	1,05	(-3,14 ^d)	0,45	10,47 ^b	1,17	10,93 ^b	1,25	106,66 ^b	0,48
OFB5		3	56,32 ^{ab}	3,37	(-13,42 ^c)	0,88	25,23 ^c	1,46	28,58 ^c	1,69	118,01 ^d	0,38
OFB10		3	66,52 ^c	0,91	(-15,55 ^b)	1,05	29,14 ^d	2,11	33,03 ^d	2,36	118,09 ^d	0,13
OFB15		3	53,98 ^{ab}	0,62	(-13,25 ^c)	1,09	32,42 ^d	1,59	35,05 ^d	1,03	112,28 ^c	2,69
OFB20		3	51,57 ^a	0,95	(-17,67 ^a)	1,56	54,92 ^f	1,80	57,71 ^f	1,88	107,84 ^b	1,45
OFB25		3	55,77 ^{ab}	1,43	(-18,53 ^a)	1,72	46,98 ^e	2,27	50,54 ^e	1,54	111,58 ^c	2,73
OFB0	S	3	74,58 ^d	11,37	(-3,26 ^d)	1,40	5,44 ^a	2,38	6,35 ^a	2,76	121,00 ^e	0,67
OFB2		3	49,76 ^a	1,05	(-3,14 ^d)	0,45	10,47 ^b	1,17	10,93 ^b	1,25	106,66 ^b	0,48
OFB5		3	56,32 ^{ab}	3,37	(-13,42 ^c)	0,88	25,23 ^c	1,46	28,58 ^c	1,69	118,01 ^d	0,38
OFB10		3	66,52 ^c	0,91	(-15,55 ^b)	1,05	29,14 ^d	2,11	33,03 ^d	2,36	118,09 ^d	0,13
OFB15		3	82,75 ^e	0,90	(-3,3 ^d)	0,00	5,99 ^a	0,00	6,84 ^a	0,00	118,85 ^{de}	0,00
OFB20		3	50,06 ^a	0,99	(-1,83 ^d)	1,66	10,48 ^b	1,10	10,70 ^b	1,37	102,03 ^a	4,44
OFB25		3	60,66 ^{bc}	4,87	(-15,20 ^{bc})	1,42	29,18 ^d	3,08	32,90 ^d	3,39	117,53 ^d	0,29

Quadro 34- Médias e desvio-padrão dos parâmetros: K_{232} , Δ_{268} e K_{272}

Amostra	Tec.	N	K_{232}		Δ_{268}		K_{268}	
			Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OFB0	C	3	3,40 ^a	0,26	0,08 ^a	0,00	0,80 ^a	0,01
OFB2		3	11,45 ^e	1,17	0,32 ^{ab}	0,04	3,90 ^b	0,43
OFB5		3	18,96 ⁱ	0,32	0,52 ^b	0,45	9,06 ^e	0,83
OFB10		3	16,25 ^h	0,49	0,48 ^b	0,06	6,87 ^{cd}	0,37
OFB15		3	14,25 ^g	0,64	0,59 ^b	0,31	6,06 ^c	0,88
OFB20		3	12,84 ^f	0,16	0,45 ^b	0,03	6,40 ^c	0,46
OFB25		3	12,72 ^f	0,20	0,48 ^b	0,10	7,44 ^d	0,66
OFB0	S	3	3,40 ^a	0,26	0,08 ^a	0,00	0,80 ^a	0,01
OFB2		3	11,45 ^e	1,17	0,32 ^{ab}	0,04	3,90 ^b	0,43
OFB5		3	18,96 ⁱ	0,32	0,52 ^b	0,45	9,06 ^e	0,83
OFB10		3	16,25 ^h	0,49	0,48 ^b	0,06	6,87 ^{cd}	0,37
OFB15		3	9,19 ^d	0,15	0,07 ^a	0,01	0,83 ^a	0,12
OFB20		3	8,20 ^c	0,24	0,06 ^a	0,01	1,05 ^a	0,04
OFB25		3	6,89 ^b	0,08	0,06 ^a	0,01	1,12 ^a	0,15

Quadro 35 - Grupos homogêneos para o parâmetro IP (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable IP (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,08390, df = 28,000									
Amostra	Tec	IP Mean	a	b	c	d	e	f	g
OFB0	S	2,30960	****						
OFB0	C	2,30960	****						
OFB15	S	5,25027		****					
OFB25	S	5,61219		****					
OFB20	C	5,92818			****				
OFB25	C	6,18121			****				
OFB20	S	7,23932				****			
OFB15	C	8,20930					****		
OFB2	S	12,53801						****	
OFB2	C	12,53801						****	
OFB5	C	12,99731						****	****
OFB5	S	12,99731						****	****
OFB10	S	13,03116							****
OFB10	C	13,03116							****

Quadro 36- Grupos homogêneos para o parâmetro IndI (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable II (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,10299, df = 28,000						
Amostra	Tec	II Mean	a	b	c	d
OFB25	C	35,60502	****			
OFB25	S	35,80284	****	****		
OFB2	S	35,89270	****	****	****	
OFB2	C	35,89270	****	****	****	
OFB5	S	36,03559	****	****	****	
OFB5	C	36,03559	****	****	****	
OFB0	S	36,08135	****	****	****	****
OFB0	C	36,08135	****	****	****	****
OFB20	C	36,12616	****	****	****	****
OFB10	S	36,28598		****	****	****
OFB10	C	36,28598		****	****	****
OFB15	C	36,32569		****	****	****
OFB20	S	36,41534			****	****
OFB15	S	36,58762				****

Quadro 37- Grupos homogêneos para o parâmetro AT (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable AT (óleos 2016 Batata) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,00026, df = 28,000								
Amostra	Tec	AT Mean	a	b	c	d	e	f
OFB0	S	0,006689	****					
OFB0	C	0,006689	****					
OFB20	S	0,154709		****				
OFB25	S	0,164024		****				
OFB15	S	0,178699		****				
OFB2	C	0,239571			****			
OFB2	S	0,239571			****			
OFB15	C	0,268522				****		
OFB5	S	0,272495				****		
OFB5	C	0,272495				****		
OFB10	C	0,288934				****	****	
OFB10	S	0,288934				****	****	
OFB20	C	0,302077					****	****
OFB25	C	0,318163						****

Quadro 38 - Grupos homogêneos para o parâmetro L* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable L* (óleos 2016 Batata) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 22,422, df = 28,000							
Amostra	Tec	L* Mean	a	b	c	d	e
OFB2	C	49,75667	****				
OFB2	S	49,75667	****				
OFB20	S	50,05667	****				
OFB20	C	51,57000	****				
OFB15	C	53,98000	****	****			
OFB25	C	55,76667	****	****			
OFB5	S	56,31667	****	****			
OFB5	C	56,31667	****	****			
OFB25	S	60,65667		****	****		
OFB10	C	66,51667			****		
OFB10	S	66,51667			****		
OFB0	S	74,57667				****	
OFB0	C	74,57667				****	
OFB15	S	82,75000					****

Quadro 39 - Grupos homogêneos para o parâmetro a* (LSD Fischer Post Hoc) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable a* (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 1,3850, df = 28,000						
Amostra	Tec	a* Mean	a	b	c	d
OFB25	C	-18,5333	****			
OFB20	C	-17,6733	****			
OFB10	C	-15,5500		****		
OFB10	S	-15,5500		****		
OFB25	S	-15,1967		****	****	
OFB5	C	-13,4233			****	
OFB5	S	-13,4233			****	
OFB15	C	-13,2467			****	
OFB15	S	-3,3000				****
OFB0	C	-3,2600				****
OFB0	S	-3,2600				****
OFB2	C	-3,1400				****
OFB2	S	-3,1400				****
OFB20	S	-1,8333				****

Quadro 40 - Grupos homogêneos para o parâmetro b* (LSD Fischer Post Hoc) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable b* (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 3,4927, df = 28,000									
Amostra	Tec	b* Mean	a	b	c	d	e	f	g
OFB0	S	5,44333	****						
OFB0	C	5,44333	****						
OFB15	S	5,99000	****						
OFB2	C	10,46667		****					
OFB2	S	10,46667		****					
OFB20	S	10,47667		****					
OFB5	S	25,22667			****				
OFB5	C	25,22667			****				
OFB10	S	29,14000				****			
OFB10	C	29,14000				****			
OFB25	S	29,18000				****			
OFB15	C	32,42333					****		
OFB25	C	46,98333						****	
OFB20	C	54,92000							****

Quadro 41 - Grupos homogêneos para o parâmetro C* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable C* (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 3,9661, df = 28,000								
Amostra	Tec	C* Mean	a	b	c	d	e	f
OFB0	S	6,34509	****					
OFB0	C	6,34509	****					
OFB15	S	6,83887	****					
OFB20	S	10,70128		****				
OFB2	C	10,92779		****				
OFB2	S	10,92779		****				
OFB5	C	28,57610			****			
OFB5	S	28,57610			****			
OFB25	S	32,90030				****		
OFB10	S	33,02947				****		
OFB10	C	33,02947				****		
OFB15	C	35,05016				****		
OFB25	C	50,54454					****	
OFB20	C	57,70595						****

Quadro 42 - Grupos homogêneos para o parâmetro H° (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable H° (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 2,7320, df = 28,000								
Amostra	Tec	H° Mean	a	b	c	d	e	
OFB20	S	102,0335	****					
OFB2	C	106,6625		****				
OFB2	S	106,6625		****				
OFB20	C	107,8359		****				
OFB25	C	111,5789			****			
OFB15	C	112,2758			****			
OFB25	S	117,5295				****		
OFB5	C	118,0106				****		
OFB5	S	118,0106				****		
OFB10	C	118,0918				****		
OFB10	S	118,0918				****		
OFB15	S	118,8512				****	****	
OFB0	C	121,0009						****
OFB0	S	121,0009						****

Quadro 43- Grupos homogêneos para o parâmetro K_{232} (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable K232 (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,29326, df = 28,000											
Amostra	Tec	K_{232} Mean	a	b	c	d	e	f	g	h	i
OFB0	S	3,39883	****								
OFB0	C	3,39883	****								
OFB25	S	6,89433		****							
OFB20	S	8,20033			****						
OFB15	S	9,18667				****					
OFB2	C	11,45122					****				
OFB2	S	11,45122					****				
OFB25	C	12,71967						****			
OFB20	C	12,84398						****			
OFB15	C	14,24667							****		
OFB10	S	16,25302								****	
OFB10	C	16,25302								****	
OFB5	C	18,96233									****
OFB5	S	18,96233									****

Quadro 44 - Grupos homogêneos para o parâmetro Δ_{268} (LSD Fischer Post Hoc) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable Δ_{268} (óleos 2016 Batatas) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,03712, df = 28,000				
Amostra	Tec	Δ_{268} Mean	a	b
OFB20	S	0,056015	****	
OFB25	S	0,058600	****	
OFB15	S	0,071527	****	
OFB0	S	0,082385	****	
OFB0	C	0,082385	****	
OFB2	C	0,315408	****	****
OFB2	S	0,315408	****	****
OFB20	C	0,448121		****
OFB10	C	0,475871		****
OFB10	S	0,475871		****
OFB25	C	0,479145		****
OFB5	C	0,520453		****
OFB5	S	0,520453		****
OFB15	C	0,586096		****

Quadro 45 - Grupos homogêneos para o parâmetro K_{268} (LSD Fischer Post Hoc) das provas de fritura de batatas aos cubos

LSD Fischer test; variable K_{268} (óleos 2016 B) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,24862, df = 28,000							
Amostra	Tec	K_{268} Mean	a	b	c	d	e
OFB0	S	0,800414	****				
OFB0	C	0,800414	****				
OFB15	S	0,825577	****				
OFB20	S	1,047915	****				
OFB25	S	1,122027	****				
OFB2	C	3,898656		****			
OFB2	S	3,898656		****			
OFB15	C	6,063521			****		
OFB20	C	6,404688			****		
OFB10	S	6,870123			****	****	
OFB10	C	6,870123			****	****	
OFB25	C	7,442261				****	
OFB5	S	9,058868					****
OFB5	C	9,058868					****

Apêndice III – Resultados Analíticos e cálculos para os ensaios em óleos alimentares submetidos a fritura de *nuggets* de frango

Quadro 46 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT das amostras de óleos submetidos a fritura de *nuggets* de frango, com reposição de óleo novo

Amostras	Índice de Peróxidos (meq O₂/kg)	Índice de Iodo (cg I₂/g)	Acidez Total (cg ác.oleico/g)
OFN0 (1)	5,994	35,748	0,017
OFN0 (2)	5,967	35,865	0,023
OFN0 (3)	6,487	36,173	0,017
OFN2 (1)	7,944	36,463	0,068
OFN2 (2)	8,964	36,330	0,051
OFN2 (3)	8,433	36,317	0,062
OFN5 (1)	8,372	36,354	0,079
OFN5 (2)	9,462	36,463	0,079
OFN5 (3)	7,974	36,354	0,068
OFN10 (1)	11,052	36,354	0,096
OFN10 (2)	11,483	36,221	0,102
OFN10 (3)	11,964	36,245	0,090
OFN15 (1)	12,301	36,041	0,119
OFN15 (2)	12,987	35,969	0,102
OFN15 (3)	14,105	36,077	0,124
OFN20 (1)	10,951	35,850	0,147
OFN20 (2)	10,412	36,028	0,141
OFN20 (3)	10,455	35,968	0,158
OFN25 (1)	10,239	35,909	0,164
OFN25 (2)	9,995	35,754	0,158
OFN25 (3)	10,469	35,662	0,158

Quadro 47 – Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab das amostras de óleos submetidos a fritura de *nuggets* de frango, com reposição de óleo novo

Amostras	L*	a*	b*	C*	H°	Cor
OFN0 (1)	82,750	-3,300	5,990	6,839	118,851	
OFN0 (2)	83,650	-3,300	5,990	6,839	118,851	
OFN0 (3)	81,850	-3,300	5,990	6,839	118,851	
OFN2 (1)	50,21	-0,33	9,98	9,99	99,89	
OFN2 (2)	50,96	-1,55	9,71	9,83	99,07	
OFN2 (3)	49	-3,62	11,74	12,29	107,14	
OFN5 (1)	62,040	-14,720	28,210	31,820	117,556	
OFN5 (2)	55,240	-14,080	26,700	30,185	117,805	
OFN5 (3)	64,690	-16,790	32,630	36,696	117,228	
OFN10 (1)	69,990	-18,860	34,660	39,459	118,553	
OFN10 (2)	68,950	-21,980	41,180	46,679	118,091	
OFN10 (3)	69,990	-20,160	39,170	44,054	117,234	
OFN15 (1)	56,600	-18,820	44,670	48,473	112,846	
OFN15 (2)	58,210	-20,350	42,100	46,760	115,798	
OFN15 (3)	58,600	-21,520	44,220	49,178	115,950	
OFN20 (1)	54,160	-17,700	54,580	57,378	107,968	
OFN20 (2)	52,210	-18,920	54,970	58,135	108,993	
OFN20 (3)	55,000	-19,110	58,740	61,770	108,021	
OFN25 (1)	56,810	-18,170	51,630	54,734	109,388	
OFN25 (2)	56,500	-16,930	52,600	55,257	107,841	
OFN25 (3)	56,020	-21,890	53,910	58,185	112,099	

Quadro 48 - Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} das amostras de óleos submetidos a fritura de *nuggets* de frango, com reposição de óleo novo

Amostras	K_{232}	K_{264}	Δ_{268}	K_{268}	K_{272}
OFN0 (1)	3,728	0,722	0,036	0,765	0,736
OFN0 (2)	3,609	0,694	0,021	0,725	0,715
OFN0 (3)	2,999	0,707	0,083	0,816	0,759
OFN2 (1)	10,383	3,206	0,129	3,366	3,268
OFN2 (2)	12,813	3,702	0,336	3,961	3,547
OFN2 (3)	11,034	3,966	0,253	4,199	3,925
OFN5 (1)	13,469	8,738	0,471	9,266	8,852
OFN5 (2)	11,789	8,904	0,346	9,431	9,266
OFN5 (3)	11,531	8,511	0,373	8,925	8,594
OFN10 (1)	17,632	6,163	0,269	6,422	6,143
OFN10 (2)	16,675	6,060	0,191	6,215	5,988
OFN10 (3)	16,624	6,732	0,243	6,980	6,743
OFN15 (1)	14,555	5,533	0,362	5,874	5,491
OFN15 (2)	14,090	5,502	0,574	6,019	5,388
OFN15 (3)	14,400	5,098	0,243	5,336	5,088
OFN20 (1)	12,952	6,050	0,408	6,370	5,874
OFN20 (2)	13,159	6,505	0,579	6,980	6,298
OFN20 (3)	13,030	5,636	0,383	5,926	5,450
OFN25 (1)	12,590	7,777	0,538	8,159	7,466
OFN25 (2)	12,978	6,494	1,008	8,004	7,497
OFN25 (3)	12,642	7,084	0,486	7,446	6,836

Quadro 49 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT das amostras de óleos submetidos a fritura de *nuggets* de frango, sem reposição de óleo novo

Amostras	Índice de Peróxidos (meq O₂/kg)	Índice de Iodo (cg I₂/g)	Acidez Total (cg ác.oleico/g)
OFN0 (1)	6,969	36,619	0,021
OFN0 (2)	5,949	36,317	0,027
OFN0 (3)	6,965	36,209	0,027
OFN2 (1)	8,492	36,437	0,089
OFN2 (2)	9,411	35,890	0,077
OFN2 (3)	8,449	36,401	0,089
OFN5 (1)	9,491	36,547	0,094
OFN5 (2)	9,495	36,534	0,083
OFN5 (3)	9,467	36,474	0,106
OFN10 (1)	11,887	36,632	0,100
OFN10 (2)	12,475	36,559	0,111
OFN10 (3)	11,970	36,752	0,128
OFN15 (1)	13,941	36,703	0,123
OFN15 (2)	14,903	36,836	0,106
OFN15 (3)	13,825	36,861	0,128
OFN20 (1)	10,902	36,102	0,156
OFN20 (2)	11,420	36,426	0,145
OFN20 (3)	11,443	36,390	0,162
OFN25 (1)	10,913	35,592	0,179
OFN25 (2)	10,891	35,827	0,153
OFN25 (3)	11,477	35,779	0,185

Quadro 50 – Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab das amostras de óleos submetidos a fritura de *nuggets* de frango, sem reposição de óleo novo

Amostras	L*	a*	b*	C*	H°	Cor
OFN0 (1)	72,510	-5,250	4,740	7,073	137,922	
OFN0 (2)	80,490	-3,300	5,990	6,839	118,851	
OFN0 (3)	75,610	-6,820	6,910	9,709	134,624	
OFN2 (1)	64,110	-0,680	7,400	7,431	95,250	
OFN2 (2)	62,75	-1,3	8,93	9,02	98,28	
OFN2 (3)	67,730	-1,320	8,930	9,027	98,408	
OFN5 (1)	57,630	-18,570	30,650	35,837	121,211	
OFN5 (2)	55,950	-17,510	31,630	36,153	118,968	
OFN5 (3)	58,210	-17,590	31,630	36,192	119,079	
OFN10 (1)	69,150	-18,660	36,280	40,797	117,218	
OFN10 (2)	68,700	-18,210	34,770	39,250	117,642	
OFN10 (3)	68,560	-20,520	38,300	43,451	118,181	
OFN15 (1)	54,930	-17,540	45,630	48,885	111,027	
OFN15 (2)	56,790	-21,560	44,940	49,844	115,629	
OFN15 (3)	57,120	-17,890	43,310	46,859	112,444	
OFN20 (1)	59,290	-19,260	72,380	74,899	104,901	
OFN20 (2)	58,240	-20,400	71,370	74,228	105,952	
OFN20 (3)	57,250	-16,480	69,260	71,194	103,384	
OFN25 (1)	68,070	-24,360	81,300	84,871	106,680	
OFN25 (2)	63,860	-24,680	77,950	81,764	107,568	
OFN25 (3)	64,310	-24,890	78,700	82,542	107,550	

Quadro 51 - Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} das amostras de óleos submetidos a fritura de *nuggets* de frango, sem reposição de óleo novo

Amostras	K_{232}	K_{264}	Δ_{268}	K_{268}	K_{272}
OFN0 (1)	3,521	0,756	0,025	0,771	0,736
OFN0 (2)	3,681	0,777	0,058	0,828	0,762
OFN0 (3)	3,113	0,718	0,067	0,805	0,759
OFN2 (1)	7,011	3,278	0,093	3,366	3,268
OFN2 (2)	7,870	3,713	0,307	4,012	3,697
OFN2 (3)	7,177	4,064	0,205	4,199	3,925
OFN5 (1)	10,517	8,718	0,491	9,276	8,852
OFN5 (2)	10,579	8,976	0,357	9,442	9,193
OFN5 (3)	12,420	7,477	0,372	7,890	7,559
OFN10 (1)	16,649	7,322	0,176	7,477	7,280
OFN10 (2)	16,081	6,070	0,176	6,215	6,008
OFN10 (3)	16,882	6,732	0,233	6,970	6,743
OFN15 (1)	10,579	5,543	0,377	5,884	5,471
OFN15 (2)	10,693	5,522	0,548	6,060	5,502
OFN15 (3)	11,520	5,098	0,248	5,336	5,078
OFN20 (1)	10,207	6,060	0,357	6,422	6,070
OFN20 (2)	9,886	6,546	0,537	7,011	6,401
OFN20 (3)	9,814	5,657	0,368	5,957	5,522
OFN25 (1)	9,276	7,818	0,517	8,159	7,466
OFN25 (2)	8,945	6,505	0,512	6,991	6,453
OFN25 (3)	8,956	7,104	0,424	7,539	7,125

Quadro 52 - Efeito da amostra e variedade de parâmetros físico-químicos (*Test de Wilks, Multivariate*)

Multivariate Tests of Significance (óleos 2016 Nuggets de frango) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						
	Test	Value	F	Effect df	Error df	p
Intercept	Wilks	0,000014	117166,4	11	18,00	0,00
amostra	Wilks	0,000000	71,2	66	101,77	0,00
Tec	Wilks	0,025208	63,3	11	18,00	0,00
amostra*Tec	Wilks	0,000055	8,1	66	101,77	0,00

Óleos Alimentares Usados: Indicadores de Degradação de Qualidade,
no Domínio da Prevenção, sua Requalificação e Valorização

Quadro 53 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros IP, IndI e AT

Amostra	Tec.	N	L*		a*		b*		C*		H°	
			Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OFN0	C	3	69,64 ^e	0,60	(-)20,33 ^{bc}	1,57	38,34 ^c	3,34	43,4 ^c	3,65	117,96 ^{fg}	0,67
OFN2		3	57,80 ^b	1,06	(-)20,23 ^{bc}	1,35	43,66 ^d	1,37	48,14 ^d	1,24	114,86 ^{e fg}	1,75
OFN5		3	53,79 ^a	1,43	(-)18,58 ^c	0,77	56,10 ^f	2,30	59,09 ^f	2,35	108,33 ^{bcd}	0,58
OFN10		3	56,44 ^{ab}	0,40	(-)19,00 ^c	2,58	52,71 ^{ef}	1,14	56,06 ^{ef}	1,86	109,78 ^{bcd}	2,16
OFN15		3	59,02 ^{bc}	0,89	(-)20 ^{bc}	1,49	49,6 ^e	3,08	53,51 ^e	2,53	112,02 ^{cde}	2,44
OFN20		3	53,81 ^a	1,48	(-)19,36 ^c	2,94	63,78 ^g	2,41	66,68 ^g	3,15	106,82 ^b	1,83
OFN25		3	61,88 ^c	1,76	(-)22,40 ^{ab}	1,16	71,89 ^h	3,64	75,30 ^h	3,59	107,32 ^{bc}	1,01
OFN0	S	3	76,20 ^f	4,02	(-)5,12 ^d	1,76	5,88 ^a	1,09	7,87 ^a	1,59	130,47 ^h	10,19
OFN2		3	64,86 ^d	2,57	(-)1,1 ^d	0,36	8,42 ^a	0,88	8,49 ^a	0,92	97,31 ^a	1,79
OFN5		3	57,26 ^b	1,17	(-)17,89 ^c	0,59	31,30 ^b	0,57	36,06 ^b	0,19	119,75 ^g	1,26
OFN10		3	68,80 ^e	0,31	(-)19,13 ^c	1,22	36,45 ^c	1,77	41,17 ^c	2,12	117,68 ^{fg}	0,48
OFN15		3	56,28 ^{ab}	1,18	(-)19,00 ^c	2,23	44,63 ^d	1,19	48,53 ^d	1,52	113,03 ^{def}	2,36
OFN20		3	58,26 ^b	1,02	(-)18,71 ^c	2,02	71,00 ^h	1,59	73,44 ^h	1,97	104,75 ^b	1,29
OFN25		3	65,4 ^d	2,31	(-)24,64 ^a	0,27	79,32 ⁱ	1,76	83,06 ⁱ	1,62	107,27 ^{bc}	0,51

Quadro 54- Médias e desvio-padrão dos parâmetros K_{232} , Δ_{268} e K_{268}

Amostra	Tec.	N	K_{232}		Δ_{268}		K_{268}	
			Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OFN0	C	3	3,45 ^a	0,39	0,05 ^a	0,03	0,77 ^a	0,05
OFN2		3	11,41 ^{ef}	1,26	0,24 ^{abcd}	0,10	3,84 ^b	0,43
OFN5		3	12,26 ^g	1,05	0,40 ^{cde}	0,07	9,21 ^h	0,26
OFN10		3	16,98 ⁱ	0,57	0,23 ^{abcd}	0,04	6,54 ^{de}	0,40
OFN15		3	14,35 ^h	0,24	0,39 ^{cde}	0,17	5,74 ^c	0,36
OFN20		3	13,05 ^g	0,10	0,46 ^e	0,11	6,43 ^{cde}	0,53
OFN25		3	12,74 ^g	0,21	0,68 ^f	0,29	7,87 ^g	0,38
OFN0	S	3	3,44 ^a	0,29	0,05 ^a	0,02	0,80 ^a	0,03
OFN2		3	7,35 ^b	0,46	0,20 ^{abc}	0,11	3,86 ^b	0,44
OFN5		3	11,17 ^e	1,08	0,41 ^{de}	0,07	8,87 ^h	0,85
OFN10		3	16,54 ⁱ	0,41	0,19 ^{ab}	0,03	6,89 ^{ef}	0,64
OFN15		3	10,93 ^{de}	0,51	0,39 ^{bcd}	0,15	5,76 ^{cd}	0,38
OFN20		3	9,97 ^{cd}	0,21	0,42 ^{de}	0,10	6,46 ^{cde}	0,53
OFN25		3	9,06 ^c	0,19	0,48 ^{ef}	0,05	7,56 ^{fg}	0,58

Quadro 55 - Grupos homogêneos para o parâmetro IP (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable IP (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,24422, df = 28,000												
Amostra	Tec	IP Mean	A	b	c	d	e	f	g	h	i	j
OFN0	C	6,14940	****									
OFN0	S	6,62775	****									
OFN2	C	8,44702		****								
OFN5	C	8,60266		****								
OFN2	S	8,78380		****	****							
OFN5	S	9,48421			****	****						
OFN25	C	10,23417				****	****					
OFN20	C	10,60559					****	****				
OFN25	S	11,09361						****	****			
OFN20	S	11,25491						****	****			
OFN10	C	11,49975							****	****		
OFN10	S	12,11073								****		
OFN15	C	13,13092									****	
OFN15	S	14,22284										****

Quadro 56 - Grupos homogêneos para o parâmetro IndI (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggests* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable II (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,02103, df = 28,000									
Amostra	Tec	II Mean	a	b	c	d	e	f	g
OFN25	S	35,73266	****						
OFN25	C	35,77477	****						
OFN0	C	35,92857	****	****					
OFN20	C	35,94870	****	****					
OFN15	C	36,02885		****	****				
OFN2	S	36,24282			****	****			
OFN10	C	36,27327				****			
OFN20	S	36,30573				****	****		
OFN2	C	36,36983				****	****		
OFN0	S	36,38176				****	****		
OFN5	C	36,39004				****	****		
OFN5	S	36,51861					****	****	
OFN10	S	36,64749						****	****
OFN15	S	36,80021							****

Quadro 57 - Grupos homogêneos para o parâmetro AT (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggests* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable AT (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,00009, df = 28,000									
Amostra	Tec	AT Mean	a	b	c	d	e	f	g
OFN0	C	0,019279	****						
OFN0	S	0,025124	****						
OFN2	C	0,060551		****					
OFN5	C	0,075443		****	****				
OFN2	S	0,085078			****	****			
OFN5	S	0,094479				****			
OFN10	C	0,096254				****			
OFN10	S	0,113253					****		
OFN15	C	0,114962					****		
OFN15	S	0,118763					****		
OFN20	C	0,148624						****	
OFN20	S	0,154399						****	
OFN25	C	0,160110						****	****
OFN25	S	0,172343							****

Quadro 58 - Grupos homogêneos para o parâmetro L* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggests* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable L* (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 2,9894, df = 28,000									
Amostra	Tec	L* Mean	a	b	c	d	e	f	
OFN5	C	53,79000	****						
OFN20	C	53,81333	****						
OFN15	S	56,28000	****	****					
OFN10	C	56,44333	****	****					
OFN5	S	57,26333		****					
OFN2	C	57,80333		****					
OFN20	S	58,26000		****					
OFN15	C	59,02000		****	****				
OFN25	C	61,88000			****				
OFN2	S	64,86333				****			
OFN25	S	65,41333				****			
OFN10	S	68,80333					****		
OFN0	C	69,64333						****	
OFN0	S	76,20333							****

Quadro 59- Grupos homogêneos para o parâmetro a* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggests* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable a* (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 2,7080, df = 28,000							
Amostra	Tec	a* Mean	a	b	c	d	e
OFN25	S	-24,6433	****				
OFN25	C	-22,3967	****	****			
OFN0	C	-20,3333		****	****		
OFN2	C	-20,2300		****	****		
OFN15	C	-20,0000		****	****		
OFN20	C	-19,3567			****		
OFN10	S	-19,1300			****		
OFN15	S	-18,9967			****		
OFN10	C	-18,9967			****		
OFN20	S	-18,7133			****		
OFN5	C	-18,5767			****		
OFN5	S	-17,8900			****		
OFN0	S	-5,1233				****	
OFN2	S	-1,1000					****

Quadro 60 - Grupos homogêneos para o parâmetro C* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggests* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable C* (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 4,9890, df = 28,000											
amostra	Tec	C* Mean	a	b	c	d	e	f	g	h	i
OFN0	S	7,87362	****								
OFN2	S	8,49411	****								
OFN5	S	36,06066		****							
OFN10	S	41,16602			****						
OFN0	C	43,39713			****						
OFN2	C	48,13717				****					
OFN15	S	48,52954				****					
OFN15	C	53,51364					****				
OFN10	C	56,05870					****	****			
OFN5	C	59,09452						****			
OFN20	C	66,67830							****		
OFN20	S	73,44021								****	
OFN25	C	75,30249								****	
OFN25	S	83,05897									****

Quadro 61- Grupos homogêneos para o parâmetro b* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggests* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable b* (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 4,3335, df = 28,000											
amostra	Tec	b* Mean	a	b	c	d	e	f	g	h	i
OFN0	S	5,88000	****								
OFN2	S	8,42000	****								
OFN5	S	31,30333		****							
OFN10	S	36,45000			****						
OFN0	C	38,33667			****						
OFN2	C	43,66333				****					
OFN15	S	44,62667				****					
OFN15	C	49,60000					****				
OFN10	C	52,71333					****	****			
OFN5	C	56,09667						****			
OFN20	C	63,78333							****		
OFN20	S	71,00333								****	
OFN25	C	71,88667								****	
OFN25	S	79,31667									****

Quadro 62 - Grupos homogêneos para o parâmetro H° (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable H° (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 9,6613, df = 28,000										
amostra	Tec	H° Mean	a	b	c	d	e	f	g	h
OFN2	S	97,3138	****							
OFN20	S	104,7456		****						
OFN20	C	106,8239		****						
OFN25	S	107,2662		****	****					
OFN25	C	107,3219		****	****					
OFN5	C	108,3273		****	****	****				
OFN10	C	109,7764		****	****	****	****			
OFN15	C	112,0228			****	****	****			
OFN15	S	113,0333				****	****	****		
OFN2	C	114,8648					****	****	****	
OFN10	S	117,6805						****	****	
OFN0	C	117,9592						****	****	
OFN5	S	119,7527							****	
OFN0	S	130,4660								****

Quadro 63 - Grupos homogêneos para o parâmetro K₂₃₂ (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable K ₂₃₂ (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,37520, df = 28,000											
amostra	Tec	K ₂₃₂ Mean	A	b	C	d	e	f	g	h	i
OFN0	S	3,43847	****								
OFN0	C	3,44536	****								
OFN2	S	7,35264		****							
OFN25	S	9,05900			****						
OFN20	S	9,96900			****	****					
OFN15	S	10,93071				****	****				
OFN5	S	11,17201					****				
OFN2	C	11,40986					****	****			
OFN5	C	12,26301						****	****		
OFN25	C	12,73667							****		
OFN20	C	13,04700							****		
OFN15	C	14,34844								****	
OFN10	S	16,53740									****
OFN10	C	16,97681									****

Quadro 64- Grupos homogêneos para o parâmetro K_{268} (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable K_{268} (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,21748, df = 28,000										
amostra	Tec	K_{268} Mean	a	b	c	d	e	f	g	h
OFN0	C	0,768700	****							
OFN0	S	0,801333	****							
OFN2	C	3,841779		****						
OFN2	S	3,859000		****						
OFN15	C	5,742946			****					
OFN15	S	5,760000			****	****				
OFN20	C	6,425371			****	****	****			
OFN20	S	6,463333			****	****	****			
OFN10	C	6,539150				****	****			
OFN10	S	6,887337					****	****		
OFN25	S	7,562909						****	****	
OFN25	C	7,869655							****	
OFN5	S	8,869333								****
OFN5	C	9,207334								****

Quadro 65 - Grupos homogêneos para o parâmetro Δ_{268} (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de fritura de *nuggets* de frango, com e sem reposição de óleo novo

Fischer LSD test; variable Δ_{268} (óleos 2016 Nuggets de frango) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 0,01387, df = 28,000								
amostra	Tec	Δ_{268} Mean	a	b	c	d	e	f
OFN0	C	0,046536	****					
OFN0	S	0,049979	****					
OFN10	S	0,194839	****	****				
OFN2	S	0,201640	****	****	****			
OFN10	C	0,234444	****	****	****	****		
OFN2	C	0,239573	****	****	****	****		
OFN15	S	0,391126		****	****	****	****	
OFN15	C	0,392958			****	****	****	
OFN5	C	0,396487			****	****	****	
OFN5	S	0,406767				****	****	
OFN20	S	0,420589				****	****	
OFN20	C	0,456739					****	
OFN25	S	0,484316					****	****
OFN25	C	0,677376						****

Apêndice IV – Resultados Analíticos e cálculos para os ensaios em óleos alimentares submetidos a provas de estabilidade em estufa

Quadro 66 – Resultados analíticos para os parâmetros: IP, IndI e AT das amostras de óleos submetidos ao calor da estufa (39°)

Amostras	Índice de Peróxidos (meq O₂/kg)	Índice de Iodo (cg I₂/g)	Acidez Total (cg ác.oleico/g)
OE0 (1)	4,968	36,09	0,018
OE0 (2)	5,910	36,04	0,018
OE0 (3)	4,973	35,93	0,024
OE2 (1)	5,357	35,54	0,024
OE2 (2)	5,956	36,19	0,030
OE2 (3)	5,769	36,22	0,029
OE4 (1)	11,375	35,83	0,069
OE4 (2)	10,768	36,35	0,063
OE4 (3)	11,225	36,11	0,063
OE6 (1)	12,910	36,65	0,074
OE6 (2)	12,488	36,37	0,063
OE6 (3)	12,929	36,27	0,063
OE8 (1)	6,494	36,91	0,029
OE8 (2)	5,961	37,22	0,024
OE8 (3)	5,464	37,43	0,024
OE10 (1)	4,975	37,30	0,181
OE10 (2)	5,478	37,22	0,165
OE10 (3)	6,477	37,26	0,176
OE12 (1)	4,968	37,20	0,165
OE12 (2)	5,955	37,07	0,159
OE12 (3)	5,462	37,27	0,142
OE14 (1)	4,985	37,14	0,148
OE14 (2)	5,451	37,00	0,136
OE14 (3)	4,948	37,10	0,131

Quadro 67 – Resultados analíticos para os parâmetros da Cor CIELab das amostras de óleos submetidos ao calor da estufa (39°C)

Amostras	L*	a*	b*	C*	H°	Cor
OE0 (1)	51,19	-1,13	3,96	4,12	105,93	
OE0 (2)	63,81	-2,71	6,12	6,69	113,88	
OE0 (3)	64,19	-2,29	3,70	4,35	121,75	
OE2 (1)	61,16	-0,12	1,66	1,66	94,13	
OE2 (2)	40,30	-0,79	3,20	3,30	103,87	
OE2 (3)	60,71	-0,80	3,19	3,29	104,08	
OE4 (1)	67,51	-0,8	3,19	3,29	104,08	
OE4 (2)	62,38	-2,63	4,47	5,19	120,47	
OE4 (3)	57,85	-2,82	4,47	5,29	122,25	
OE6 (1)	55,13	-2,29	3,71	4,36	121,68	
OE6 (2)	56,18	-0,80	3,19	3,29	104,08	
OE6 (3)	59,21	-2,29	3,70	4,35	121,75	
OE8 (1)	67,73	-1,62	9,69	9,824	99,49	
OE8 (2)	78,59	-0,71	7,39	7,424	95,49	
OE8 (3)	76,78	-1,34	8,92	9,020	98,54	
OE10 (1)	51,730	-8,240	3,290	8,873	158,23	
OE10 (2)	59,430	-7,540	1,750	7,740	166,93	
OE10 (3)	71,990	-3,720	0,030	3,720	179,54	
OE12 (1)	60,65	2,7	12,32	12,612	77,64	
OE12 (2)	58,02	2,8	14	14,277	78,69	
OE12 (3)	61,4	2,04	10,51	10,706	79,02	
OE14 (1)	60,720	-8,420	23,020	24,512	110,09	
OE14 (2)	59,740	-7,990	19,860	21,407	111,92	
OE14 (3)	59,200	-6,350	25,060	25,852	104,219	

Quadro 68 - Resultados analíticos para os parâmetros: K_{232} , K_{264} , Δ_{268} , K_{268} e K_{272} das amostras de óleos submetidos ao calor da estufa (39°C)

Amostras	K_{232}	K_{264}	Δ_{268}	K_{268}	K_{272}
OE0 (1)	1,758	0,937	0,115	1,081	0,994
OE0 (2)	1,861	0,635	0,079	0,730	0,668
OE0 (3)	1,691	0,687	0,083	0,787	0,722
OE2 (1)	6,556	0,799	0,071	0,857	0,774
OE2 (2)	6,091	0,815	0,071	0,874	0,790
OE2 (3)	6,639	0,798	0,067	0,854	0,776
OE4 (1)	6,830	0,695	0,075	0,778	0,710
OE4 (2)	6,954	0,734	0,078	0,818	0,746
OE4 (3)	6,851	0,716	0,078	0,799	0,727
OE6 (1)	7,347	0,771	0,076	0,846	0,768
OE6 (2)	7,508	0,758	0,076	0,831	0,753
OE6 (3)	7,559	0,766	0,076	0,841	0,763
OE8 (1)	9,700	0,768	0,072	0,849	0,786
OE8 (2)	9,623	0,808	0,037	0,853	0,825
OE8 (3)	9,478	0,757	0,041	0,817	0,794
OE10 (1)	13,082	0,794	0,036	0,841	0,816
OE10 (2)	11,593	0,805	0,027	0,840	0,821
OE10 (3)	11,468	0,791	0,031	0,819	0,785
OE12 (1)	5,750	0,808	0,018	0,828	0,813
OE12 (2)	5,279	0,806	0,015	0,818	0,800
OE12 (3)	5,832	0,784	0,012	0,794	0,781
OE14 (1)	4,716	0,810	0,018	0,828	0,811
OE14 (2)	4,333	0,784	0,010	0,797	0,790
OE14 (3)	3,945	0,747	0,040	0,788	0,750

Quadro 69 - Efeito da amostra e variedade de parâmetros físico-químicos (*Test de Wilks, Multivariate*)

Multivariate Tests of Significance (óleos estufa) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						
	Test	Value	F	Effect df	Error df	p
Intercept	Wilks	0,000013	31702,84	12	5	0,000000
amostra	Wilks	0,000000	37,51	84	39	0,000000

Quadro 70- Médias e desvio-padrão dos parâmetros IP, IndI e AT

Amostra	N	Índice peróxidos/m.Eq. O ₂ /kg		Índice Iodo		Acidez total / %ácido oleico	
		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OE0	3	5,28 ^{ab}	0,54	36,02 ^a	0,08	0,02 ^a	0,00
OE2	3	5,69 ^{ab}	0,31	35,98 ^a	0,39	0,03 ^a	0,00
OE4	3	11,12 ^c	0,32	36,10 ^{ab}	0,26	0,07 ^b	0,00
OE6	3	12,78 ^d	0,25	36,43 ^b	0,20	0,07 ^b	0,01
OE8	3	5,97 ^b	0,51	37,19 ^c	0,26	0,03 ^a	0,00
OE10	3	5,64 ^{ab}	0,76	37,26 ^c	0,04	0,17 ^e	0,01
OE12	3	5,46 ^{ab}	0,49	37,18 ^c	0,10	0,16 ^d	0,01
OE14	3	5,13 ^a	0,28	37,08 ^c	0,08	0,14 ^c	0,01

Quadro 71- Médias e desvio-padrão dos parâmetros L*,a*,b*,C* e H°

Amostra	N	L*		a*		b*		C*		H°	
		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OE0	3	59,73 ^a	7,40	(-)2,04 ^b	0,82	4,59 ^b	1,33	5,05 ^{ab}	1,42	113,85 ^c	7,91
OE2	3	54,06 ^a	11,92	(-)0,57 ^b	0,39	2,68 ^{ab}	0,89	2,75 ^a	0,94	100,69 ^{ab}	5,68
OE4	3	62,58 ^{ab}	4,83	(-)2,08 ^b	1,12	4,04 ^{ab}	0,74	4,59 ^{ab}	1,13	115,60 ^c	10,02
OE6	3	56,84 ^a	2,12	(-)1,79 ^b	0,86	3,53 ^{ab}	0,30	4,00 ^a	0,62	115,84 ^c	10,19
OE8	3	74,37 ^b	5,82	(-)1,22 ^b	0,47	8,67 ^c	1,17	8,76 ^c	1,22	97,84 ^{ab}	2,09
OE10	3	61,05 ^a	10,23	(-)6,5 ^a	2,43	1,69 ^a	1,63	6,78 ^{bc}	2,71	168,24 ^d	10,71
OE12	3	55,98 ^a	3,39	(-)1,13 ^b	0,33	12,56 ^d	0,92	12,62 ^d	0,94	95,12 ^a	1,31
OE14	3	59,89 ^a	0,77	(-)7,59 ^a	1,09	22,65 ^e	2,62	23,92 ^e	2,28	108,74 ^{bc}	4,02

Quadro 72 - Médias e desvio-padrão dos parâmetros K_{232} , Δ_{268} e K_{268}

Amostra	N	K_{232}		Δ_{268}		K_{268}	
		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.		Média±Desv. Pad.	
OE0	3	1,77 ^a	0,09	0,09 ^d	0,02	0,87 ^a	0,19
OE2	3	6,43 ^d	0,30	0,07 ^c	0,00	0,86 ^a	0,01
OE4	3	6,88 ^{de}	0,07	0,08 ^{cd}	0,00	0,80 ^a	0,02
OE6	3	7,47 ^e	0,11	0,08 ^{cd}	0,00	0,84 ^a	0,01
OE8	3	9,60 ^f	0,11	0,05 ^b	0,02	0,84 ^a	0,02
OE10	3	12,05 ^g	0,90	0,03 ^{ab}	0,00	0,83 ^a	0,01
OE12	3	5,62 ^c	0,30	0,01 ^a	0,00	0,81 ^a	0,02
OE14	3	4,33 ^b	0,39	0,02 ^a	0,02	0,80 ^a	0,02

Quadro 73- Grupos homogêneos para o parâmetro IP (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable IP (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 0,21527, df = 16,000					
amostra	IP Mean	a	b	c	d
OE14	5,12801	****			
OE0	5,28376	****	****		
OE12	5,46160	****	****		
OE10	5,64351	****	****		
OE2	5,69386	****	****		
OE8	5,97308		****		
OE4	11,12278			****	
OE6	12,77535				****

Quadro 74 - Grupos homogéneos para o parâmetro IndI (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable IndI (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 0,04361, df = 16,000				
amostra	IP Mean	c	a	b
OE2	35,98048		****	
OE0	36,02165		****	
OE4	36,09932		****	****
OE6	36,42954			****
OE14	37,07981	****		
OE12	37,18100	****		
OE8	37,18742	****		
OE10	37,25941	****		

Quadro 75 - Grupos homogéneos para o parâmetro AT (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable AT (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 0,00005, df = 16,000						
amostra	AT Mean	a	b	c	d	e
OE0	0,020136	****				
OE8	0,025734	****				
OE2	0,027640	****				
OE4	0,065066		****			
OE6	0,066804		****			
OE14	0,138383			****		
OE12	0,155227				****	
OE10	0,173928					****

Quadro 76 - Grupos homogêneos para o parâmetro L* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable L* (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 46,885, df = 16,000			
amostra	L* Mean	a	b
OE2	54,05667	****	
OE12	55,97667	****	
OE6	56,84000	****	
OE0	59,73000	****	
OE14	59,88667	****	
OE10	61,05000	****	
OE4	62,58000	****	****
OE8	74,36667		****

Quadro 77- Grupos homogêneos para o parâmetro a* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable a* (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 1,2804, df = 16,000			
Amostra	a* Mean	b	a
OE14	-7,58667		****
OE10	-6,50000		****
OE4	-2,08333	****	
OE0	-2,04333	****	
OE6	-1,79333	****	
OE8	-1,22333	****	
OE12	-1,13000	****	
OE2	-0,57000	****	

Quadro 78 - Grupos homogéneos para o parâmetro b* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable b* (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 1,8665, df = 16,000						
amostra	b* Mean	a	b	c	d	e
OE10	1,69000	****				
OE2	2,68333	****	****			
OE6	3,53333	****	****			
OE4	4,04333	****	****			
OE0	4,59333		****			
OE8	8,66667			****		
OE12	12,56333				****	
OE14	22,64667					****

Quadro 79 - Grupos homogéneos para o parâmetro C* (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable C* (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 2,4319, df = 16,000						
amostra	C* Mean	a	b	c	d	e
OE2	2,74973	****				
OE6	3,99999	****				
OE4	4,58676	****	****			
OE0	5,05419	****	****			
OE10	6,77769		****	****		
OE8	8,75620			****		
OE12	12,61633				****	
OE14	23,92352					****

Quadro 80- Grupos homogéneos para o parâmetro H° (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable H° (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 54,497, df = 16,000					
amostra	H° Mean	c	a	b	d
OE12	95,1209		****		
OE8	97,8408		****	****	
OE2	100,6936		****	****	
OE14	108,7419	****		****	
OE0	113,8549	****			
OE4	115,5988	****			
OE6	115,8392	****			
OE10	168,2353				****

Quadro 81- Grupos homogéneos para o parâmetro K₂₃₂ (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable K ₂₃₂ (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 0,14592, df = 16,000								
amostra	K ₂₃₂ Mean	d	e	a	b	c	f	g
OE0	1,77007			****				
OE14	4,33127				****			
OE12	5,62033					****		
OE2	6,42867	****						
OE4	6,87833	****	****					
OE6	7,47133		****					
OE8	9,60033						****	
OE10	12,04757							****

Quadro 82- Grupos homogêneos para o parâmetro Δ_{268} (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable Δ_{268} (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 0,00013, df = 16,000					
Amostra	Δ_{268} Mean	a	c	d	b
OE12	0,014995	****			
OE14	0,022751	****			
OE10	0,031196	****			****
OE8	0,049983				****
OE2	0,069804		****		
OE6	0,076008		****	****	
OE4	0,077042		****	****	
OE0	0,092210			****	

Quadro 83- Grupos homogêneos para o parâmetro K_{268} (LSD *Fischer Post Hoc*) das provas de estabilidade em estufa

Fischer LSD test; variable K_{268} (óleos estufa) Homogenous Groups, alpha = 0,05000 Error: Between MS = 0,00466, df = 16,000		
amostra	K_{268} Mean	a
OE4	0,798345	****
OE14	0,804550	****
OE12	0,813513	****
OE10	0,833161	****
OE6	0,839366	****
OE8	0,839710	****
OE2	0,861772	****
OE0	0,865908	****

APÊNDICE V – Coordenadas dos factores baseados nas correlações: Análise de Componentes Principais

Quadro 84- Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados Sara Santos
biénio 2014-2015) – Análise de Componentes Principais

Coordenadas dos factores casos, baseados nas correlações dados Sara Santos (biénio 2014/2015)			
Casos	Factor 1	Factor 2	amostra
1	2,80170	1,22438	OFB0 C
2	-0,24285	-1,43748	OFB2 C
3	-2,31643	-1,83332	OFB5 C
4	-1,82685	-1,70417	OFB10 C
5	-1,11720	-0,78672	OFB15 C
6	-1,85900	0,40704	OFB20 C
7	-2,07056	0,42101	OFB25 C
8	2,63788	0,94152	OE0
9	2,22563	0,42990	OE2
10	1,60547	-0,46635	OE4
11	1,58592	-0,98815	OE6
12	2,33999	-0,53389	OE8
13	1,91064	-1,56896	OE10
14	2,20609	-0,57515	OE12
15	1,96385	0,10166	OE14
16	1,08763	2,05269	OFN0 C
17	-0,34861	0,76020	OFN2 C
18	-1,69079	0,96090	OFN5 C
19	-1,97159	0,12137	OFN10 C
20	-1,84810	0,14192	OFN15 C
21	-2,24650	0,94910	OFN20 C
22	-2,82633	1,38252	OFN25 C

Quadro 85 - Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados biénios anterior e actual 2012-2013 / 2014-2015) – Análise de Componentes Principais

Coordenadas dos factores casos, baseados nas correlações dados dos biénios anterior e actual (2012-2013 / 2014-2015)			
Casos	Factor 1	Factor 2	amostra
1	2,28259	1,57855	OFB0 C
2	-0,35978	-0,48352	OFB2 C
3	-2,80658	-1,09517	OFB5 C
4	-2,56611	-0,47589	OFB10 C
5	-2,25243	0,18466	OFB15 C
6	-3,31408	0,63651	OFB20 C
7	-3,03023	-0,03909	OFB25 C
8	2,43454	1,44191	OE0
9	1,99744	0,88576	OE2
10	1,64047	0,55999	OE4
11	1,49944	0,66884	OE6
12	1,08902	1,73242	OE8
13	0,30892	1,22651	OE10
14	0,72419	1,97493	OE12
15	0,46681	2,26041	OE14
16	0,57874	1,82137	OFN0 C
17	-1,24317	1,18156	OFN2 C
18	-2,66005	1,05717	OFN5 C
19	-2,76808	0,34503	OFN10 C
20	-2,28541	0,22509	OFN15 C
21	-3,00814	0,60595	OFN20 C
22	-3,56814	0,57742	OFN25 C
23	1,67036	-0,42619	ONG1
24	1,68340	-0,50143	ONG2
25	1,78384	-0,24632	ONG3
26	1,22363	-0,75360	1°RG1
27	1,12770	-0,50930	1°RG2
28	1,29234	-0,61321	1°RG3
29	1,51502	-0,24107	2° RG1
30	1,66065	-0,12277	2° RG2
31	1,57045	-0,20674	2° RG3
32	-0,69427	-1,58047	3° RG1

Coordenadas dos factores casos, baseados nas correlações dados dos biénios anterior e actual (2012-2013 / 2014-2015) (Continuação do quadro 85)			
Casos	Factor 1	Factor 2	amostra
33	1,10850	-0,93472	3° RG2
34	1,12733	-0,98540	3° RG3
35	0,62506	-1,62208	4° RG1
36	0,64131	-1,59742	4° RG2
37	0,56974	-1,54368	4° RG3
38	0,00414	-1,64249	5° RG1
39	-0,02478	-1,71424	5° RG2
40	-0,04441	-1,62929	5° RG3

Quadro 86- Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados de todos os projectos 2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015; fritura em ambiente industrial e laboratorial) – Análise de Componentes Principais

Coordenadas dos factores casos, baseados nas correlações dados de todos os projectos 2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015; fritura em ambiente industrial e laboratorial)			
Casos	Factor 1	Factor 2	amostra
1	2,28321	1,32527	OFB0
2	-0,08682	-0,67362	OFB2
3	-2,38990	-1,28027	OFB5
4	-2,21102	-0,87076	OFB10
5	-2,01144	-0,16493	OFB15
6	-3,46631	0,71377	OFB20
7	-3,28941	0,49067	OFB25
8	2,34095	1,24374	OE0
9	2,17536	0,60802	OE2
10	1,87145	0,12547	OE4
11	1,86777	-0,09947	OE6
12	1,73470	0,32601	OE8
13	1,16149	-0,32010	OE10
14	1,10423	0,70192	OE12
15	0,62971	1,19336	OE14
16	0,16750	1,94725	OFN0
17	-1,21668	0,85731	OFN2
18	-2,85594	0,96297	OFN5
19	-2,62126	0,12166	OFN10
20	-2,30171	0,21813	OFN15
21	-3,29107	0,85723	OFN20
22	-4,05044	1,11203	OFN25
23	1,60384	0,42095	ON
24	-0,34269	0,35794	OAUI
25	0,40626	0,36234	OAUI3
26	0,50911	-0,06270	OAUI2
27	0,74077	0,46208	OAUp1
28	-0,26944	0,55233	OAUp2
29	-0,51930	0,00518	OAUI7
30	0,76906	1,08807	OAUI1
31	-0,52882	0,42443	OAUI-6
32	0,36630	0,10789	OAUI2

Coordenadas dos factores casos, baseados nas correlações dados todos os projectos 2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015; fritura em ambiente industrial e laboratorial) (Continuação do quadro 86)			
Casos	Factor 1	Factor 2	amostra
33	0,43516	0,68763	OAU_n2
34	-0,71325	0,60110	OAU-4
35	-0,41882	0,55223	OAU_n1
36	-0,99104	0,51685	OAU-5
37	1,60308	0,42164	ONG1
38	1,60339	0,40636	ONG2
39	1,62783	0,60557	ONG3
40	1,34890	0,02339	1ºRG1
41	1,33635	0,00138	1ºRG2
42	1,41641	0,08390	1ºRG3
43	1,52624	0,36940	2ºRG1
44	1,58008	0,49400	2ºRG2
45	1,57434	0,37285	2ºRG3
46	-1,03650	-0,77134	3ºRG1
47	1,17012	-0,55227	3ºRG2
48	1,17631	-0,63289	3ºRG3
49	0,66497	-1,35234	4ºRG1
50	0,67071	-1,27504	4ºRG2
51	0,63079	-1,33318	4ºRG3
52	0,08284	-1,68353	5ºRG1
53	0,03838	-1,72136	5ºRG2
54	0,04095	-1,72408	5ºRG3
55	0,72656	-2,56210	OAN
56	-0,90843	-5,67115	OAU_{2x}
57	-3,46486	1,02883	OAU_r

Quadro 87- Coordenadas dos factores, baseados nas correlações (dados das amostras de óleo mais degradadas em todos os projectos 2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015) – Análise de Componentes Principais

Coordenadas dos factores casos, baseados nas correlações dados das amostras de óleo mais degradadas em todos os projectos (2011-2012 / 2012-2013 e 2014/2015)			
Casos	Factor 1	Factor 2	amostra
1	-1,32654	-0,97734	OFB10 C
2	-1,14030	-0,25432	OFB15 C
3	-2,50255	0,40486	OFB20 C
4	-2,42336	0,25209	OFB25 C
5	2,56947	-0,17106	OE6
6	2,48862	0,34608	OE8
7	2,03466	-0,06507	OE10
8	1,83232	0,74618	OE12
9	1,37728	1,08304	OE14
10	-1,36771	-0,31605	OFN15 C
11	-2,33787	0,21459	OFN20 C
12	-3,13442	0,36995	OFN25 C
13	0,39674	-0,18747	OAU7
14	1,42835	0,94387	OAUm1
15	0,38283	0,33190	OAU-6
16	1,18187	0,21028	OAUm2
17	1,20716	0,72673	OAUn2
18	0,21517	0,57073	OAU-4
19	0,45270	0,62728	OAUn1
20	-0,02717	0,51727	OAU-5
21	0,72993	-5,69109	OAU2x
22	-2,03719	0,31754	OAUr

Seguidamente apresentam-se os gráficos correspondentes à correlação máxima do próprio valor para as quatro situações diferentes representadas da Análise de Componentes Principais

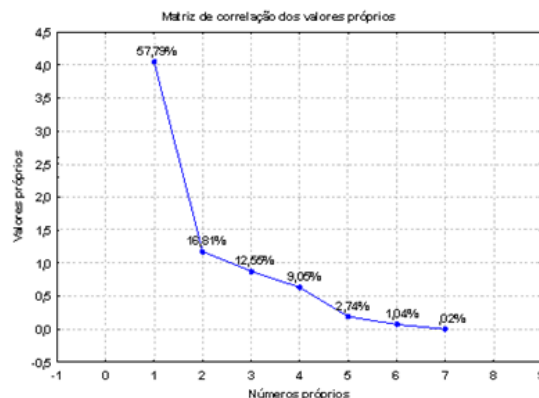


Figura 59 - Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura (com reposição de óleo novo) e óleos submetidos a provas de estufa – AT, IP, II, AbsUV e cor CIELab – dados Sara Santos (biénio 2014-2015)

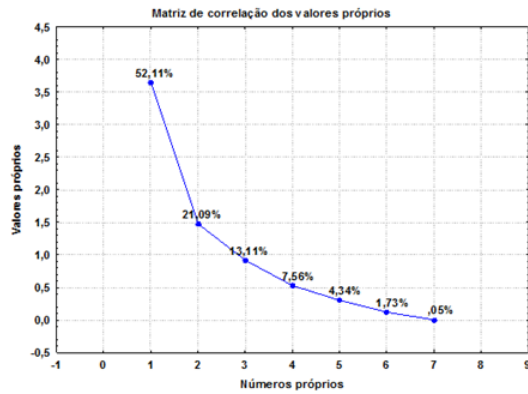


Figura 60- Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura (2014-2015) e óleos submetidos a provas de estufa dos biénios anterior e actual (2012-2013, 2014-2015)

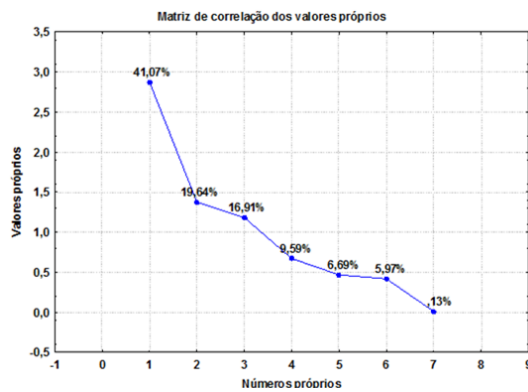


Figura 61- Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura (em ambiente industrial e laboratorial) e óleos submetidos a provas de estufa de todos os projectos

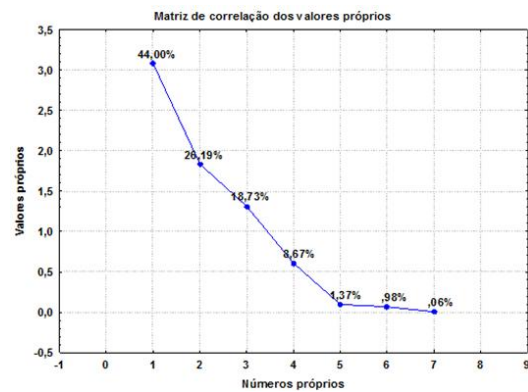


Figura 62 - Gráfico de correlação máxima do valor próprio para óleos alimentares usados em fritura e óleos submetidos a provas estufa, dados dos óleos mais degradados

ANEXOS

Anexo I- Calibração Instrumental.

Aferição do espectrofotómetro de UV-Visível, *HITACHI* (Modelo U – 2001, Tóquio, Japão), para determinações de Absorvência no UV

Aferição do espectrofotómetro e correcção do percurso óptico da célula

Os resultados e cálculos referentes às leituras de absorvência da solução dicromato de potássio versus hidróxido de potássio 0,05N, são apresentados no quadro seguinte:

Quadro A- Resultados e cálculos referentes a 20 leituras de absorvência da solução de dicromato de potássio versus hidróxido de potássio 0,05N, consideradas concordantes

n.º da leitura	Absorvência	Média	Desvio Média	Desvio Padrão (s)	Erro Padrão ϵ (+ou)	A Exp
Auto Zero		0,193		0,00088258	0,0004	0,193±0,0004
1	0,194					
2	0,194					
3	0,194					
4	0,195					
5	0,194					
Auto Zero						
6	0,191					
7	0,192					
8	0,193					
9	0,193					
10	0,193					
Auto Zero						
11	0,194					
12	0,194					
13	0,194					
14	0,194					
15	0,193					
Auto Zero						
16	0,193					
17	0,193					
18	0,194					
19	0,193					
20	0,193					

n=20

t (n-1;95%)

$$\epsilon = \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

Com base no **Quadro A** obteve-se, como resultado analítico, referente à calibração com solução de dicromato de potássio usando hidróxido de potássio 0,05N, como padrão:

$$A_{exp} = 0,193 \pm 0,0004$$

Na *Boa Prática Laboratorial*, o valor determinado deveria corresponder a uma leitura de absorvência de 0,200.

Como se verificou existir um desvio sistemático na leitura das absorvências (0,200 → 0,193) que - tal como se observou - se acentua quando se reduz o número de ensaios, optou-se por corrigir esse desvio, anulando o seu efeito, através da correção do percurso óptico da célula ($\iota=0,967$ cm).

Assim, foi deduzida a expressão de cálculo para a correção do percurso óptico da célula com base na Lei de *Lambert-Beer*.

$$A = a \iota c$$

Sendo:

a – a absorvidade molar

ι – o percurso óptico corrigido

c – a concentração, em g/L

l – percurso nominal da célula com 1 cm de espessura

$$\frac{0,200 = a l c}{A_{exp} = a \iota c} \rightarrow \frac{0,200 = l}{A_{exp} = \iota} \rightarrow \iota = \frac{A_{exp}}{0,200}$$

Logo,

$$\iota = \frac{0,193}{0,200}$$

$$\iota = 0,967 \text{ cm}$$

Para a calibração do espectrofotómetro fizeram-se ainda leituras de tetracloreto de carbono contra água como testemunha (referência). Fez-se a linha de base e o AUTOZERO com água ultra pura (qualidade Milli-Q), as leituras foram feitas em triplicados independentes. O **Quadro B** apresenta o factor de correcção de absorvência no UV

Quadro B – Factor de correcção de absorvência no UV

FACTOR CORRECÇÃO ABSORVÊNCIAS, l/l _{exp} :					
232 nm	264 nm	266 nm	268 nm	270 nm	272 nm
0,967	0,967	0,967	0,967	0,967	0,967
1,034	1,034	1,034	1,034	1,034	1,034

Anexo II- Diagrama da cor CIELab

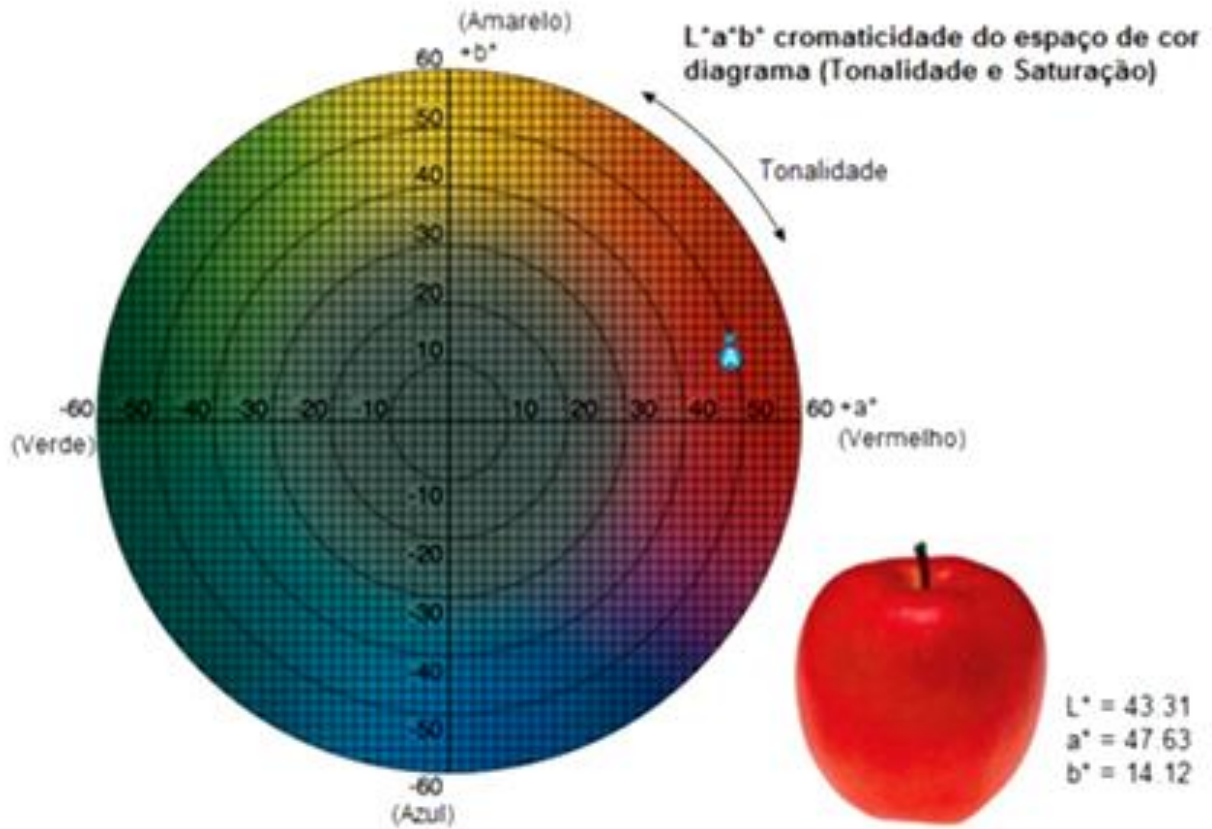


Figura 63 - Diagrama da cor CIELab