



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE NUTRIÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NUTRIÇÃO HUMANA**

Marcio Antônio Mendonça

**EFEITO DO BINÔMIO TEMPO/TEMPERATURA SOBRE A FRAÇÃO
LIPÍDICA DE ÓLEOS VEGETAIS SUBMETIDOS A PROCESSOS DE
FRITURA**

Brasília
2008

Marcio Antônio Mendonça

**EFEITO DO BINÔMIO TEMPO/TEMPERATURA SOBRE A FRAÇÃO
LIPÍDICA DE ÓLEOS VEGETAIS SUBMETIDOS A PROCESSOS DE
FRITURA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Nutrição
Humana da Universidade de Brasília,
como requisito parcial à obtenção do grau
de Mestre em Nutrição Humana.

Orientador:
Professora Doutora Wilma Maria Coelho
Araújo

Brasília
2008

Mendonça, Marcio Antônio.

Efeito do binômio tempo/temperatura sobre a fração lipídica de óleos vegetais submetidos a processos de fritura/ Marcio Antônio Mendonça.

86f.: il

Orientadora Professora Doutora Wilma Maria Coelho Araújo

Dissertação de Mestrado/Programa de Pós-Graduação em Nutrição Humana da Universidade de Brasília. Brasília, 2008.

1. Ácidos Graxos 2. Óleos de fritura 3. Oxidação lipídica



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE NUTRIÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NUTRIÇÃO HUMANA**

BANCA EXAMINADORA

**Professora Doutora Wilma Maria Coelho Araújo
(Presidente)**

**Professor Doutor Hugo Clemente Araújo
(Examinador)**

**Professora Doutora Raquel Braz Assunção Botelho
(Examinadora)**

**Professora Doutora Karin Eleonora Sávio Oliveira
(Suplente)**

DEDICATÓRIA

À memória de meu pai, Antônio Mendonça, pelo sonho de me ver continuar os estudos, qualificando-me em minha profissão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fé, coragem e perseverança que me concedeu e por abençoar-me todos os dias da minha vida.

À minha esposa Sandra, pelo amor, compreensão, renúncia de seus planos pessoais em prol do meu mestrado e pela ajuda constante a mim dispensada.

Aos meus filhos João Pedro e Ana Luíza, pelo carinho e compreensão. E pela constante ajuda do João na execução das análises e tabulação dos resultados.

À minha mãe Aparecida, meu irmão Marco Aurélio e familiares, pela constante oração, apoio e estímulo para a realização deste trabalho.

A minha orientadora, Prof. Dra. Wilma Maria Coelho Araújo, pela amizade, carinho e atenção, não medindo esforços na ajuda constante para a elaboração deste trabalho.

Ao meu co-orientador e amigo, Professor Ms. Luiz Antônio Borgo, pelo companheirismo e incentivo na realização deste trabalho e pela disponibilidade contínua em ajudar, esclarecer e aprofundar meus conhecimentos na área escolhida.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Hugo Clemente Araújo, pela paciência e sabedoria com que me *transmitiu* os seus conhecimentos, pela amizade e acolhida no laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química-UnB.

Ao DECIT/SCTIE/MS, DAB/SAS/MS e ao CNPq, pelo apoio e suporte financeiro.

À Ms. Marianne Köck Schulmeyer, pela amizade, constante apoio técnico em cromatografia e sugestões de estruturação desta pesquisa.

Ao laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química-UnB, em especial à Prof. Dra. Inês Sabione Resck, pela receptividade no laboratório, disponibilização dos equipamentos e constante ajuda com seus conhecimentos técnicos.

Ao técnico do Laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química-UnB, Sr. Antônio Gaspar de Jesus, e às colegas Waléria e Tatiana Evangelista, pela amizade, ajuda e descontrações nas horas de intenso trabalho.

Ao Departamento de Nutrição, professores, funcionários e colegas do Mestrado em Nutrição Humana da UnB, pelo convívio e pela troca de conhecimentos, que contribuíram para a realização deste curso.

À Prof. Dra. Raquel Botelho, pela viabilização das Unidades Produtoras de Refeição para a pesquisa.

À colega de curso, Rosa Maria de Deus de Souza, pela amizade, pelas palavras de ânimo, conforto, otimismo e cumplicidade nos trabalhos realizados juntos e a amiga Adriana Pereira de Lima pela força e ajuda nos recursos visuais.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Análises de Alimentos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária-UnB, Prof. Ms. Antônio José de Rezende, Prof. Ms. Josiana Zanotteli, Andréia Alves Rosa e Wellington dos Santos pela amizade, convívio e apoio técnico prestado.

À minha amiga e contemporânea da Universidade Federal de Viçosa, Viviane Rodrigues Verdolin dos Santos, pelo reencontro e pela generosidade na *transmissão* do conhecimento estatístico.

Aos meus colegas de trabalho e amigos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Nila do Nascimento, Fernando Portilho, Lídia Tarchetti, João Evangelista, Rosana Lourenço, Ana Catarina Lima, Luciene Cardoso, Elias Romão, João Zambrano e Max Costa, pelo incentivo e pelo apoio moral.

Aos casais Meire e Rivaldo, Rosângela e Itamar, João e Sandra, Lucinete e Gerson, Lívia e Reinaldo, Ana e Marcos e padre Fernando, das Equipes de casais de Nossa Senhora-Brasília, pela oração, incentivo e torcida para o bom êxito deste trabalho.

RESUMO

Estudos relatam que o processo de fritura provoca alterações físico-químicas nos óleos que comprometem sua qualidade química, sensorial e nutricional. O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito do binômio tempo/temperatura sobre a fração lipídica de óleos vegetais submetidos a processos de fritura. Foram selecionadas 4 Unidades Produtoras de Refeições (UPRs) com uma média de produção de 1000 refeições/dia. As amostras de óleos de fritura foram coletadas no período de novembro de 2006 a agosto 2007, a cada 02 dias e até o descarte do óleo. O ensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com 6 tratamentos (T0, T1, T2, T3, T4 e T5) e foram feitas as determinações do índice de acidez, índice de peróxido e índice de iodo, conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005). Para cada tratamento coletou-se uma amostra e para cada amostra foram realizadas análises em triplicata, totalizando 69 frações de amostras de óleo de soja. Os parâmetros usados para comparação dos resultados foram: 0,3g de acidez em ácido oléico/100g óleo, 10meq/kg de peróxido e 120% – 143% de iodo (Brasil, 1999). Ao mesmo tempo, uma parte de cada amostra de óleo foi esterificada para análise da composição lipídica em cromatografia gasosa (CG). As amostras esterificadas foram armazenadas em frascos âmbar e à temperatura de 18°C negativos. A análise estatística dos dados foi realizada por meio do pacote estatístico SAS – versão 2.0. Para identificar se houve diferença significativa entre os tratamentos, com nível de significância de 5% de probabilidade ($P=0,05$), foi utilizado o procedimento de análise de variância – PROC GLM. Como houve diferença entre os dados obtidos para cada tratamento em cada UPR, realizou-se análise de regressão – PROC REG. Posteriormente, para as características que não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, foi realizado o teste de Tukey ($P=0,05$). Os resultados obtidos permitem concluir que os tratamentos influenciaram significativamente os parâmetros físico-químicos das amostras de óleo de soja coletadas nas UPRs pesquisadas e que a reposição de óleo virgem favoreceu a manutenção da qualidade do óleo de fritura. O índice de acidez foi o indicador mais apropriado para avaliar as estabilidades hidrolítica e oxidativa das amostras estudadas. Sobre o efeito do estresse térmico na fração lipídica das amostras de óleo analisadas, observou-se que o tipo e a quantidade de alimento a ser frito influenciaram as alterações na composição de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados. Apesar da tendência de declínio com relação aos de teores ácidos graxos saturados ao final dos tratamentos (T5) nas UPRs pesquisadas, observou-se que o comportamento das curvas obtidas variou em todas as UPRs. Os ácidos linoléico e linolênico foram os que apresentaram maiores alterações e durante os tratamentos apenas se observou um aumento de até 0,03% do ácido graxo linolelaídico (C18:2 \hat{t}), oriundo do processo de fritura. Recomenda-se reduzir o período de utilização do óleo de fritura, para esse estudo, a 06 dias (T3), além do monitoramento das condições do processo, como: natureza do alimento frito, temperatura (180°C a 200°C) e fritar, separadamente, alimentos de origem animal e vegetal.

Palavras-chaves: ácidos graxos, óleo de fritura, oxidação lipídica, índice de acidez em óleos de fritura, ácidos graxos essenciais

ABSTRACT

Studies show that the frying process causes changes in the physical and chemical aspects of oils which affect their chemical, sensorial and nutritional quality. This study aimed to evaluate the effect of the time/temperature pair on the lipid fraction of vegetable oils used in the frying process. Four Meal Production Units (MPU) were selected which served on average 1000 meals per day. Samples of the frying oils were collected from November 2006 to August 2007 every two days until the oil disposal. The study was carried out in a fully random design with six treatments (T0, T1, T2, T3, T4 and T5) and data was collected on the indices of acidity, peroxide and iodine according to the Analytical Norms of the Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005). On each treatment a sample was collected and analyses were carried out in triplicate, with 69 fractions of soy oil samples. Parameters studied included: 0.3g acidity in oleic acid /100g of oil, 10meq/kg of peroxide and 120% – 143% iodine (Brasil, 1999). At the same time, a part of each oil sample was esterified to analyze lipid composition using gas chromatography (CG). The esterified samples were stored in amber flasks at -18°C. Statistical analyses were carried out using SAS Enterprise Guide – version 2.0. The significance level of 5% (P=0.05) was used in the analysis of variance (Proc GLM) to determine significant effect. As significant differences were found in each UPR a regression analysis was carried out using PROC REG. Those traits which did not show a significant regression were analyzed using the Tukey test (P=0.05). The treatments significantly influenced the physical-chemical characteristics of the frying oil samples collected in the UPRs and completing the oil in the fryer with virgin oil favored the maintenance of oil quality. The acidity index was the most appropriate indicator to evaluate the hydrolytic and oxidative stabilities of the samples studied. With reference to the effect of heat stress on the lipid fraction of the oils sampled, it was observed that the type and quantity of the food that was fried influenced the alterations in composition of saturated fatty acids, both monosaturated and poly saturated. Despite the tendency of saturated fatty acids levels to decline at the end of the treatments (T5) in the UPRs, it was noted that the curves varied between UPRs. During the frying process, linoleic and linolenic acids showed greatest changes and during the treatments only the linolelaidic fatty acid (C18:2 ω) showed an increase of up to 0.03%. It is recommended that the usage of oils for frying should be reduced to six (6) days, (T3), as well as monitor the frying process including: the nature of the food to fried, temperature (180°C to 200°C) and foods of animal and vegetable origins should be fried separately.

Key words: fatty acids, frying oil, lipid oxidation, acidity index in frying oils, essential fatty acids.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Degradação térmica de óleos vegetais submetidos ao processo de fritura 27
- Figura 2:** Valores obtidos para o índice de acidez das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 44
- Figura 3:** Valores obtidos para o índice de peróxido das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 47
- Figura 4:** Valores obtidos para o índice de iodo das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 3 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 52
- Figura 5:** Percentual de ácido mirístico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007 58
- Figura 6:** Percentual de ácido palmítico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1 e 3 para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 58
- Figura 7:** Percentual de ácido esteárico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007 58
- Figura 8:** Percentual de ácido araquídico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007 58
- Figura 9:** Percentual de ácido behênico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1 e 2, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007 58
- Figura 10:** Percentual de ácido lignocérico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007 58
- Figura 11:** Percentual de ácido palmitoléico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007 63
- Figura 12:** Percentual de ácido oléico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007 63

Figura 13: Percentual de ácido eicosenóico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007 **63**

Figura 14: Percentual de ácido linoléico nas amostras de óleo de fritura obtida na UPR 3, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007 **66**

Figura 15: Percentual de ácido linolênico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007 **66**

Figura 16: Percentual de ácido linolelaídico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2 e 3 para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007 **68**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lipídios totais e concentração de gordura saturada, monoinsaturada e poliinsaturada em óleos vegetais industrializados	23
Tabela 2: Valores aproximados de temperatura (°C) para os pontos de fumaça de alguns óleos e gorduras alimentares	24
Tabela 3: Condições operacionais dos equipamentos de fritura nas respectivas UPR's	85
Tabela 4: Preparações fritas dos cardápios e a frequência de reposição dos óleos de fritura	86
Tabela 5: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes ao índice de peróxido das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	48
Tabela 6: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes ao índice de iodo das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2 3 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	52
Tabela 7: Dados das análises qualitativas para os <i>kits</i> Monitor de Gordura referentes às amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2 3 4, tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	55
Tabela 8: Composição de ácidos graxos para óleo de soja refinado (BRASIL, 1999)	56
Tabela 9: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido mirístico das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 1 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	57
Tabela 10: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido palmítico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	59
Tabela 11: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido esteárico das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR2 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	60
Tabela 12: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido behênico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR3 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	61
Tabela 13: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido lignocérico das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR2 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	61

Tabela 14: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido palmitoléico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 2, 3 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 **64**

Tabela 15: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido oléico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 **65**

Tabela 16: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido eicosenóico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1 e 2 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 **65**

Tabela 17: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido linoléico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 **67**

Tabela 18: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido linolelaídico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPR 1, 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007 **69**

SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGT	Ácidos graxos trans
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária
<i>Cis</i>	Ácido graxo com configuração <i>cis</i>
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CFN	Conselho Federal de Nutricionistas
CG	Cromatografia Gasosa
FDA	Food and Drug Administration
HDL	Lipoproteína de alta densidade
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IQ	Instituto de Química
NTA	Normas Técnicas Alimentares
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
PIB	Produto Interno Bruto
PIQ	Padrão de Identidade e Qualidade
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SAN	Serviço de Alimentação e Nutrição
SND	Serviço de Nutrição e Dietética
<i>Trans</i>	Ácido graxo com configuração <i>trans</i>
UAN	Unidade de Alimentação e Nutrição
UnB	Universidade de Brasília
UPR	Unidade de Produção de Refeições
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América
ω -3	Ômega três (Ácido linolênico)
ω -6	Ômega seis (Ácido linoléico)
ω -9	Ômega nove (Ácido oléico)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Hábitos e práticas alimentares	16
2.2. Lipídios: aspectos gerais	20
2.3. Propriedades funcionais dos lipídios	24
2.4. Conseqüências das alterações dos óleos submetidos ao processo de fritura sob o aspecto toxicológico	28
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivo geral	32
3.2. Objetivos específicos	32
4. METODOLOGIA	33
4.1. Pesquisa	33
4.2. Universo amostral e amostra	33
4.3. Processo de fritura	33
4.4. Determinações analíticas	34
4.4.1. Acidez titulável	34
4.4.2. Índice de peróxido	35
4.4.3. Índice de iodo pelo método de Wijs	37
4.5. Análise do monitor de óleos e gorduras (Fita)	38
4.6. Separação e quantificação dos ácidos graxos	39
4.6.1. Cromatografia gasosa	39
4.6.2. Esterificação dos ácidos graxos	40
4.6.3. Análise cromatográfica dos ácidos graxos esterificados	41
4.7. Análise estatística	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Análise físico-química	43
5.1.1. Índice de acidez	43
5.1.2. Índice de peróxido	47
5.1.3. Índice de iodo	51
5.2. Prova do monitor	54

5.3. Modificação da composição em ácidos graxos da fração lipídica de óleos submetidos a processos de fritura	56
6. CONCLUSÃO	72
7. REFERÊNCIAS	75
ANEXOS	
Anexo A – Cromatograma oficial e legenda do padrão de ácidos graxos	82
Anexo B – Cromatograma do Padrão Fame Mix Supelco 37, injetado no C.G <i>Varian Star 3400 cx</i>	83
Anexo C - Método utilizado para a cromatografia gasosa no CG <i>Varian Star 3400 cx</i>	84
APÊNDICES	
APÊNDICE A: Características operacionais dos equipamentos de frituras nas Unidades Produtoras de Refeições pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	85
APÊNDICE B: Preparações fritas elaboradas e frequência de reposição dos óleos de fritura nas Unidades Produtoras de Refeições pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007	86

1. INTRODUÇÃO

Os lipídios são um dos grupos de compostos mais freqüentemente encontrados na natureza em células de origem animal, vegetal e microbiana. Na alimentação humana, dentre as diversas funções, destacam-se por seu valor energético e nutricional.

As gorduras alimentares, especificamente os óleos vegetais, desempenham papel importante na indústria alimentícia, valorizando as características sensoriais dos alimentos – sabor, aroma e textura. No entanto, são substâncias químicas instáveis e passíveis de reações de natureza hidrolítica e oxidativa.

As mudanças ditadas pela vida contemporânea promoveram mudanças nos hábitos e práticas alimentares e os serviços de alimentação cresceram vertiginosamente nos últimos trinta anos para atender à demanda dos que precisam fazer suas refeições fora do lar. Buscaram a satisfação dos clientes aliada à oferta de alimentos sensorialmente apropriados e de fácil e rápido preparo. A escolha por oferecer alimentos fritos se sustenta na hipótese de que esse tipo de preparação é mundialmente aceito, apreciado e atende aos requisitos de praticidade, bem adequado aos serviços de alimentação.

No entanto, muitos estudos relatam que o consumo de alimentos fritos contribui para o aumento do consumo de óleos e esse aspecto aliado ao aumento da demanda pela alimentação fora do lar é preocupante, em termos de saúde pública, porque as pesquisas sobre a relação alimento x qualidade de vida já mostraram seu impacto sobre o aparecimento de várias doenças como obesidade, hipertensão, diabetes, entre outras.

Além disso, o processo de fritura provoca alterações físico-químicas nos óleos, que geram compostos tóxicos, como peróxidos, aldeídos, cetonas, radicais livres, ácidos graxos *trans* e outros, também prejudiciais à saúde humana, bem como alterações de sabor, cor e odor.

Tendo em vista o exposto, verifica-se que as pesquisas para o conhecimento das alterações e a quantificação dos compostos tóxicos formados no óleo submetidos ao processo de fritura são urgentes e necessárias, dada a sua repercussão sobre a saúde pública.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Consumo alimentar

A história da cultura alimentar revela que o homem, intuitivamente, sempre soube aproveitar as propriedades físico-químicas dos constituintes alimentares e os efeitos do fogo sobre esses constituintes para produzir seu alimento.

Os alimentos representam a ligação mais primitiva entre natureza e cultura; é a raiz entre um povo e sua terra. Em cada cultura a natureza humana é a mesma, mas se diferencia quanto aos hábitos, responsáveis pela singularidade dos grupos. Esse comportamento de consumo como expressão da classe social é definido como *habitus* que traduz estilos de vida e julgamentos (BOTELHO, 2006).

A escolha dos alimentos e os hábitos alimentares costumam revelar as predisposições do *habitus*. O hábito alimentar pode ser definido com um código elaborado que extrapola o ato de comer, podendo levar à compreensão da organização da produção econômica de uma sociedade e suas relações sociais. Antes de ingerir algum alimento, o homem é capaz de reconhecê-lo, identificá-lo, entender o seu lugar na sociedade e classificá-lo como apropriado (BOTELHO, 2006).

Por sua vez, os padrões alimentares obedecem a uma lógica onde de um lado opera uma estratégia de subsistência em que são maximizados os recursos e fatores dos quais depende a reprodução da força de trabalho e a sobrevivência da família; por outro lado atua um sistema de conhecimento e de princípios ideológicos pelo qual se procura otimizar a relação alimento/organismo (CANESQUI, 1988 *apud* BOTELHO, 2006).

Da conjunção desses planos resultam os padrões que caracterizam os hábitos alimentares e que dependem e variam conforme os modos de inserção no mercado de trabalho, as oportunidades de rendimento e as características do grupo familiar (BOTELHO, 2006).

No mundo contemporâneo os indivíduos tendem a fazer suas refeições fora do lar em função, possivelmente, de mudanças no estilo de vida que limitam o tempo disponível para preparar seus alimentos e/ou retornar ao lar

para fazer suas refeições (OLIVEIRA, 1997). Além disso, a modificação no comportamento das mulheres alterou a correlação de forças tanto nos espaços reprodutivos quanto nos espaços produtivos (GALEAZZI *et al.*, 2004).

Esse cenário determinou a necessidade de alternativas de alimentação fora do lar. Na Europa, na língua inglesa, o termo utilizado para se referir as tais alternativas é *catering*, derivado do verbo *to cater*, que significa fornecer todos os alimentos necessários. O termo *catering* se refere, portanto, à preparação e à distribuição de comida e bebida a grupos de pessoas que estão reunidos em um local. Nos Estados Unidos, a designação para a provisão de alimentação, incluindo produção e serviço, é *food service*. Nos países de idioma francês, o termo genérico é *restauration*. Ocorre, porém, a especificação mais precisa em *restauration commerciale* e *restauration collective*. O primeiro termo engloba os estabelecimentos que atendem indivíduos ou grupos, clientela ocasional ou regular, abertos a qualquer tipo de público. O segundo termo é utilizado quando o atendimento é para uma clientela definida, comunidade de direito ou de fato, com o restaurante geralmente localizado no seio da mesma. Situam-se no setor do trabalho (empresas), do ensino (escolas públicas e privadas nos diversos níveis), da saúde e do social (hospitais públicos e privados, asilos, orfanatos) e outros – prisões, comunidades religiosas, forças armadas (POPOLIM, 2006; PROENÇA *et al.*, 2005).

No Brasil, a designação acompanha a do idioma francês com os termos alimentação comercial e alimentação coletiva. Os estabelecimentos que trabalham com produção e distribuição de alimentação para coletividades recebiam a denominação de Serviço de Alimentação e Nutrição (SAN), quando ligados às coletividades sadias e Serviço de Nutrição e Dietética (SND), quando ligados às coletividades enfermas. Fundiram-se em uma denominação comum, Unidade de Alimentação e Nutrição – UAN (PROENÇA, 1997).

Para Abreu, Spinelli e Zanardi (2003), citado por Popolim (2006), o mercado da alimentação é dividido em alimentação comercial e alimentação coletiva; os estabelecimentos que trabalham com produção e distribuição de alimentos para coletividades, atualmente recebem o nome de UAN. De forma complementar, há ainda duas outras definições legais. A primeira, do Conselho Federal de Nutricionistas (Resolução CFN 380/05), define UAN como uma unidade gerencial do serviço de nutrição e dietética onde são desenvolvidas

todas as atividades técnico-administrativas necessárias para a produção e distribuição de alimentos e refeições. A segunda, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), define como Serviços de Alimentação os locais em que se pratica(m) alguma(s) da(s) seguinte(s) atividade(s): manipulação, preparação, fracionamento, armazenamento, distribuição, transporte, exposição à venda e entrega de alimentos preparados ao consumo, tais como cantinas, bufês, comissárias, confeitarias, cozinhas industriais, cozinhas institucionais, *delicatessens*, lanchonetes, padarias, pastelarias, restaurantes, rotisseries, congêneres (BRASIL, 2004).

Para contrapor as definições anteriores e a palavra restaurante, o termo Unidade Produtora de Refeição – UPR vem sendo mais recentemente utilizado para designar todos os estabelecimentos integrantes do segmento da alimentação fora do lar (*catering, food service, restauration*), sejam eles comerciais (restaurantes, bares e similares) ou coletivos (UAN). A diferença primordial entre as duas categorias de UPR, coletiva ou comercial, refere-se ao grau de autonomia do indivíduo em relação às escolhas do alimentar-se ali, ou não (PROENÇA, *et al.*, 2005).

No Brasil, estima-se que esse segmento é composto por cerca de 1 milhão de empresas, que geram emprego para 6 milhões de pessoas, absorvem 26% do total de gastos com alimentação e são diretamente responsáveis por 2,4% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. Sua história pode ser dividida em três partes distintas: até a década de 1950 predominaram os estabelecimentos com estrutura familiar; por volta de 1960, o crescimento do setor coincide com a especulação imobiliária e a implantação de parques industriais; a terceira fase corresponde à década de 1990, caracterizada por importantes mudanças comportamentais.

Por ter se tornado um empreendimento tão atraente, o número de serviços de alimentação, especialmente o de restaurantes comerciais do tipo auto-serviço, aumentou significativamente, em especial na última década do século XX. Tais serviços combinam princípios de grandes cadeias alimentares de refeições rápidas (agilidade, variedade e imagem) com a idéia de formas tradicionais de refeição.

No entanto, as unidades que se utilizam do sistema *fast-food* representam para os consumidores a não-refeição, como transgressão à forma

tradicional e à estrutura do ato de se alimentar (RIAL, 1996). Por sua vez, os restaurantes de comida a quilo e de auto-serviço, geralmente, desfazem essa imagem trazendo para a rua características da refeição de casa, considerada verdadeira refeição, que “alimenta mais e melhor”.

O segmento de auto-serviço apresenta-se como um dos mais promissores e deverá crescer mais ainda nos próximos anos uma vez que tem recebido a aceitação popular. Esta tendência, também observada em outros países, e, de acordo com especialistas, deverá ser confirmada como a forma ideal de comercialização de alimentos para o futuro (MAGNÉE, 1996).

Diferentemente do contexto familiar, nesses serviços o comedor constrói individualmente sua escolha a partir de uma oferta de alimentos parcialmente aberta (POULAIN, 2004). Ocorre uma transferência do grupo social para o individual sobre a decisão alimentar. A adesão a este tipo de serviço se deve, certamente, a facilidade de escolha das preparações pelos próprios clientes, pela velocidade no atendimento e pelos menores preços (MAGNÉE, 1996).

Para atender a essa demanda os Serviços de Alimentação e, em particular, as Unidades de Alimentação e Nutrição (UAN), além de buscarem oferecer alimentação adequada nutricionalmente, devem selecionar as preparações culinárias considerando hábitos, preferências alimentares, safra, oferta, custo dos gêneros alimentícios, métodos e técnicas de preparação, disponibilidade de área e equipamentos para garantir a oferta dos alimentos de acordo com os requisitos sensoriais, de praticidade e de rapidez de seus clientes. (ARAÚJO *et al*, 2007)

Os alimentos preparados por meio da fritura são mundialmente bem aceitos e se caracterizam pela rapidez com que são elaborados e por terem características únicas de cor, sabor, aroma, textura, crocância. No entanto, a literatura relata que a exposição dos óleos a elevadas temperaturas pode originar o aparecimento de substâncias responsáveis por alterações metabólicas importantes para a manutenção da qualidade da saúde do homem. Para melhor se entender o mecanismo das reações hidrolíticas, oxidativas, comuns nessas condições, faz-se importante compreender a química dos lipídios e as alterações que ocorrem na manipulação e preparo de alimentos (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

2.2. Lipídios: aspectos gerais

Os lipídios são um dos mais importantes grupos de compostos presentes em alimentos e mais freqüentemente encontrados na natureza em células de origem animal, vegetal ou microbiana. Pertencem ao grupo dos lipídios as substâncias que, em geral, são oleosas, solúveis em solventes orgânicos e insolúveis ou ligeiramente solúveis em água. Contêm um grande número de diferentes tipos de substâncias, incluindo acilgliceróis, ácidos graxos e fosfolipídios, compostos a estes relacionados, derivados e, às vezes, esteróis e carboidratos. Os triacilgliceróis são os lipídios mais comuns em alimentos, formados predominantemente por produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos, usualmente conhecidos como óleos ou gorduras (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

São classificados em simples quando, por hidrólise, fornecem ácidos graxos e álcoois; em compostos quando, por hidrólise, fornecem ácidos graxos, álcool e um outro grupo funcional, como os fosfolipídios, os glicolipídeos e os sulfolipídeos. Os lipídios derivados são provenientes da hidrólise dos simples e compostos: ácidos graxos; álcoois (glicerol, estero); hidrocarbonetos, carotenóides, vitaminas lipossolúveis (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Os óleos e gorduras são lipídios simples; ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular e glicerol (BOBBIO; BOBBIO, 1995a). A diferença entre óleos e gorduras reside fundamentalmente na sua forma física. As gorduras apresentam-se na forma sólida e os óleos na forma líquida, à temperatura ambiente. A Resolução n.º 22/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos – Ministério da Saúde (CNNPA) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão de gorduras, classificando-as como óleo quando o ponto de fusão é menor que 20°C. O termo gordura é mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem importância.

Os ácidos graxos são os principais constituintes das gorduras. São todos os ácidos orgânicos monocarboxílicos alifáticos que, em geral, apresentam alto peso molecular e cadeia linear (GREGÓRIO; ANDRADE, 2004). Os ácidos graxos são classificados em saturados e insaturados. Quando é possível se adicionar à molécula, pelo menos, um átomo de hidrogênio, esse ácido graxo

passa a ter uma única ligação insaturada e recebe a denominação de ácido graxo monoinsaturado; os que contêm mais de uma insaturação são denominados poliinsaturados e aqueles sem nenhuma insaturação são os saturados (LEHNINGER; NELSON; COX, 1993).

A presença de duplas ligações na estrutura promove uma modificação espacial na cadeia de átomos de carbono que gera seu dobramento no plano e um arranjo mais fraco entre as moléculas. Esta situação permite uma dissociação mais fácil e confere um estado físico mais liquefeito em relação ao ácido graxo saturado de número de carbono correspondente (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Os ácidos graxos são classificados também de acordo com o número de átomos de carbono na molécula. Ácidos graxos de cadeia curta são os que apresentam de 2 a 4 átomos de carbono (propiónico, butírico, acético); ácidos graxos de cadeia média, de 6 a 12 (caprílico, láurico, capróico, cáprico); ácidos graxos de cadeia longa, de 14 a 24 – mirístico, palmítico, esteárico (MAYES, 1990; ROCHA, 2004). Ácidos graxos com 16 a 18 átomos de carbono e com uma dupla ligação são chamados de monoinsaturados (ácido oléico, elaídico, palmitoléico); e ácidos graxos poliinsaturados são os que possuem de 18 a 24 com mais de uma dupla ligação – ácidos linoléico, linolênico, araquidônico, eicosapentaenóico, docosahexaenóico (INNIS, 1991; ROCHA, 2004).

Óleos e gorduras são suscetíveis, em variados níveis, a reações de degradação. Assim, quanto maior seu grau de insaturação maior a suscetibilidade a tais reações. Dentre elas, a mais importante é a rancificação, que pode ter natureza hidrolítica ou oxidativa.

A rancidez hidrolítica ocorre durante o processamento e o armazenamento de produtos gordurosos e pode ser de natureza química, autolítica ou microbiana. A rancidez oxidativa pode ocorrer pelos processos auto-oxidativo, fotooxidativo e enzimático, especialmente à temperatura ambiente. Estes mecanismos levam à formação de compostos que podem ser desejáveis (cor, odor, sabor) ou indesejáveis (compostos tóxicos, polímeros, compostos cíclicos), motivo pelo qual têm sido extensivamente estudados.

Os lipídios desempenham relevante papel na nutrição humana, porque constituem o principal aporte energético da dieta, provendo 157,79 kcal; aproximadamente o dobro da energia proporcionada pelas proteínas e pelos

carboidratos. São transportadores de vitaminas lipossolúveis (A, E, D e K) e alguns ácidos graxos insaturados são considerados essenciais. Contribuem ainda para a sensação de saciedade após a alimentação e exercem importante função na estrutura, na composição e na permeabilidade das membranas e das paredes celulares (PEREDA *et al.*, 2005).

No tecido adiposo atuam como fonte de energia; no subcutâneo, como isolante e, ao redor de certos órgãos, os lipídios agem como isolantes elétricos que permitem a rápida propagação das ondas de despolarização ao longo dos nervos mielinizados. O teor de gordura do tecido nervoso é particularmente elevado. As combinações de gordura e proteína são constituintes celulares importantes, ocorrendo tanto na membrana celular quanto na mitocôndria. O conhecimento da fisiologia dos lipídios é fundamental para o entendimento das diferentes associações de interesses comuns entre os profissionais da área da saúde: obesidade, aterosclerose, exercício físico, nutrição, saúde (FOX; KETEVIAN, 2000; SCHAUF, MOFFET; MOFFET, 1993).

A deficiência de ácidos graxos essenciais pode ocasionar alterações no organismo e relaciona-se com a deficiência de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa das séries ω -3 e ω -6. A sintomatologia dessa síndrome inclui dermatite, hipopigmentação, hipotonia, aumento do metabolismo, alteração na homeostase hídrica, aumento da fragilidade e da permeabilidade das membranas celulares, alterações eletrocardiográficas e eletroencefalográficas e maior suscetibilidade a infecções (GREGÓRIO; ANDRADE, 2004).

Os animais, em geral, possuem apenas a enzima dessaturase delta-9, por isso eles sintetizam somente o ácido oléico ou sua família ω -9, impossibilitados de produzir endogenamente as famílias ω -6 e ω -3, considerados, assim, essenciais na alimentação. A família ω -6 é representada pelo ácido linoléico, encontrado em maior abundância nas plantas oleaginosas. A família ω -3 compreende o ácido α -linolênico que, embora encontrado em alguns óleos vegetais, como os de linhaça e de soja, tem como fonte mais importante os animais marinhos, particularmente peixes (BELDA; POURCHET-CAMPOS, 1991).

Segundo esses autores, a necessidade do consumo dos ácidos graxos de cadeia longa, pertencentes às famílias ω -3 e ω -6, já está completamente

comprovada por seu papel na manutenção do estado de saúde das membranas biológicas.

Os ácidos graxos insaturados podem ser subcategorizados pelo isômero posicional da dupla ligação em *cis* e *trans*. Os ácidos graxos insaturados com configuração *trans* são produzidos mediante hidrogenação de ácidos graxos poliinsaturados e monoinsaturados (SOMMERFIELD, 1983; ROCHA, 2004).

Diversos estudos sugerem que os ácidos graxos com configuração *trans* elevam a concentração de colesterol total e colesterol – LDL e demonstram que a ingestão de ácidos graxos *trans* está associada à prevalência de hiperlipidemias nas populações com consumo excessivo de alimentos fritos (TROISI; WILLET; WEISS, 1992; ROCHA, 2004). Dietas ricas em ácidos graxos *cis* e pobres em ácidos graxos saturados estão associadas a baixos índices de doenças cardíacas (SIRTORI *et al.*, 1986; ROCHA, 2004).

Outras pesquisas demonstram a relação entre a diminuição da incidência de doenças cardiovasculares em resposta a menor ingestão de gordura total, gordura saturada, colesterol e sugerem que, para a prevenção de dislipidemias, é fundamental controlar a ingestão de lipídios, bem como a sua qualidade, enfatizando principalmente a proporção entre os tipos de gorduras existentes na dieta (GIANNINI, 1998; ROCHA, 2004). As principais fontes e concentrações de gorduras saturadas, monoinsaturadas e poliinsaturadas em óleos vegetais industrializados estão indicadas na Tabela 1 (USDA, 2001).

Tabela 1: Lipídios totais e concentração de gordura saturada, monoinsaturada e poliinsaturada em óleos vegetais industrializados (USDA, 2001).

Fonte	Gordura saturada (%)	Gordura poliinsaturada (%)	Gordura monoinsaturada (%)	Lipídios totais (%)
Óleo de canola	7	30	59	100
Óleo de girassol	10	40	45	100
Óleo de milho	13	59	24	100
Óleo de oliva	14	8	74	100
Óleo de soja	14	58	23	100
Óleo de amendoim	17	32	46	100
Óleo de algodão	26	52	18	100
Óleo de palma	49	9	37	100
Óleo de coco	87	2	6	100

2.3. Propriedades funcionais dos lipídios

As propriedades funcionais das gorduras dependem de sua estrutura molecular e das propriedades físico-químicas dos ácidos graxos que as compõem; sua funcionalidade determina as propriedades culinárias, industriais e sensoriais nas diferentes etapas do processamento (ARAÚJO *et al.*, 2007).

De maneira geral, as gorduras sólidas são amplamente usadas na indústria de panificação, enquanto os óleos são mais indicados para os processos que requerem transferência de calor.

Os óleos são excelentes meios de cocção; podem ser aquecidos a temperaturas bem elevadas, transmitindo calor rapidamente. A fritura é uma técnica de cozimento que utiliza o calor seco, indiretamente. A seleção da gordura é fundamental porque sua composição química estabelece o grau de hidrólise dos lipídios. A literatura recomenda usar óleos vegetais por terem valores elevados de temperatura para o ponto de fumaça¹ (Tabela 2); excetuam-se o óleo de oliva e a banha por não conterem mono e diglicerídeos em sua composição.

Tabela 2: Valores aproximados de temperatura (°C) para os pontos de fumaça de alguns óleos e gorduras alimentares (ARAÚJO *et al.*, 2007)

Óleo/Gordura	Temperatura (°C)
Gordura hidrogenada	231
Óleo de soja	226 – 232
Óleo de girassol	226 – 232
Gordura hidrogenada	231
Óleo de algodão	218 – 228
Óleo de amendoim	217 – 221
Óleo de canola	213 – 223
Óleo de milho	204 – 212
Banha	185 – 213
Azeite de oliva	175 – 190

¹ Ponto de fumaça – temperatura na qual a decomposição da gordura é percebida por meio de uma fumaça branco-azulada, resultante da degradação da gordura em glicerol e ácido graxo (Araújo *et al.*, 2007).

Na técnica de fritura, os óleos atuam como meio de transferência de calor e como lubrificantes. A cor da superfície e a umidade no interior do produto são as características sensoriais mais relevantes. A coloração escura decorre da reação de Maillard²; o grau de escurecimento depende da relação tempo/temperatura de exposição e da composição química da gordura. O processo é mais rápido porque as temperaturas alcançadas pelo óleo são superiores às alcançadas pela água em ebulição. A crocância obtida se deve à desidratação superficial do alimento. A gordura absorvida é responsável pela maciez do produto e contribui para a umidade e o *flavor* (O'DONNELL, 1995; CELLA *et al.*, 2002).

O mecanismo físico-químico do processo de cocção se deve ao bombeamento da água, presente no interior dos alimentos, para o exterior. Essas moléculas de água, ao consumirem parte da energia proveniente do óleo aquecido, passam para o estado de vapor, evitando a queima ou a carbonização por excessiva desidratação; o alimento é cozido a uma temperatura menor que a do meio de fritura (BARBANTI, 1993; LIMA; GONÇALVES, 1995).

Em tais condições as moléculas dos óleos e gorduras sofrem muitas alterações químicas que respondem pela deterioração de componentes biologicamente importantes, pelas diversas mudanças nas características sensorial, nutricional, funcional, além de ainda responderem pelo aparecimento de substâncias tóxicas (BOBBIO; BOBBIO, 1995b; ARAÚJO, 2004).

Na fritura dos alimentos, o óleo, em presença de oxigênio, está exposto a três agentes que provocam mudanças em sua estrutura: a água, proveniente do alimento, que produz alterações de natureza hidrolítica; o oxigênio, que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície e assim provoca alterações oxidativas; e a temperatura, que promove alterações térmicas (VARELA *et al.*, 1983; LIMA; GONÇALVES, 1995).

A rancidez oxidativa é a principal responsável pela deterioração de óleos, por originar sabores e odores indesejáveis conhecidos como ranço. A auto-oxidação dos óleos acontece em três fases: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação formam-se radicais livres a partir dos ácidos graxos

² Reação entre compostos carbonílicos (açúcares redutores, aldeídos, cetonas) e compostos aminados (proteínas, peptídios, aminoácidos) formando compostos escuros (melanoidinas).

insaturados, que reagem com o oxigênio, produzindo peróxidos. Na propagação, ocorre o acúmulo de radicais do tipo peróxido e a oxidação de grande concentração de lipídios insaturados. E, na terminação, os radicais livres procedentes da decomposição dos peróxidos associam-se, formando compostos não-radicaais, de baixos pesos moleculares, como aldeídos, cetonas, responsáveis pelo odor de ranço (BORGGO; ARAÚJO, 2005; PEREDA *et al.*, 2005).

Além da auto-oxidação, é possível ainda acontecer a fotoxidação pela presença de sensores nos tecidos animal e vegetal, como a riboflavina, clorofila e mioglobina, que na presença de luz e oxigênio, dão início ao processo de transferência de energia para a reação de formação de peróxido. Esta reação provoca mudanças na conformação das moléculas de ácidos graxos, que passam da configuração *cis* para *trans* (ARAÚJO, 2004; BORGGO; ARAÚJO, 2005).

Na rancidez hidrolítica a ação de determinadas enzimas e as reações químicas rompem a ligação éster dos lipídios. A hidrólise ocorre devido à presença de água e é mais rápida quando se submetem à fritura alimentos com elevados teores de atividade de água, comprometendo a qualidade do óleo pelo desenvolvimento de sabor e odor indesejáveis, e reduzindo o ponto de fumaça (PEREDA *et al.*, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

As reações que explicam o processo de fritura são complexas; hidrólise e oxidação dos óleos estão inter-relacionadas. Além disso, múltiplas reações podem ocorrer entre o alimento e o óleo como a solubilização de compostos do alimento e os produtos da reação destes produtos com o óleo (DOBARGANES; PEREZ-CAMINO, 1991; LIMA e GONÇALVES, 1995). Alguns fatores influem tais reações: a composição química do óleo, dos alimentos; o binômio tempo x temperatura; equipamentos, processo, se intermitente ou contínuo; a relação superfície/volume de óleo, dentre outros (KUPRANYCS *et al.*, 1986; LIMA e GONÇALVES, 1995; BERGUER, 1984; HELLIN; CLAUSELL, 1984).

À proporção em que se estende o tempo de utilização do óleo de fritura, aumenta o contato óleo x alimento. Na reutilização desse óleo, outras substâncias como os agentes tensoativos são formadas e reduzem a tensão superficial entre compostos imiscíveis. Há aumento do contato entre água e óleo que promove maior absorção de óleo pelo alimento além da ampliação da

taxa de transferência de calor para a superfície e promoção do escurecimento e do endurecimento do alimento (BLUMENTHAL, 1991; LIMA; GONÇALVES, 1995).

Diferentes estágios de degradação do óleo mostram como a qualidade do alimento é afetada pelo tempo em que o óleo é utilizado no processo de fritura (Figura 1). No início do ciclo do processo de fritura, o interior do alimento adquire a característica de produto bem cozido e a superfície, mais branca, pela reduzida absorção de óleo devido ao baixo nível de agentes tensoativos existentes que limitam o contato óleo/alimento (A).

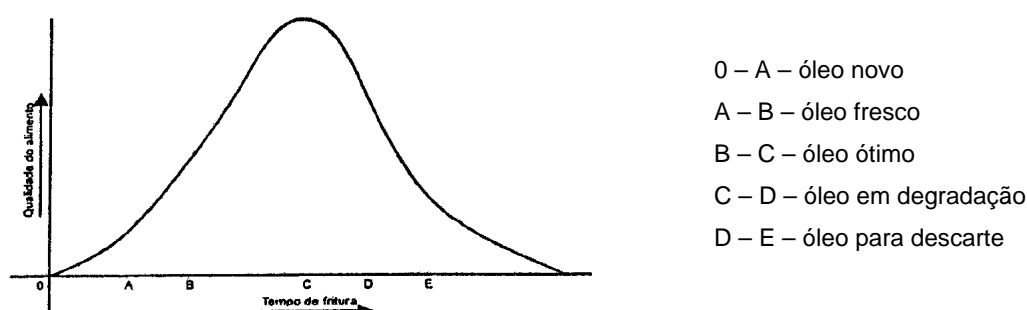


Figura 1: Degradação térmica de óleos vegetais submetidos ao processo de fritura (LIMA; GONÇALVES, 1995)

Com a continuação do ciclo, identifica-se a formação de uma pequena concentração de agentes tensoativos que levam a um melhor cozimento do alimento, que se torna ligeiramente mais corado e, superficialmente, adquire textura crocante (B). Na fase seguinte o óleo passa para fase de “ótima condição”; observa-se a formação de uma maior concentração de substâncias tensoativas, que propiciam um melhor cozimento, mas também permitem que quantidades de óleo maiores que as desejadas penetrem no alimento (C).

Qualquer óleo “fresco”, ou virgem, adicionado nessa fase retarda, mas não paralisa o desenvolvimento de reações de degradação, e promove a interação imediata com os radicais livres e produtos de oxidação já existentes. O alimento se torna mais dourado, rígido, crocante e adquire aroma de fritura. Nessa condição, o meio de fritura apresenta avançadas reações de oxidação que levam à formação de moléculas voláteis, libera odores desagradáveis, gerando alimento frito de baixa qualidade, superfície endurecida, com manchas

e excessivamente gorduroso (D). Na fase final (E), de óleo de descarte, a taxa de hidrólise encontra-se muito avançada e os produtos de oxidação acumulam-se no óleo, diminuindo o ponto de fumaça com adição de compostos tóxicos. Os alimentos preparados apresentam vida de prateleira curta e *flavor* desagradável, superfície muito dura e escura, excesso de óleo absorvido e o centro do alimento cru (BARBANTI, 1993; BLUMENTAL, 1988; LIMA e GONÇALVES, 1995).

O escurecimento, o aumento da viscosidade, a diminuição do ponto de fumaça e a formação de espuma são mudanças físicas que ocorrem no óleo ou na gordura durante o processo de fritura, com influência na sua qualidade e na do alimento frito. Algumas medidas para definir o ponto correto para o descarte de óleo de fritura já foram propostas; uma delas é a análise de quantificação de compostos polares, usada por alguns países da Europa (Bélgica, França, Alemanha e Suíça), que permitem o máximo de 25% de compostos polares nos óleos.

No Brasil, não há regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleos de fritura. Os *kits* para testes rápidos estão sendo usados para o monitoramento da qualidade e ponto de descarte dos óleos de fritura e se fundamentam na quantidade de compostos polares formados durante o processo (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

2.4. Conseqüências das alterações dos óleos submetidos ao processo de fritura sob o aspecto toxicológico

Os ácidos graxos são denominados *trans* quando os átomos de hidrogênio ligados aos de carbono de uma insaturação encontram-se em lados opostos. Na natureza, os ácidos graxos geralmente são encontrados na configuração *cis* e, assim, os átomos de hidrogênio ligados aos de carbono da dupla ligação se encontram do mesmo lado (MARTIN *et al.*, 2004).

Os isômeros geométricos *trans* de ácidos graxos insaturados são formados no processo de fritura, bem como no refino de óleos e no processo de hidrogenação, por mecanismo induzido termicamente (SEBEDIO *et al.*, 1996; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004). Para Aro *et al.*, (1998) e Martin *et al.*, (2004) os óleos refinados apresentam níveis razoavelmente pequenos (1,0% –

1,5 %) de ácidos graxos *trans* (AGT), mas a reutilização, principalmente no preparo de alimentos fritos, pode tornar significativa a sua contribuição na ingestão diária de AGT.

Na década de 1960, já se estudavam os efeitos sobre os níveis de colesterol plasmático a partir da ingestão de gordura parcialmente hidrogenada de óleos vegetais e gorduras saturadas. Tais pesquisas mostravam que os níveis de colesterol total associados à ingestão de gordura saturada eram um pouco mais elevados que os níveis relacionados à gordura parcialmente hidrogenada (KATAN *et al.*, 1995; MARTIN *et al.*, 2004).

Apenas em 1990, por meio de um trabalho realizado por Mensink e Katan (1990), a atenção de muitos pesquisadores foi despertada para a investigação dos efeitos adversos dos ácidos graxos *trans*. Os AGT vêm sendo associados com o aumento dos níveis de triacilgliceróis no plasma sanguíneo (KATAN *et al.*, 1995; ASCHERIO *et al.*, 1999). Este efeito tem sido observado pela substituição de ácidos graxos com a configuração *cis* por AGT em uma mesma dieta; os resultados obtidos sugeriram uma provável contribuição deste efeito na elevação do risco de doenças cardiovasculares (HU *et al.*, 2001).

Os compostos formados pela decomposição de ácidos graxos insaturados durante o processo de fritura afetam a disponibilidade dos ácidos graxos essenciais, linoléico e α -linolênico (KINSELLA *et al.*, 1981; TYAGI; VASISHTHA, 1996), responsáveis pela biossíntese dos ácidos araquidônico, eicosapentaenóico e docosahexaenóico; estes últimos participam da formação das prostaglandinas, tromboxanos e prostaciclina, compostos que estão envolvidos na regulação da pressão arterial, frequência cardíaca, resposta imunológica, dos processos da coagulação sanguínea e do funcionamento do sistema nervoso central (MANTZIORIS *et al.*, 1994).

Segundo a *Food and Drug Administration* – FDA (2001), os AGT têm sido alvos de muitas pesquisas, ora no campo tecnológico ora em relação aos aspectos nutricionais. Foram observados, nos trabalhos de Warner; Mounts (1993); Sanibal e Mancini Filho (2004), que o aquecimento tanto do óleo de soja quanto da gordura parcialmente hidrogenada de soja no processo de fritura implicaram na diminuição das concentrações dos ácidos graxos essenciais linoléico e α -linolênico e um conseqüente aumento proporcional na concentração dos ácidos graxos saturados. Sanibal e Mancini Filho (2002)

chamam a atenção também para os resultados obtidos com o óleo de soja, pois este inicialmente apresentava apenas 2,1% de ácidos graxos *trans*, possivelmente formados durante o refino. No entanto, com a utilização do óleo, observou-se um aumento no conteúdo dos AGT, que atingiu valor de 17,1% após 50 horas de fritura; no caso da gordura parcialmente hidrogenada, pôde-se observar também um aumento na concentração de ácidos graxos *trans*, porém não tão expressivo como no óleo de soja.

Preocupado com tais dados, estudos clínicos foram realizados, e demonstraram que AGT formados durante a hidrogenação dos óleos vegetais, no processo de fritura ou em menor escala em produtos originados de animais ruminantes, agem sobre as lipoproteínas, aumentam os teores de LDL e reduzem os de HDL; tais efeitos são potenciais fatores de risco para a saúde cardiovascular (SABARENSE; MANCINI FILHO, 2003).

Segundo algumas pesquisas, os ácidos *trans* podem desencadear alguns efeitos no organismo como aumento de peso dos rins e do nível de lipídios no fígado; inibição da biossíntese do ácido araquidônico, aumentando os sintomas de deficiência de ácidos graxos essenciais (ARO *et al.*, 1998; CARLSON *et al.*, 1997; CHIARA *et al.*, 2002).

Também, apesar de evidências ainda insuficientes, estudos sugerem que os ácidos graxos *trans* são transferidos ao feto via placenta, de acordo com teores encontrados no plasma materno, diretamente proporcionais aos do cordão umbilical (KOLETZKO; MÜLLER, 1990; CHIARA *et al.*, 2002). Sugere-se, ainda, que os AGT afetam o crescimento intra-uterino, por inibição da biossíntese dos ácidos graxos essenciais, observando consumo de ácidos graxos *trans* e o peso ao nascer (KOLETZKO, 1995; CHIARA *et al.*, 2002). De acordo com o experimento de Booyens e Merwe (1992), acredita-se que os AGT podem afetar o desenvolvimento da criança pela deficiência dos ácidos araquidônico e docosaheptaenóico, envolvidos na função psicomotora. Analisando-se a pressão arterial em dois grupos de mulheres grávidas, estudiosos observaram que aquelas que consumiam alimentos com mais elevado teor de AGT, durante a gestação, apresentaram maior risco de pré-eclâmpsia (WILLIAMS *et al.*, 1998).

Pesquisas realizadas por Chardigny *et al.*, (1995), mostram que análises realizadas em leite materno de algumas mulheres francesas identificaram

níveis médios de AGT de $1,9\% \pm 0,2\%$ na fração de lipídios totais, sugerindo que assim esses AGT são transferidos para a criança pela amamentação. Esses resultados são relevantes porque os AGT têm efeitos sobre os lipídios sanguíneos, exercem ação inibitória na atividade hepática, modificam a membrana celular, provocando potencial aterogênico. Ao mesmo tempo, estudos ainda em andamento mostram a possível ação benéfica do ácido linoléico conjugado com ação hipocolesterolêmica, efeito no sistema imunológico estimulando a síntese de imunoglobulina, efeitos anticarcinogênicos e antioxidantes (SANHUEZA *et al*, 2002).

Outros trabalhos relatam que ratos alimentados com óleos exaustivamente processados em frituras apresentaram alterações metabólicas, resultando em perda de peso, supressão do crescimento, diminuição do tamanho do fígado e rins, aumento da taxa de colesterol no fígado e fertilidade reduzida. Estas alterações estão relacionadas, provavelmente, ao processo oxidativo das membranas desses animais, na presença de oxidantes (EDER, 1999).

Araújo (2004) relata que a peroxidação de ácidos graxos poliinsaturados leva à formação de malonaldeído, que pode provocar ligações cruzadas nas lipoproteínas de baixa densidade, causando acúmulo de colesterol no vaso sanguíneo. Destaca que os radicais livres formados no processo de oxidação reagem rapidamente com lipídios insaturados presentes na membrana celular, ocasionando lesões ou mesmo destruição. O DNA e o RNA podem ser afetados, mudando a função celular, desenvolvendo doenças como câncer, aterosclerose, artrite e envelhecimento precoce.

Considerando as novas práticas alimentares adotadas por uma dinâmica de vida diferenciada, principalmente nos centros urbanos, que determinam um menor tempo para as refeições e a oferta de produtos de preparo rápido pelos serviços de alimentação e pela indústria alimentícia; os relatos da literatura que associam a qualidade da saúde com a ingestão de gorduras alimentares, faz-se necessário entender os processos químicos que ocorrem na preparação de alimentos fritos com vistas a oferecer subsídios para o monitoramento da sua qualidade dada a importância sob o aspecto nutricional, funcional e econômico desse ingrediente nas preparações alimentares.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar as alterações físico-químicas e o estresse térmico sobre a composição em ácidos graxos da fração lipídica de óleos vegetais utilizados em processo de fritura em Unidades de Produção de Refeições (UPRs).

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar as características físico-químicas de amostras de óleo de soja submetidas a processos de fritura.
- Avaliar o efeito do estresse térmico sobre a composição em ácidos graxos da fração lipídica dessas amostras de óleo de soja após os processos de fritura.
- Identificar a formação de ácidos graxos trans nessas amostras de óleo de soja submetidas a processos de fritura.

4. METODOLOGIA

4.1. Pesquisa

A pesquisa foi de natureza quantitativa porque se caracterizou pelo uso da quantificação, na coleta e no tratamento das informações por meio de técnicas estatísticas e exploratória por proporcionar maior familiaridade com o problema com vistas a torná-lo mais explícito (LAKATOS, 1991; OLIVEIRA, 2000).

4.2. Universo amostral e amostra

Por conveniência, foram selecionadas 4 Unidades Produtoras de Refeições (UPRs) situadas no Plano Piloto, em Brasília, Distrito Federal. A conveniência se deveu ao acesso dado pelos Nutricionistas responsáveis para a coleta das amostras, uma vez que essas UPRs recebem os graduandos do curso de Nutrição da UnB na disciplina obrigatória Estágio Supervisionado em Gestão de Produção de Refeições.

As UPRs selecionadas produzem, em média, 1000 refeições/dia; possuem cerca de 50 funcionários registrados e contam com a supervisão de um profissional nutricionista, caracterizando-se assim como empresa de pequeno porte, segundo classificação do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (MARTINEZ; OLIVEIRA, 1997). Sua clientela constitui-se, em sua maioria, de funcionários públicos, com renda representativa de classe B, de 15 a 30 salários-mínimos, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, 2004 (Classe Social – Classificação IBGE, 2004).

4.3. Processo de fritura

As condições operacionais dos equipamentos de fritura nas respectivas UPRs estão descritas na tabela 3 (Apêndice A), assim como as preparações fritas dos cardápios e a frequência de reposição dos óleos de fritura (Tabela 4 – Apêndice B).

As amostras de óleos de fritura por processo intermitente foram coletadas no período de novembro de 2006 a agosto 2007, a cada 02 dias e até o descarte do óleo. Em cada UPR, para composição da amostra, foram utilizados 6 parâmetros para identificar o tipo de tratamento a que o óleo era submetido, exceto para UPR 1 em que foram 5 tratamentos, assim definidos: Tempo zero (T0) – amostra de óleo de soja virgem; T1, T2, T3, T4, T5, amostras de óleos de soja após os tempos de 2, 4, 6, 8 e 10 dias de processo de fritura intermitente, nessa ordem; com 3 repetições para cada tratamento, totalizando 69 frações de amostras de óleo de soja.

As amostras coletadas foram filtradas em papel de filtro qualitativo para retirada de resíduos de alimentos, transferidas para vidros âmbar, com capacidade de 100ml, que foram fechados e imediatamente transportados para o Laboratório de Análise de Alimentos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília – UnB, onde foram realizadas as análises laboratoriais para determinação da acidez titulável, índice de peróxido e índice de iodo, conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005). Os parâmetros usados para comparação dos resultados foram: 0,3g de acidez em ácido oléico/100g óleo, 10meq/kg de peróxido e 120% – 143% de iodo (BRASIL, 1999).

Ao mesmo tempo, uma parte de cada amostra de óleo foi esterificada para análise da composição lipídica em cromatografia gasosa (CG), realizada posteriormente no Laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química (IQ) – UnB. As amostras esterificadas foram armazenadas em frascos âmbar e à temperatura de 18°C negativos.

4.4. Determinações analíticas

4.4.1. Acidez titulável

Índice de acidez é a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de amostra e é expresso em porcentagem (%) de ácido oléico. O procedimento se baseia na dissolução da gordura em um solvente misto e neutralizado, seguida da titulação com uma solução padrão de hidróxido de potássio (KOH), na

presença de fenolftaleína como indicador. A determinação da acidez de cada amostra foi realizada em triplicata, de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005).

Material:

Balança analítica, frasco Erlenmeyer de 125ml, proveta de 50ml e bureta de 10ml.

Reagentes:

Solução de éter-álcool (2:1) neutra

Solução de fenolftaleína

Solução de hidróxido de sódio 0,1N

Procedimento:

As amostras no estado líquido foram homogeneizadas e pesados 2g em frasco Erlenmeyer de 125ml. Adicionaram-se 25ml da solução éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína, seguida de titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1N até o aparecimento da coloração rósea.

Cálculo:

$$\frac{v \times f \times 100 \times 0,0282}{P} = \text{acidez em \% de ácido oléico, onde:}$$

v= quantidade de solução de hidróxido de sódio 0,1N gasta na titulação e expressa em ml

f= fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1N

P= quantidade da amostra expressa em g

4.4.2. Índice de peróxido

Índice de peróxido é a quantidade de meq de peróxido ou meq O₂ existentes em 1kg de óleo ou gordura; sua determinação se baseia na titulação de I₂ (resultante da reação de hidroperóxidos com KI) com solução padrão de tiosulfato de sódio, usando amido com indicador. Isto porque devido a sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da

rancificação atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que pode ser quantificado por titulação com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. A determinação do índice de peróxido de cada amostra foi realizada em triplicata, de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005).

Material:

Balança analítica, frasco Erlenmeyer de 250ml, proveta de 50ml, pipeta graduada de 1ml, bureta de 10ml com subdivisões de 0,05ml.

Reagentes:

Solução de ácido acético/clorofórmio (3:2) v/v

Solução de tiosulfato de sódio 0,1N

Solução de amido solúvel 1% m/v

Solução saturada de iodeto de potássio

Procedimentos:

Foram pesados $5 \pm 0,05$ g da amostra em frasco Erlenmeyer de 250ml. Em seguida, foram adicionados 30ml da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5ml da solução saturada de iodeto de potássio deixando em repouso ao abrigo da luz por 1 minuto. Acrescentaram-se 30ml de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1N, com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela quase desaparecesse. Adicionou-se 0,5ml de solução indicadora de amido e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma prova em branco, nas mesmas condições, e titulou-se.

Cálculo:

$$\frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{P} = \text{índice de peróxido, em meq por 1000g da amostra.}$$

P

Onde,

A= quantidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação da amostra expressa em ml

B= quantidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação do branco e expressa em ml

N= normalidade da solução de tiosulfato de sódio

f= fator da solução de tiosulfato de sódio

P= quantidade da amostra expressa em g

4.4.3. Índice de iodo pelo método de Wijs

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% de iodo absorvido). A determinação do índice de iodo de cada amostra foi feita em triplicata, de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (BRASIL, 2005).

Material:

Balança analítica, estufa, frasco Erlenmeyer de 250ml, proveta de 50ml, pipeta graduada de 1 ml, pipetas volumétricas de 2, 5, 20 e 25ml, e bureta de 50ml.

Reagentes:

Tetracloroeto de carbono, PA

Solução de Wijs

Solução de iodeto de potássio a 15% m/v

Solução indicadora de amido a 1% m/v

Solução de tiosulfato de sódio a 0,1N

Procedimento:

Com a amostra líquida, foi pesado aproximadamente 0,25g em frasco Erlenmeyer de 250ml e adicionado 10ml de tetracloroeto de carbono. Transferiram-se 25ml de solução de Wijs para o frasco Erlenmeyer que continha a amostra. O frasco foi tampado e agitado, deixando em repouso numa estufa desligada ao abrigo da luz por 30 minutos. Adicionaram-se 10ml da solução de iodeto de potássio a 15% e 100ml de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com solução tiosulfato de sódio 0,1N até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1ml de solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Preparou-se uma determinação em branco e procedeu-se da mesma maneira que a amostra.

Cálculo:

$$\frac{(V_b - V_a) \times N \times 12,69}{P} = \text{Índice de iodo, onde:}$$

N= normalidade da solução do tiosulfato de sódio

V_b= volume gasto na titulação do branco expresso em ml

V_a= volume gasto na titulação da amostra expresso em ml

P= quantidade de amostra expressa em g

4.5. Análise do monitor de óleos e gorduras (fita)

O produto consiste em uma tira de papel branca para teste de medida 0.762cm x 9.525cm com quatro faixas azuis paralelas. Destina-se a determinar o grau de degradação da gordura utilizada em fritadeiras comerciais, usando como parâmetro a concentração de ácidos graxos. Pode ser usado em todos os tipos de gordura: animal, vegetal e combinação de animal-vegetal (MONITOR DE ÓLEOS E GORDURAS, 2000).

A análise foi realizada a cada dois dias para os tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5, imediatamente após o término da fritura, com o óleo ainda quente, temperatura em torno de 180°C.

A fita da prova (3M), presa por um pegador, foi mergulhada no óleo quente da fritadeira, de forma que todas as faixas azuis da fita ficaram submersas ao óleo. Foi mantida submersa durante 10 segundos, em seguida foi retirada de forma escoasse o excesso do óleo. Passados 15 segundos, a fita foi colocada contra a luz, e fez-se a contagem do número de faixas com coloração amarela. A interpretação dos resultados foi feita usando o guia de leitura da fita da prova (3M).

Guia de leitura para o monitor de óleos e gorduras:

Cada faixa azul muda para a cor amarela quando exposta a uma concentração específica de ácidos graxos livres que expressa o grau de hidrólise da molécula. A leitura adequada sugere o ponto de descarte do óleo:

- Uma (1) faixa amarela: início da hidrólise do óleo
- Duas (2) faixas amarelas: descarta-se o óleo se a qualidade (cor/sabor/textura) dos alimentos fritos (frango, peixe, batata) não for aceitável.
- Três (3) faixas amarelas: descarta-se o óleo se a qualidade (cor/sabor/textura) dos alimentos fritos (frango, peixe, batata) não for aceitável.
- Quatro (4) faixas amarelas: recomenda-se o descarte do óleo de todos os produtos alimentícios.

4.6. Separação e quantificação dos ácidos graxos

4.6.1. Cromatografia gasosa

Técnicas de separação como cromatografia gasosa (GC) se destaca na química analítica pela capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas em diversas amostras. Consiste num processo físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizado através da distribuição destes componentes entre duas fases – a fase estacionária e a fase móvel – que estão em contato íntimo (CHRISTIE, 1989). Grob Júnior (1978), citado por Pereira e Aquino Neto (2000), afirmou que os triglicerídeos são os compostos de maior ponto de ebulição que podem ser analisados por CG. O desenvolvimento das colunas capilares otimizou sua aplicabilidade para caracterização de óleos e gorduras, com uma resolução suficiente para diferenciar os triglicerídeos insaturados. A grande versatilidade dessa técnica fundamenta-se no grande poder de resolução e extrema inércia química das colunas capilares, além da facilidade de utilização de vários sistemas de detecção e de contar com sistemas não discriminatórios de transferência de amostra (PEREIRA; AQUINO NETO, 2000).

As amostras de óleo de fritura intermitente coletadas nas UPR pesquisadas foram analisadas em triplicatas quanto à identificação e à

quantificação dos ácidos graxos para os parâmetros estabelecidos na determinação da amostra.

4.6.2. Esterificação dos ácidos graxos

A esterificação consiste em transformar os ácidos graxos livres em metil-ésteres, facilitando a sua volatilização na coluna do cromatógrafo. As análises foram realizadas em triplicata (CHRISTIE, 1989).

Material:

Balança analítica eletrônica AEL-200 CG Libror, Marca Instrumentos Científicos CG Ltda, capacidade 200g (Precisão 0,1mg)
Banho-maria marca Tecnal, modelo TE-057
Centrífuga marca ITR, modelo SBT, n.º177
Agitador mecânico vortex
Tubos de ensaio com tampa rosqueável
Pipetas graduadas de 2ml e 5 ml
Pipetas de Pasteur
Tubo de vidro com capacidade volumétrica de 2ml, com tampa rosqueável.

Reagentes:

Hidróxido de potássio (KOH) PA - Vetec
Trifluoreto de boro (BF₃) a 14% em metanol (Sigma)
Cloreto de sódio (NaCl) PA – (Vetec)
Hexano PA – (Vetec)
Metanol PA – (Vetec)
Gás nitrogênio (White Martins, Brasil)

Procedimentos:

Alíquotas de 20mg de óleo foram transferidas para um tubo de ensaio com tampa rosqueável para a esterificação dos ácidos graxos. A amostra de óleo foi submetida a uma saponificação, utilizando 1,5ml de hidróxido de potássio (KOH) 0,5N em metanol. A mistura foi agitada em agitador mecânico vortex por 1 minuto, em seguida colocada em banho-maria a 70°C por 5 minutos e resfriada imediatamente em água industrial. Após resfriamento, foram adicionados 2ml de solução de trifluoreto de boro (BF₃) 14% em metanol e,

novamente, a mistura foi agitada em agitador mecânico vortex por 1 minuto, levada ao banho-maria a 70°C por 5 minutos e imediatamente resfriada em água industrial. O BF₃ catalisa a metilação transferindo o grupamento metil do metanol, que está disperso, para o ácido graxo, que se transforma em éster de ácido graxo. Na seqüência, 2,5ml de cloreto de sódio (NaCl) saturado e 1ml de hexano foram acrescentados à mistura, que foi centrifugada durante 10 minutos a uma velocidade de 1200rpm. O NaCl saturado facilita a separação dos lipídios por favorecer a formação de uma tensão superficial, enquanto que o hexano auxilia na separação dos ácidos graxos na fase metanólica, formando o sobrenadante. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, o sobrenadante foi colhido e transferido para outro tubo de vidro com capacidade de 2ml, com tampa rosqueável e atmosfera saturada de nitrogênio. As amostras foram armazenadas congeladas a -18°C e posteriormente injetadas no cromatógrafo a gás.

4.6.3. Análise cromatográfica dos ácidos graxos esterificados

A análise dos ácidos graxos metilados foi realizada no cromatógrafo gasoso *Varian Star 3400 cx* com detector FID, equipado com injetor *split/splitless*. A separação dos ácidos graxos foi feita utilizando coluna capilar de sílica fundida, SPTM-2380 (30m x 0,25mm x 0,2µm), marca Supelco.

As condições cromatográficas estabelecidas foram: temperatura do injetor e do detector por ionização de chamas igual a 260°C; temperatura inicial da coluna igual a 140°C, programada para aumentar em 5°C a cada minuto até atingir 240°C, no final dos 30 minutos da corrida cromatográfica. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio, com vazão de 20 cm/minuto. O volume injetado foi de 0,4µL.

A identificação dos picos foi realizada pela comparação do tempo de retenção dos ácidos graxos das amostras com o tempo de retenção do padrão. Foi utilizado apenas um padrão com 37 ácidos graxos FAME mix (Supelco, USA). Os tempos de retenção e as porcentagens de área de cada ácido graxo foram computados automaticamente. Os resultados foram expressos em percentual em relação à área dos ácidos graxos totais.

Material:

Microseringa Hamilton – 10µl

Cromatógrafo gasoso Varian Star 3400cx com detector FID

Reagentes:

Padrão de ácidos graxos Supelco 37 component FAME mix (Supelco, USA)

4.7. Análise estatística

O ensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com 6 tratamentos (T0, T1, T2, T3, T4 e T5). Para cada tratamento coletou-se uma amostra e para cada amostra foram realizadas análises em triplicata. A análise estatística dos dados experimentais foi realizada por meio do pacote estatístico SAS - versão 2.0. Para identificar se houve diferença significativa entre os tratamentos, com nível de significância de 5% de probabilidade ($P=0,05$) foi utilizado o procedimento de análise de variância – PROC GLM. Como houve diferença entre os dados obtidos para cada tratamento em cada UPR, realizou-se análise de regressão – PROC REG, para avaliar o comportamento das características físico-químicas e do perfil dos ácidos graxos em função do tempo de utilização do óleo (T0, T1, T2, T3, T4 e T5). Posteriormente, para aquelas características que não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, ou seja, que não apresentaram uma curva de regressão significativa, foi realizado o teste de Tukey ($P=0,05$) com a finalidade de comparar as médias apresentadas por cada tratamento dentro de cada UPR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises físico-químicas

A legislação brasileira não dispõe de regulamento para monitorar o descarte de óleos e gorduras vegetais utilizados em processo de fritura. As Normas Técnicas Alimentares (NTA) 50 (Brasil, 1999) prevêm o uso de alguns parâmetros físico-químicos como referência para o padrão de identidade e qualidade (PIQ) de óleos vegetais: índice de acidez, índice de peróxido e índice de iodo. Baseado nesses critérios, foram realizadas as análises das amostras coletadas nas UPRs 1, 2, 3 e 4 referentes aos tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

5.1.1. Índice de acidez

O índice de acidez é o parâmetro químico escolhido pela legislação brasileira para avaliar a qualidade do óleo ou gordura alimentar, apesar de alguns autores não o considerarem como a melhor variável (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). A legislação vigente para óleo de soja refinado tolera, no máximo, 0,3g de ácido oléico/100g, valor utilizado como parâmetro para esta pesquisa por não haver legislação específica para óleos usados no processo de fritura no Brasil (BRASIL, 1999).

Os dados da análise de variância referentes aos valores obtidos para o índice de acidez, tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, apresentaram diferença significativa ($P \leq 0,05$) em cada uma das UPRs.

Para estimar o comportamento desse parâmetro nas amostras e tratamentos realizados fez-se a análise de regressão. Os resultados mostram que à proporção em que se ampliou o tempo de utilização do óleo ocorreu um aumento no índice de acidez, expresso em ácido oléico, e que esse teor variou para cada UPR e para cada tratamento originando curvas com diferentes características (Figura 2).

Verifica-se que as amostras das UPRs 1, 2, 3 e 4 referentes ao tratamento T0 apresentaram valores para o índice de acidez compatível com o

que preconiza a legislação ($< 0,3\text{g}$ de ácido oléico/100g). Para o tratamento T1, após 2 dias (10h, Tabela 4, APÊNDICE 2) de utilização intermitente do óleo para o processo de fritura, observa-se que apenas as amostras coletadas na UPR 4 mantiveram o índice de acidez nos limites estabelecidos pela legislação, operando à temperatura de 200°C . Os valores obtidos para esse parâmetro nas UPRs 2, 3 e 1 estiveram, respectivamente, acima dos valores legais para esse mesmo tratamento e operando a temperaturas que variaram entre 180°C , 190°C e 200°C .

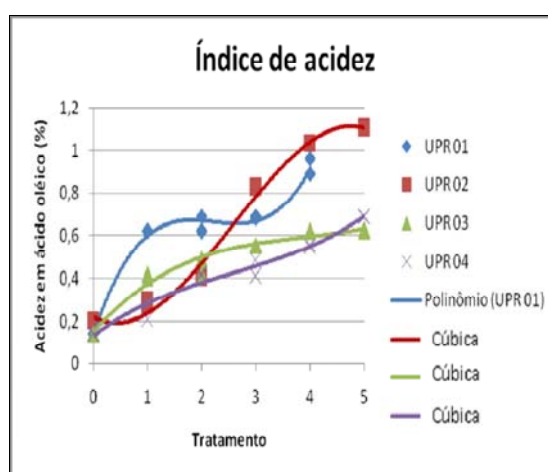


Figura 2: Valores obtidos para o índice de acidez das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

O aumento da acidez indica o desenvolvimento de reações hidrolíticas, com a produção de ácidos graxos livres, e conseqüentemente de diglicerídios, possivelmente em função da atividade de água dos alimentos e da temperatura do óleo. A legislação dos Estados Unidos da América estabelece um valor máximo de 1% em ácido oléico para o óleo de fritura.

Nessa pesquisa observa-se uma variação de 0,2% a 0,6% no teor de ácido oléico para os tratamentos T0 e T1 (de 8h a 10h de fritura), nas UPRs pesquisadas. Cella *et al.*, (2002), encontraram uma variação de 0,2598% a 0,3491% em ácido oléico para amostras de óleo utilizadas em fritura por um tempo de 6h35min a 10h55min.

O aumento nos valores do índice de acidez expressa o estado de decomposição de triglicerídios por hidrólise, oxidação ou fermentação, alterado quase sempre pela concentração de íons de hidrogênio, e acelerado pela

temperatura e pela luz. Os compostos polares totais – ácidos graxos livres e oxidados, polímeros, entre outros – constituem os produtos de degradação dos triglicerídios quando os óleos são submetidos ao processo de fritura (MÁRQUEZ-RUIZ *et al.*, 1990, *apud* MALACRIDA; JORGE, 2006).

Malacrida e Jorge (2006) relatam que as mudanças físico-químicas que ocorrem em óleos utilizados por longos períodos são influenciadas por uma série de parâmetros: natureza e qualidade da matéria-prima, grau de pureza, processamento, tempo e temperatura de fritura, presença de contaminantes metálicos, tipo de aquecimento, presença de antioxidantes, relação superfície/volume, reposição de óleo novo, condições de conservação da gordura.

A reposição de óleo objetiva compensar perdas resultantes da absorção pelo alimento durante a fritura e para manter constante a relação superfície/volume na fritadeira. Nas UPRs pesquisadas essa reposição ocorreu aleatoriamente e, ao que sugerem os dados apresentados nas tabelas 3 e 4 (APÊNDICES A e B) independentemente da média diária de refeição servida e da capacidade da fritadeira. A UPR 4 repôs 17 litros de óleo, enquanto as UPRs 1 e 3 repuseram 5 litros e a UPR 2 repôs 2 litros.

As curvas apresentadas na figura 2 mostram que após o último tratamento (T5, equivalente a um tempo de fritura entre 20h e 25h), mesmo com a reposição de óleo, o valor da acidez manteve-se crescente. As UPRs 4 e 3, respectivamente, mantiveram valores próximos a 0,6% em ácido oléico enquanto na UPR 1 o valor de acidez foi próximo a 1% e na UPR 2 superior a 1% em ácido oléico.

Esses resultados sugerem que ao mesmo tempo em que a reposição de óleo mantém a acidez em valores mais reduzidos, pode ainda afetar a sua qualidade fazendo com que os valores entre diferentes amostras possam flutuar.

Em ensaios de frituras domésticas de batatas inglesas em óleo de soja, girassol e milho, Jorge; Soares; Lunardi; Malacrida (2005) observaram que a acidez do óleo de soja aumentou gradativamente com o aumento do tempo de fritura, atingindo 0,42% de ácido oléico com 7,5 horas de fritura, tempo máximo de utilização.

Pesquisa realizada por Vergara *et al.*, (2006), comparou o comportamento de óleo de soja e de arroz utilizados em frituras sucessivas de batatas; os autores observaram que após o oitavo período de fritura, correspondente a um tempo de 40 minutos em temperatura igual a 180°C, o óleo de soja sofreu acréscimo brusco na acidez (0,33g de ácido oléico/100g), significativamente superior ao valor de acidez do óleo de arroz (0,14g de ácido oléico/100g).

Outro trabalho avaliou o efeito da relação superfície/volume e tempo de fritura de batatas *chips* com óleo de soja, por processo intermitente, e constatou que com 7,25 horas de fritura a acidez atingiu 0,45% de ácido oléico e que a interação superfície/volume com o tempo de fritura não foi significativa em relação ao desenvolvimento da acidez (MALACRIDA; JORGE, 2005).

A velocidade de formação de ácidos graxos livres pode ainda ser influenciada pela quantidade de água liberada pelo alimento que está sendo frito, pelo número de aquecimento e resfriamento do óleo e pela quantidade de partículas queimadas provenientes do alimento e acumuladas no recipiente (JORGE; SOARES; LUNARDI; MALACRIDA, 2005). Para esses autores a acidez livre também pode expressar a concentração de ácidos graxos presentes no óleo antes do aquecimento e aqueles extraídos dos alimentos no processo de fritura.

Trabalho conduzido por Ans *et al.*, (1999), com o objetivo de determinar os níveis de alteração dos óleos e gorduras utilizadas nos processos de fritura de restaurantes, lanchonetes, bares e pastelarias em sessenta amostras identificou que 18,3% das amostras analisadas tinham valores acima do estabelecido para o descarte, considerando-se como padrão o teor de 1% em ácido oléico.

Uma outra pesquisa desenvolvida por Moreira (2004) avaliou o grau de alteração de óleos e gorduras utilizados no processo de fritura em, onde 11 restaurantes e lanchonetes e os resultados encontrados para índice de acidez e ácidos aumentaram proporcionalmente ao número de horas de fritura. O estudo também identificou que 45,5% das amostras de óleos para descarte estavam fora dos padrões recomendados.

5.1.2. Índice de Peróxido

O índice de peróxido expressa a quantidade de meq de peróxido ou meq O_2 existente em 1kg de óleo ou gordura oriunda de reações de oxidação, que são degradativas e ocorrem quando o oxigênio atmosférico, ou o que está dissolvido no óleo, reage com os ácidos graxos insaturados presentes. Pela legislação brasileira, o índice de peróxido não pode ser superior a 10meq/kg para o óleo de soja refinado, valor utilizado como referência para essa pesquisa (BRASIL, 1999).

A análise de variância dos dados referentes aos valores do índice de peróxido nas amostras das UPRs 1, 2, 3 e 4, em função dos tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 em cada UPR), mostraram significância ($P \leq 0,05$). Para estimar o comportamento desse parâmetro com os dados obtidos fez-se a análise de regressão. Os resultados mostram que à proporção em que se ampliou o tempo de utilização do óleo ocorreu uma variação para o índice de peróxido das amostras analisadas nas UPRs 1, 2 e 4, para cada tratamento, originando curvas com diferentes características (Figura 3).

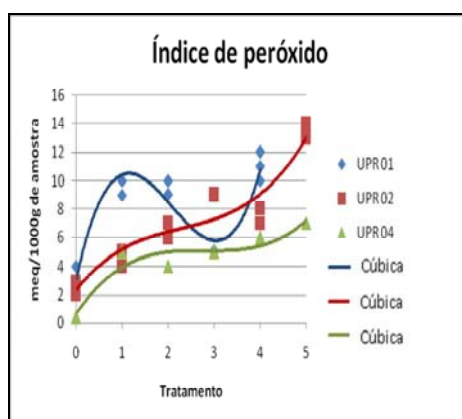


Figura 3: Valores obtidos para o índice de peróxido das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Observa-se que as amostras das UPRs 1, 2 e 4 referentes ao tratamento T0 apresentaram valores para o índice de peróxido compatível com o que preconiza a legislação (< 10 meq/kg de amostra). Para o tratamento T1, após 2 dias (10h, Tabela 4, APÊNDICE 2, p.77 de utilização intermitente do óleo para o processo de fritura, observa-se que as amostras coletadas nas UPRs 2 e 4

mantiveram seus valores (em torno de 0,4 – 0,5meq/kg) nos limites estabelecidos pela legislação, operando à temperatura de 180°C e 200°C, respectivamente. Para as amostras coletadas na UPR1, referentes ao mesmo tratamento, o valor obtido para o índice de peróxido foi em torno de 10meq/kg de amostra, valor limite estabelecido pela legislação para óleos virgens.

Para as amostras coletadas nas UPRs 2 e 4, tratamentos T2, T3, T4 e T5, verifica-se que o comportamento da curva foi ascendente e as amostras coletadas na UPR 2 para o tratamento T5 apresentaram valores acima do permitido pela legislação, para óleos virgens. A curva obtida pela análise de regressão com os dados das amostras da UPR 1 mostra uma tendência ascendente, descendente e novamente ascendente, com o último tratamento (T4) acima do permitido pela legislação, expressando um comportamento diferenciado com relação às outras duas UPR.

Como os resultados encontrados para as amostras da UPR 3 não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, ou seja, não apresentaram uma curva de regressão significativa, realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessa UPR (Tabela 5).

Tabela 5: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes ao índice de peróxido das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

TRATAMENTOS	UPR 03
T 0	4,01± 0,00 ^D
T 1	8,02± 0,00 ^B
T 2	6,02±0,01 ^C
T 3	10,36±0,57 ^A
T 4	10,03±0,01 ^A
T 5	10,37±0,58 ^A

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tuckey, no nível de 5% de probabilidade

Observa-se que as maiores médias foram obtidas pelos tratamentos T3, T4 e T5, que não diferiram entre si e que foram superiores às demais. No entanto, a média para o tratamento T1 foi superior à do T2, que por sua vez, foi superior a de T0. Isto significa que entre os tratamentos T0 e T1 houve um incremento nas reações de oxidação, entre o oxigênio atmosférico e os ácidos

graxos insaturados presentes, que diminuiu entre T1 e T2, provavelmente pela adição de óleo virgem e/ou pela expressiva quantidade de fritura de alimentos com gordura saturada, que diluiriam os compostos formados anteriormente. Para o tratamento T3, o teor do índice de peróxido volta a aumentar, não variando mais até completarem os 10 dias previstos para o experimento (T5), ficando no limite superior do valor estabelecido na legislação.

Alguns pesquisadores identificaram também que óleos de fritura apresentaram comportamento instável durante o processo de fritura para o parâmetro índice de peróxido e justificam que isso se deve possivelmente ao fato de que os peróxidos são substâncias que se decompõem rapidamente em produtos secundários de oxidação nas temperaturas usuais dos processos de fritura; contudo esse parâmetro pode ser um indicativo de descarte de óleo quando atinge valores acima de 15meq/kg (DEL RÉ; JORGE, 2007; JORGE; SOARES; LUNARDI; MALACRIDA, 2005).

Damy e Jorge (2003) identificaram que os valores para o índice de peróxido, em diferentes tempos de fritura com óleo de soja refinado, na temperatura de 170°C, apresentaram comportamento instável provavelmente em função da formação de outros compostos; no entanto, quando a temperatura foi de 180°C, os dados obtidos não diferiram estatisticamente entre si. Além disso, observaram ainda que os valores para esse parâmetro para o óleo de soja foram superiores aos recomendados pela legislação, 10meq/kg.

A perda rápida de substâncias antioxidantes naturalmente presentes, como os tocoferóis, nos óleos vegetais estimula a fase de iniciação das reações oxidativas por isso é importante manter os níveis dessas substâncias no processo de refino (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Damy e Jorge (2003) relatam que muitos outros trabalhos mostram uma relação proporcional entre o aumento da temperatura e a decomposição de peróxidos; no entanto, eles enfatizam que o método para determinação do índice de peróxido não distingue os ácidos graxos insaturados que sofreram decomposição nem fornece informações sobre a formação de compostos secundários. Além disso, esses autores argumentam que os hidroperóxidos formados, à temperatura de fritura, originam produtos secundários e que por

isso esse parâmetro pode não ser o mais adequado para avaliar o estado de decomposição do óleo.

A tendência que normalmente se verifica é a do aumento no valor do índice de peróxido nas primeiras vinte horas do processo de fritura, seguido de uma redução, sugerindo que a decomposição de hidroperóxidos ocorre numa velocidade maior que a da sua formação, originado inúmeros compostos secundários no meio. A extensão e o tipo de reações definem a perda de qualidade (Vergara *et al.*, 2006), conforme encontrado nessa pesquisa.

Moreira (2004) também identificou em sua pesquisa, para avaliar o grau de alteração de óleos e gorduras utilizados no processo de fritura em 11 restaurantes e lanchonetes, que o índice de peróxido aumentou gradativamente ao longo do processo para as amostras com poucas horas de fritura, seguindo o esperado comportamento de posterior redução para as amostras que foram utilizadas um número de horas maior.

O aumento do tempo de aquecimento corresponde a um incremento no nível de alteração, porém sua principal consequência está na composição quantitativa dos compostos de degradação. O tempo de permanência do produto na fritadeira para atingir o desenvolvimento das características sensoriais depende da temperatura utilizada, uma vez que temperatura e tempo de aquecimento são variáveis entre si. A influência da temperatura sobre a decomposição dos lipídios já foi demonstrada por muitos autores que constataram que a partir de aproximadamente 200°C o efeito é drástico, por isso recomenda-se para o uso de temperatura até 180°C no processo de fritura (ANS *et al.*, 1999).

Mesmo que o aumento da temperatura diminua a capacidade de absorção de oxigênio pela gordura, favorecerá a contínua entrada de ar no meio. Além disso, nestas condições, aumentam as reações térmicas nas camadas inferiores do equipamento onde é mais difícil o acesso do ar (CORSINI; JORGE, 2006).

Com relação à reposição de óleo virgem, verifica-se que na UPR 2 (TABELA 4, APÊNDICE B,) o aumento do valor do índice de peróxido (Figura 3) acompanhou o índice de acidez (Figura 2) para os tratamentos realizados. No entanto, o mesmo não se notou para a UPR 3; em ambos os casos, não

houve conformidade com os padrões legais para os índices de acidez e de peróxido.

A adição de óleo virgem dilui os compostos produzidos durante a fritura e repõe substâncias antioxidantes contribuindo assim para diminuir a degradação do óleo (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

5.1.3. Índice de iodo pelo método de Wijs

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura, expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% de iodo absorvido). De maneira geral é utilizado para controlar alguns processamentos e sua determinação se baseia no fato de que o iodo, e outros halogênios, podem ser adicionados a uma dupla ligação da cadeia insaturada de ácidos graxos. Para o óleo de soja refinado a legislação vigente tolera, no máximo, 120 – 143g I₂/100g, valor utilizado como parâmetro para esta pesquisa por não haver legislação específica para óleos usados no processo de fritura no Brasil (BRASIL, 1999).

A análise de variância dos dados referentes aos valores do índice de iodo nas amostras das UPRs 1, 2, 3 e 4, em função dos tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 em cada UPR, mostraram significância ($P \leq 0,05$). Para estimar o comportamento desse parâmetro com os dados obtidos fez-se a análise de regressão. Os resultados mostram que à proporção em que se ampliou o tempo de utilização do óleo ocorreu um aumento do percentual de iodo absorvido nas amostras analisadas na UPR 3 até o tratamento T4, seguido, imediatamente, de uma redução no valor desse parâmetro (Figura 4).

Isto pode significar que houve a fritura de uma maior variedade e/ou quantidade de alimentos ricos em ácidos graxos insaturados até o tratamento T4 e, paralelamente, se fez a reposição de óleo virgem nos tratamentos T2 e T3. Pelos dados apresentados na Tabela 4, Apêndice B, observa-se que a fritura de carne de aves – frango – foi o único produto de origem animal elaborado, que, por sua vez, tem maior quantidade de ácidos graxos saturados. Tais valores estão abaixo do limite inferior da legislação brasileira para óleos refinados de soja (BRASIL, 1999).

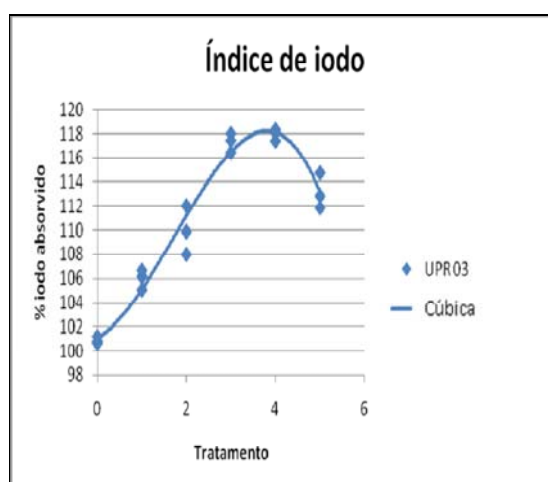


Figura 4: Valores obtidos para o índice de iodo das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 3 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Como os resultados encontrados para as amostras das UPRs 1, 2 e 4 não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, ou seja, não apresentaram uma curva de regressão significativa, realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessa UPR (Tabela 6).

Tabela 6: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes ao índice de iodo das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2 3 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

TRATAMENTO	UPR 01	UPR 02	UPR 04
T 0	99,32± 0,68 ^D	108,94±0,74 ^C	94,36±2,17 ^C
T 1	108,27± 0,04 ^B	104,93±0,58 ^D	103,93±1,79 ^B
T 2	104,77±0,59 ^C	100,63± 0,50 ^E	97,00± 2,12 ^C
T 3	119,52±0,50 ^A	125,01±1,47 ^A	107,11±2,10 ^B
T 4	108,66±0,57 ^B	113,43±0,58 ^B	107,99±1,11 ^B
T 5	-	124,29±0,58 ^A	113,45±0,81 ^A

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade.

Verifica-se que na UPR 1 a maior média encontrada foi a do tratamento T3, seguida pelas médias dos tratamentos T4 e T1, que não diferiram entre si; o menor valor foi obtido para o tratamento T0. Para a UPR 2 as maiores médias para o índice de iodo foram apresentadas pelos tratamentos T3 e T5,

que não diferiram entre si. Os demais tratamentos diferiram entre si apresentando médias decrescentes do T4 para o T1 e finalmente para o T2. Com relação à UPR 4, observa-se que o tratamento T5 foi o que apresentou a maior média, seguido dos T4, T3 e T1, que não diferiram entre si e foram superiores aos tratamentos T2 e T0, que por sua vez não diferiram entre si.

A oscilação do índice de iodo nas UPRs 1, 2 e 4 pode ser devido à heterogeneidade das amostras, resultado de uma fritura com alimentos de origem muito diversificada e também pela reposição de óleo virgem.

Para Jorge *et al.*, (2005), a referência para o índice de iodo é a de uma redução de 16g I₂/100g em relação ao índice de iodo do óleo fresco estabelecido na legislação (BRASIL, 1999). Considerando-se tal valor, observa-se que os dados obtidos nas análises realizadas estão de acordo com a legislação que prevê para o óleo de soja virgem valores de índice de iodo entre 120 - 143g I₂/100g.

Para a variável índice de acidez das amostras coletadas nas UPRs 1, 2, 3 e 4, a evolução da curva seguiu uma tendência de crescimento positivo e o modelo de equação que melhor se ajustou foi o de regressão cúbica. Para o índice de peróxido, também o modelo de equação que melhor se ajustou foi o de regressão cúbica; exceto para as amostras coletadas na UPR 3 para a qual se aplicou o teste de Tuckey. Para o índice de iodo, apenas para os dados obtidos para as amostras da UPR 3 aplicou-se o modelo de equação de regressão cúbica.

Isto confirma que, apesar desses parâmetros serem utilizados para avaliar as características de qualidade dos óleos, ainda não há consenso entre os indicadores a serem adotados para monitorar o descarte de óleos utilizados em processos de fritura. Enquanto o índice de iodo estabelece uma maior relação com a composição química, o índice de peróxido é aplicável em estágios iniciais da oxidação. Mesmo não sendo considerado como o melhor indicador, o índice de acidez é o parâmetro químico mais utilizado para monitorar o descarte do óleo de fritura (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Os dados obtidos estão de acordo com as observações de muitos pesquisadores sobre o uso de parâmetros físico-químicos como indicadores de qualidade em óleos de fritura. Contudo, a literatura recomenda uma combinação de pelo menos três provas simples para se estabelecer o ponto de

descarte dos óleos de fritura: índice de acidez >1%, índice de peróxido >15meq/kg e redução de 16g I₂/100g em relação ao índice de iodo do óleo fresco estabelecido na legislação. Isoladamente, os métodos para índice de acidez e índice de peróxidos são mais apropriados à fase inicial do processo de oxidação (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Observa-se ainda que a reposição de óleo praticada na UPR 4 possivelmente colaborou para o menor valor observado para o índice de acidez entre os tratamentos nas UPRs pesquisadas. Para Cella *et al.*, (2002), Sanibal e Mancini Filho (2002) há dois fatores benéficos quanto à manutenção da qualidade dos óleos durante o processo de fritura. O primeiro é o vapor formado pela umidade do alimento que arrasta subprodutos das reações de oxidação e o segundo é a reposição do óleo que dilui a quantidade de produtos formados durante as reações de oxidação.

5.2. Monitor de óleos e gorduras

Os produtos resultantes das reações hidrolíticas, oxidativas e de decomposição dos óleos usados nos processos de fritura afetam não apenas a qualidade sensorial, mas ainda a qualidade nutricional do alimento frito, podendo comprometer a saúde do consumidor uma vez que parte dessas substâncias poderá apresentar efeitos tóxicos e antinutricionais ao organismo humano (MALACRIDA; JORGE, 2006; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Além disso, do ponto de vista econômico, o ponto de descarte dos óleos de fritura tem sua relevância porque implica em maior custo quando o rejeito ocorre muito cedo e implica ainda na qualidade do produto quando descartado tardiamente (MALACRIDA; JORGE, 2006).

Considerando que os testes mais apropriados – compostos polares totais, constante dielétrica, dentre outros – são de mais difícil execução e mais caros, as indústrias desenvolveram alguns *kits* de testes rápidos com o objetivo de fornecer resultados imediatos para o monitoramento da qualidade e do ponto de descarte de óleos de fritura. A fundamentação desses testes está nas mudanças químicas que ocorrem e que estão relacionadas à quantidade de compostos polares e, de maneira geral, as reações são colorimétricas e em

função da cor obtida se tem a indicação de pontos que variam entre o “óleo bom e o óleo de descarte”.

Para essa pesquisa, se utilizou o Monitor de Óleos Gorduras 3M™ que visa determinar o grau de degradação da gordura, usando como parâmetro a concentração de ácidos graxos: cada faixa azul muda para a cor amarela quando exposta a uma concentração específica de ácidos graxos livres que expressa o grau de hidrólise da molécula de triglicerídeo.

Para as amostras coletadas nas UPRs pesquisadas, e relacionadas aos tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, os resultados das análises qualitativas sugerem o descarte do óleo a partir do tratamento T4 (16h, Tabela 4, APÊNDICE 2) por terem apresentado duas (2) faixas amarelas e esse dado indica o ponto de descarte se a qualidade (cor/sabor/textura) dos alimentos fritos (frango, peixe, batata) não for aceitável.

Tabela 7: Dados das análises qualitativas para os *kits* Monitor de Gordura referentes às amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2, 3 e 4, tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	Nº quadrados amarelos			
	UPR 01	UPR 02	UPR 03	UPR 04
T 1	01	00	01	00
T 2	01	01	01	01
T 3	01	01	01	01
T 4	02	02	02	02
T 5	-	02	02	02

Comparando-se os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos – índice de acidez e índice de peróxido – de óleos refinados virgens, tomados como referência para essa pesquisa, com aqueles obtidos com o Monitor de Gorduras, verifica-se que não há compatibilidade entre os mesmos e em consequência é incerto afirmar qual o teste mais adequado para determinar o ponto de descarte. Pelos parâmetros físico-químicos, somente as amostras de óleo da UPR 4, referentes aos tratamentos estabelecidos, estariam de acordo com a legislação.

Alguns trabalhos mostram uma correlação positiva entre os métodos laboratoriais e os testes rápidos, no entanto Sanibal e Mancini Filho (2002) relatam que os testes rápidos – *Oxifritest*, *Fritest* e *Oil test* – podem ser um indicador de ponto de descarte uma vez que obtiveram uma correlação positiva entre os dados obtidos por essa via e aqueles obtidos pelos parâmetros físico-químicos.

5.3. Modificação da composição em ácidos graxos da fração lipídica de óleos submetidos a processos de fritura

O grau de insaturação do óleo usado nos processos de fritura é considerado um dos fatores mais importantes na definição dos parâmetros de qualidade devido a distinta reatividade dos ácidos graxos insaturados (CORSINI *et al*, 2008; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002). A RDC n.º 482 (1999) aprovou o regulamento técnico para identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais; para o óleo de soja a composição em ácidos graxos deve estar de acordo com os dados apresentados na tabela 8. Todas as amostras analisadas atendem aos requisitos legais para a composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado virgem, exceto para os ácidos behênico (UPR 03), eicosenóico (UPR 01 e 02) e linolênico (UPRs 1, 2, 3 e 4).

Tabela 8: Composição de ácidos graxos para óleo de soja refinado (BRASIL, 1999)

Ácido graxo	Nomenclatura	g/100g
C< 14	-	< 0,1
C 14:0	Mirístico	< 0,5
C 16:0	Palmitico	7,0 - 14,0
C 16:1	Palmitoléico	< 0,5
C 18:0	Esteárico	1,4 - 5,5
C 18:1	Oléico	19,0 - 30,0
C 18:2	Linoléico	44,0 - 62,0
C 18:3	Linolênico	4,0 - 11,0
C 20:0	Araquídico	< 1,0
C 20:1	Eicosenóico	< 1,0
C 22:0	Behênico	< 0,5

A análise de variância dos dados referentes à composição dos ácidos graxos utilizados nos processos de fritura nas UPRs 1, 2, 3 e 4, em função dos

tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 em cada UPR, mostraram significância ($P \leq 0,05$).

Para estimar o comportamento das alterações na composição dos ácidos graxos fez-se a análise de regressão para cada ácido graxo, em cada UPR e para os respectivos tratamentos. Com relação aos ácidos graxos saturados – mirístico (14:0), palmítico (16:0), esteárico (18:0), araquídico (20:0), behênico (22:0) e lignocérico (24:0) – verifica-se pelas curvas obtidas que as amostras de óleo de soja se comportaram diferentemente entre as UPRs para os respectivos tratamentos (Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10).

Com relação à concentração de ácido mirístico, para a UPR 2, observa-se uma ascendência na curva logo após o tratamento T2; para a UPR 4 a ascendência da curva se expressa após o tratamento T0 e para a UPR3 observa-se um aclave seguido de um pequeno declive após o tratamento T3.

Como os resultados encontrados para as amostras da UPR 1 não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, ou seja, não apresentaram uma curva de regressão significativa, realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessa UPR (Tabela 9).

Tabela 9: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido mirístico das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 1 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 1
T0	0 ± 0^C
T1	0 ± 0^C
T2	0 ± 0^C
T3	$0,02 \pm 0^B$
T4	$0,05 \pm 0^A$
T5	-

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade.

Verifica-se que na UPR 1 a média encontrada para o tratamento T4 foi superior a T3. Os demais tratamentos não apresentaram resultados detectáveis por esse método para a fração do ácido mirístico.

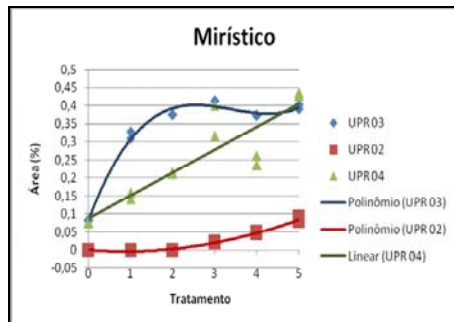


Figura 5: Percentual de ácido mirístico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007

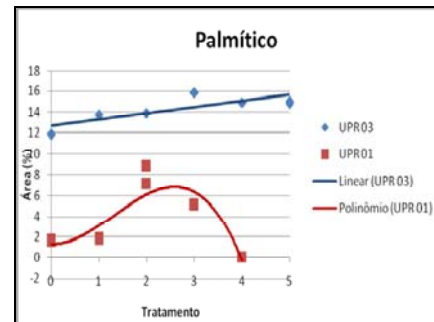


Figura 6: Percentual de ácido palmítico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1 e 3 para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

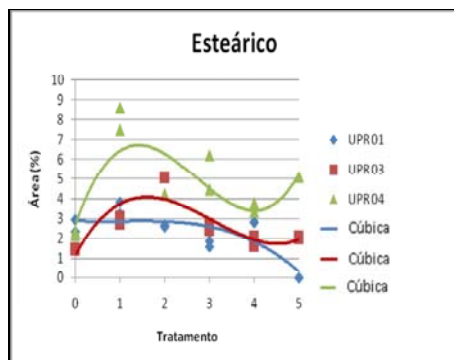


Figura 7: Percentual de ácido esteárico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007

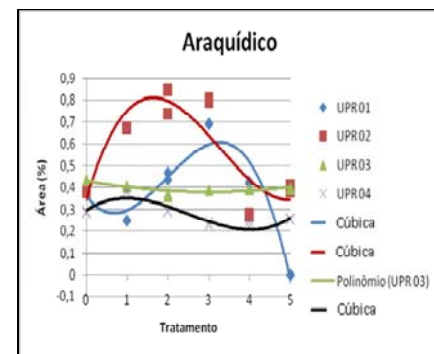


Figura 8: Percentual de ácido araquídico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007

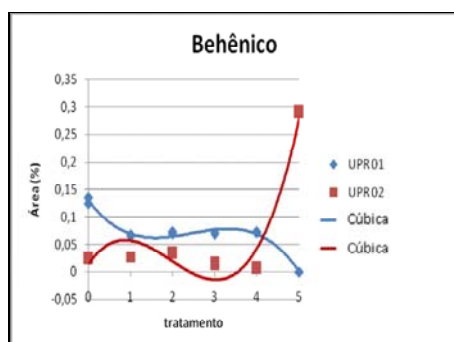


Figura 9: Percentual de ácido behênico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1 e 2, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007

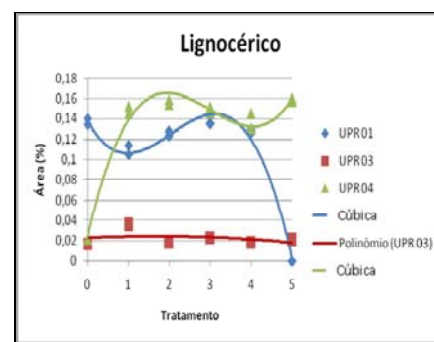


Figura 10: Percentual de ácido lignocérico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 de novembro de 2006 a agosto de 2007

Para o ácido palmítico, verifica-se que na UPR 1 as amostras analisadas tenderam a apresentar aumento na sua concentração (2 % a 6%) seguido de uma redução após o tratamento T2 e atingindo valores praticamente iguais a zero no tratamento T4 (Figura 6). Para a UPR 3, a tendência da curva é ascendente, significando um aumento de cerca 12% a 16%.

Os resultados obtidos para as amostras das UPRs 2 e 4 não apresentaram uma curva de regressão significativa e por isso realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessas UPRs (Tabela 10).

Tabela 10: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido palmítico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 2	UPR 4
T0	6,26 ± 0,29 ^B	11,47 ± 0,51 ^C
T1	4,85 ± 0,14 ^B	11,56 ± 1,21 ^C
T2	6,20 ± 0,08 ^B	14,36 ± 0,35 ^{ABC}
T3	6,02 ± 0,87 ^B	18,13 ± 2,33 ^A
T4	6,24 ± 0,54 ^B	12,97 ± 0,23 ^{BC}
T5	9,74 ± 1,21 ^A	15,72 ± 0,11 ^{AB}

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade.

Observa-se que para a UPR 2 a média das amostras referentes ao tratamento T5 foi maior que as demais, que por sua vez não diferiram entre si. Em relação aos dados obtidos para a UPR 4 é possível identificar que as médias para os tratamentos T3, T5 e T2 não diferiram entre si; que a média obtida para o tratamento T3 foi superior a dos tratamentos T4, T1 e T0, que não apresentaram diferença entre si. Também os valores encontrados para T5, T2 e T4 não diferiram entre si, entretanto T5 foi superior aos tratamentos T0 e T1, assim como T2, T4, T1 e T0 não apresentaram diferença entre si.

Sobre o comportamento da curva para o ácido esteárico, verifica-se na figura 7 que o teor de ácido esteárico nas amostras analisadas da UPR 1 manteve-se constante até o tratamento T2 e ao final do período de experimentação (T5) a concentração desse ácido tendeu a zero. Nas UPR 3 e

4, observa-se um aumento na concentração de ácido esteárico, que, antes da coleta das amostras para o tratamento T2, tendeu a decrescer; no tratamento T4 nota-se um discreto aumento na sua concentração na UPR 3 e um aumento nas amostras da UPR 4.

Os resultados obtidos para as amostras da UPR 2 não apresentaram uma curva de regressão significativa e por isso realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessa UPR (Tabela 11).

Tabela 11: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido esteárico das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 2 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 2
T0	$4,04 \pm 0,01^B$
T1	$1,51 \pm 0,07^D$
T2	$1,78 \pm 0,05^{CD}$
T3	$2,07 \pm 0,06^C$
T4	$2,22 \pm 0,22^C$
T5	$7,55 \pm 0,48^A$

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade.

Constata-se pela tabela 11 que a média maior foi obtida para o tratamento T5, seguida do tratamento T0. Para os tratamentos T2, T3 e T4 os valores não diferiram entre si, bem como também não diferiram os de T1 e T2; T3 e T4 foram diferentes de T1.

Para os ácidos araquídico, behênico e lignocérico, apesar das curvas serem diferentes (Figuras 8, 9 e 10), a tendência observada é a de aumento seguido de declínio na concentração dos respectivos ácidos nas amostras analisadas nas UPRs 1, 2, 3 e 4, para os tratamentos realizados, apesar de um incremento observado para a fração de ácido behênico nas amostras da UPR 2.

Para os ácidos behênico e lignocérico aplicou-se o teste de Tuckey ((P=0,05) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessas UPRs (Tabelas 12 e 13).

Tabela 12: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido behênico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 3 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

TRATAMENTOS	UPR 3	UPR 4
T0	0,51±0,01 ^A	0,50±0,01 ^C
T1	0,48±0 ^B	0,90±,05 ^A
T2	0,46±0 ^B	0,47±0 ^{CD}
T3	0,41±0 ^C	0,64±0 ^B
T4	0,42±0 ^C	0,39±0,03 ^D
T5	0,43±0,01 ^C	0,42±0 ^E

Tabela 13: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido lignocérico das amostras de óleo de fritura obtidas na UPR2 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

TRATAMENTOS	UPR 2
T0	0,03± 0 ^C
T1	0,02± 0 ^D
T2	0,06± 0 ^A
T3	0,02± 0 ^D
T4	0,04± 0 ^B
T5	0,02± 0 ^D

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade

Com relação ao ácido behênico, para a UPR 3 a maior média observada foi para o tratamento T0, seguida pelas médias dos tratamentos T1 e T2, que não diferiram entre si e, posteriormente, pelos tratamentos T3, T4 e T5 que foram estatisticamente iguais. Na UPR 4, a maior média para o tratamento T1, seguida pelo T3 e, posteriormente, pelos tratamentos T0 e T2 – que não diferiram entre si. A menor média observada foi para as amostras obtidas no tratamento T4 que, entretanto, não diferiram do T2. Para o ácido lignocérico, a maior média foi para o tratamento T2, seguida pelo tratamento T4, que diferiram entre si. As médias obtidas para os tratamentos T1, T3 e T5 são estatisticamente iguais e diferem entre si para os tratamentos T0 e T4.

De maneira geral, o que se pode considerar para a fração de ácidos graxos saturados é que pelo fato de estarem presentes em pequenas concentrações ou são imediatamente degradados, justificando assim o declínio das curvas, ou a sua elevação, quando absorvem ácidos graxos saturados provenientes do processo de fritura de alimentos de origem animal ou ainda a têm sua composição aumentada pela reposição de óleo virgem, explicando de tal forma o comportamento das curvas. A adição de óleo virgem ao usado, tende a diluir a concentração de ácidos graxos saturados presentes no óleo,

pelo fato do primeiro conter mais de 50% de ácidos graxos insaturados em sua composição original.

Damy (2001), ao avaliar os níveis de alteração do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura, observou um pequeno aumento percentual na fração de ácidos graxos saturados. Outros autores também relataram o aumento do grau de saturação de óleos associado ao aumento do tempo de fritura (CORSINI *et al.*, 2008). Lopes *et al.*, (2004), também identificaram aumento na concentração de ácidos graxos saturados em amostras de óleo de soja utilizadas em processos de fritura.

Damy e Jorge (2003) relatam que durante o processo de fritura o óleo interage com o ar, a água e componentes alimentares, gerando reações de oxidação e de degradação dos ácidos graxos. Makinson *et al.*, (1997), demonstraram que alimentos com alto conteúdo de água e baixo teor de gordura estimulam a absorção de óleo, enquanto alimentos de elevado conteúdo inicial de gordura não absorvem muito óleo durante a fritura; por outro lado, a gordura do alimento é transferida para o óleo do banho.

Del Ré e Jorge (2007), avaliando o comportamento do óleo de girassol, soja e milho em processos de fritura, referem que os óleos diferem significativamente, quanto à sua composição, ao longo do processo de fritura.

Para os autores a qualidade dos óleos é atribuída à formação de compostos de degradação que é influenciada pela qualidade da matéria-prima. Na fritura de *snacks* (produtos cárneos) os ácidos graxos saturados são absorvidos pelo óleo, podendo assim contribuir para uma maior resistência às reações termoxidativas. Cella *et al.*, (2002), também identificaram que a reposição de óleo virgem durante o processo de fritura sob temperaturas entre 170°C e 180°C manteve a qualidade do óleo de fritura.

Sobre o comportamento dos ácidos graxos monoinsaturados – palmitoléico (16:1), oléico (18:1), eicosenóico (20:1) – verifica-se pelas curvas obtidas que as amostras de óleo de soja apresentaram comportamentos distintos entre as UPRs para os respectivos tratamentos (Figuras 11, 12 e 13).

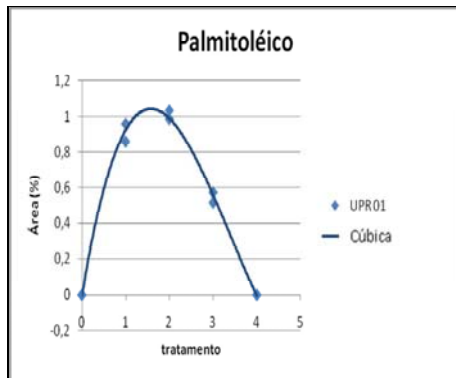


Figura 11: Percentual de ácido palmitoléico nas amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 1, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007

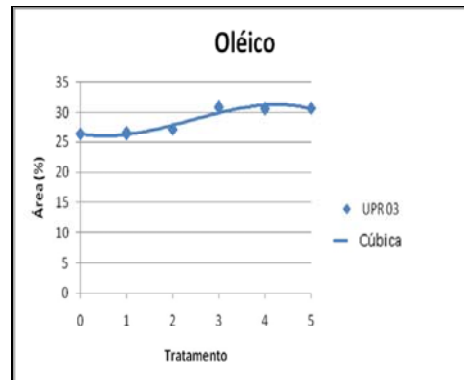


Figura 12: Percentual de ácido oléico nas amostras de óleo de fritura obtidas na UPR 3, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007

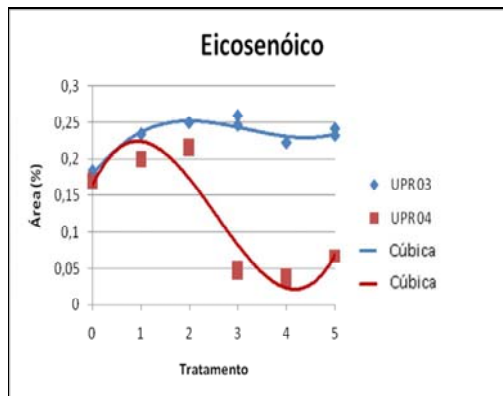


Figura 13: Percentual de ácido eicosenóico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5 coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007

Com relação à concentração do ácido palmitoléico, para a UPR 1, verifica-se um aumento e o início de declínio de seu teor um pouco antes da coletas das amostras referentes ao tratamento T2 praticamente atingindo valor igual a zero no tratamento T4. Como os resultados encontrados para as amostras das UPRs 2, 3 e 4 não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, ou seja, não apresentaram uma curva de regressão significativa, realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessas UPRs (Tabela 14).

Tabela 14: Valores obtidos para o teste de Tukey ($P=0,05$) referentes à concentração de ácido palmitoléico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 2, 3 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 2	UPR 3	UPR 4
T0	0,09±0,01 ^{CD}	0,09±0 ^F	0,09±0 ^D
T1	0,07±0 ^D	0,47±0,01 ^E	0,25±0,04 ^C
T2	0,10±0 ^C	0,53±0,01 ^D	0,25±0 ^{BC}
T3	0,16±0,01 ^B	1,61±0,02 ^A	0,57±0,08 ^A
T4	0,17±0,01 ^B	1,31±0 ^B	0,37±0 ^B
T5	0,36±0,01 ^A	1,17±0,01 ^C	0,67±0 ^A

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade

Os dados obtidos para as amostras dos tratamentos estabelecidos permitem considerar que de maneira geral houve um acréscimo na concentração do ácido palmitoléico apesar desse aumento não ter tido a mesma tendência e nem ter sido proporcional em todas as UPRs.

Por outro lado, verifica-se um aumento discreto na concentração do ácido oléico a partir do tratamento T1 na UPR 3 (Figura 12), enquanto nas outras unidades, pelo teste de Tukey ($P=0,05$), realizado para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessas UPRs (Tabela 15), nota-se que nas UPRs 2 e 4 houve um aumento significativo no teor de ácido oléico entre as amostras obtidas nos tratamentos T0 e T5 e T0 e T4, respectivamente. Na UPR 1 é possível considerar que as moléculas de ácido oléico sofreram aumento significativo apenas do T1 para T2, ficando iguais estatisticamente nos tratamentos seguintes, mostrando uma discreta elevação no teor deste ácido, se comparadas às mudanças ocorridas nas UPRs 2 e 4.

Tabela 15: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido oléico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 1	UPR 2	UPR 4
T0	25,25±0,78 ^B	24,63±0,07 ^E	24,99± 0,07 ^B
T1	25,75±0,42 ^B	25,99±0,01 ^{ED}	24,44±0,53 ^B
T2	33,21± 0,36 ^A	26,78± 0 ^D	25,76± 0,14 ^B
T3	31,20± 0,04 ^A	30,72± 0,59 ^C	26,38± 1,29 ^B
T4	33,01± 0,48 ^A	34,54± 0,21 ^B	38,54± 4,99 ^A
T5	-	40,94± 0,87 ^A	29,08± 0,87 ^A

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade.

Para o ácido eicosenóico, as curvas apresentadas na figura 13 mostram comportamentos distintos entre os teores desse ácido nas UPRs 3 e 4 a partir do tratamento T1, enquanto na UPR 3 ocorre um discreto aumento, na UPR 4, ocorre um declínio, tendendo a zero. Por outro lado, pelo teste de Tuckey (P=0,05), observa-se que na UPR 2 as médias obtidas para os tratamentos T0 e T5 foram significativamente diferentes, mostrando uma importante redução no teor desse ácido nas amostras analisadas (Tabela 16). Entretanto, os dados obtidos para as amostras da UPR1 não mostram a mesma tendência de variação, não havendo variação significativa, ou seja, o referido ácido não variou o seu teor com o tempo de fritura.

Assim como os outros ácidos graxos, os monoinsaturados recebem influência dos fatores que envolvem o processo de fritura. Isso explica o seu diferenciado comportamento em cada UPR. O tipo e a respectiva quantidade de alimentos fritos com teor de ácidos graxos monoinsaturados e a possível adição de óleo novo podem determinar a elevação dos teores dos tais ácidos.

Tabela 16: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido eicosenóico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1 e 2 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 1	UPR 2
T0	6,89± 0,40 ^A	6,86± 0,02 ^A
T1	6,79± 0,26 ^{AB}	7,04± 0,04 ^A
T2	5,89± 0,28 ^B	6,60± 0,03 ^B
T3	6,06± 0,01 ^{AB}	5,62± 0 ^C
T4	6,06± 0,04 ^{AB}	5,19± 0,06 ^D
T5	-	3,31± 0,06 ^E

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade.

Com relação ao comportamento dos ácidos graxos polinsaturados no processo de fritura conduzido nesse trabalho, verifica-se pelas figuras 14 e 15, alterações importantes nos teores dos ácidos linoléico e linolênico. Para o ácido linoléico, na UPR 3, e para os tratamentos estabelecidos, a redução foi de aproximadamente 10% na concentração de ácido linoléico.

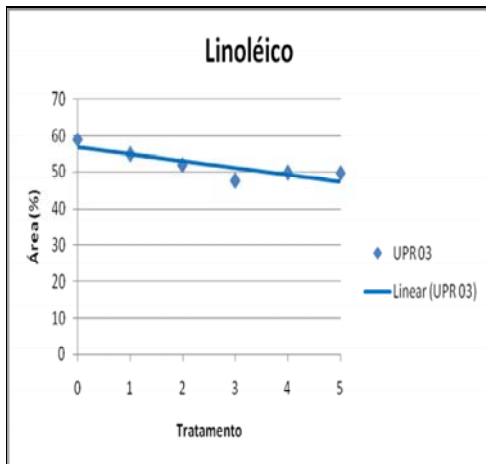


Figura 14: Percentual de ácido linoléico nas amostras de óleo de fritura obtida na UPR 3, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007

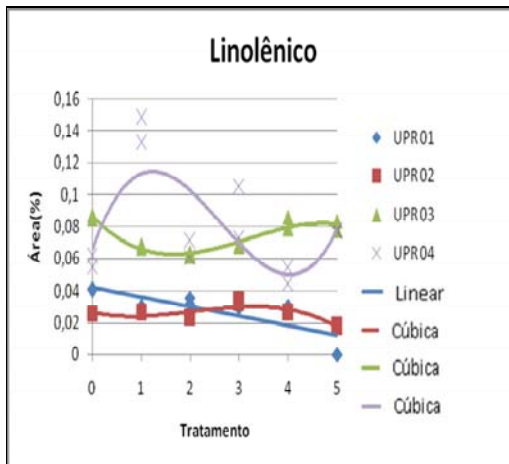


Figura 15: Percentual de ácido linolênico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2, 3 e 4, para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007

Entre os tratamentos T0 e T5 nas UPRs 1, 2 e 4, pelo teste de Tuckey ($P=0,05$), os valores encontrados para a fração desse ácido diferiram estatisticamente; as médias obtidas foram de $62,90 \pm 0,64$ para $57,38 \pm 0,54$; $57,63 \pm 0,19$ para $37,24 \pm 0,75$ e $60,04 \pm 0,32$ para $47,95 \pm 0,04$, respectivamente (Tabela 17). Para o ácido linolênico, nas UPRs 1, 2, 3 e 4 observa-se que alterações ocorridas apresentaram comportamentos diferentes tendendo a uma redução no teor desse ácido nas amostras analisadas.

Os ácidos graxos polinsaturados são bem mais suscetíveis às reações de oxidação que os saturados e geralmente o percentual de ácido linoléico diminui com o aumento do tempo de fritura. A literatura destaca que tais perdas se devem especialmente a reações de oxidação e polimerização e, em consequência, é possível identificar um aumento proporcional na fração de ácidos graxos saturados (CORSINI *et al.*, 2008; DEL RÉ; JORGE, 2007; SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

Tabela 17: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido linoléico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 1	UPR 2	UPR 4
T0	62,90±0,64 ^A	57,63±0,19 ^B	60,04±0,32 ^A
T1	60,68±0,55 ^B	59,75±0,02 ^A	53,68±0,26 ^{AB}
T2	48,56±0,51 ^E	56,71±0,08 ^B	53,97±0,17 ^{AB}
T3	54,36±0,16 ^D	54,49±0,33 ^C	48,01± 5,0 ^B
T4	57,38±0,54 ^C	51,20±0,51 ^D	43,42± 4,37 ^B
T5	-	37,24±0,75 ^E	47,95± 0,04 ^B

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Sanibal e Mancini Filho (2002) descrevem os resultados de uma pesquisa mostrando que as mudanças no perfil de ácidos graxos foram basicamente entre os ácidos graxos insaturados. Para o ácido oléico, os pesquisadores encontraram uma perda aproximada de 21% após 70h de fritura; para o ácido linoléico, a perda foi de 52% depois de 70h e para o ácido linolênico o valor encontrado foi de 72% a menos. As medidas de insaturação foram acompanhadas pelo índice de iodo, que durante o processo de fritura sofreu uma progressiva redução, confirmando a perda de ácidos graxos insaturados, por processos de oxidação, hidrólise e ainda polimerização. Os dados obtidos nessa pesquisa concordam com a tendência de comportamento das amostras analisadas de óleos de fritura encontrada pelos referidos pesquisadores.

Com relação à formação de isômeros *trans*, verifica-se pelas curvas obtidas para o ácido linolelaídico (18:2t) que as amostras de óleo de soja apresentaram comportamentos distintos nas UPRs 1, 2 e 3 para os respectivos tratamentos (Figura 16).

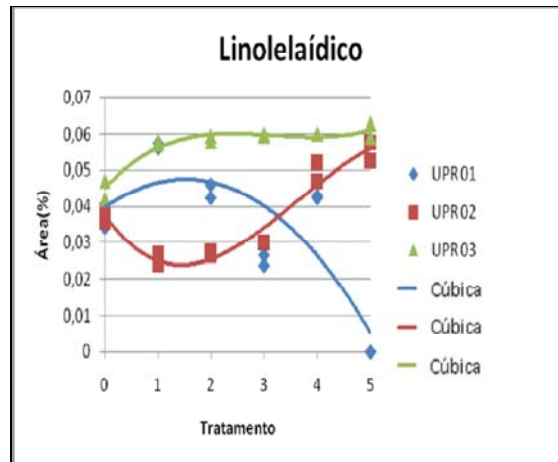


Figura 16: Percentual de ácido linolelaídico nas amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2 e 3 para os tratamentos T0, T1, T2, T3, T4 e T5, coletadas entre novembro de 2006 a agosto de 2007

Para as amostras coletadas na UPR 1 verifica-se um discreto aumento no teor do ácido graxo *trans* do T0 para T1, seguido de constante declínio, tendendo a zero até o último tratamento T4, distanciando-se até mesmo do valor encontrado para o T0, que se refere ao óleo virgem. Isso se deve provavelmente pela elevada produção de alimentos fritos, aumentando a quantidade de óleo na fritadeira, mudando por completo as características iniciais deste óleo, com conseqüente diluição do ácido graxo *trans*. Para as UPRs 3 e 2 observa-se um aumento em torno de 0,01% e de 0,03%. Como os resultados encontrados para as amostras da UPR 4 não apresentaram uma tendência de resposta em função do tempo de uso, ou seja, não apresentaram uma curva de regressão significativa, realizou-se o teste de Tukey ($P=0,05$) para comparar as médias apresentadas em cada tratamento nessa UPR (Tabela 18). Observa-se que para a UPR 4 o ácido linolelaídico não variou significativamente com o tempo de fritura.

Tabela 18: Valores obtidos para o teste de Tukey (P=0,05) referentes à concentração de ácido linolelaídico das amostras de óleo de fritura obtidas nas UPRs 1, 2 e 4 no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Tratamentos	UPR 4
T0	0,05± 0 ^B
T1	0,10± 0 ^A
T2	0,05± 0 ^B
T3	0,07± 0,02 ^B
T4	0,05± 0,01 ^B
T5	0,06± 0 ^B

Médias seguidas pela mesma letra na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey, no nível de 5% de probabilidade

Sanibal e Mancini Filho (2004) ao avaliarem as alterações dos ácidos graxos e a formação de isômeros *trans* durante o aquecimento do óleo de soja em processo de fritura por um tempo equivalente a 100h, com reposição de óleo virgem, verificaram que após 10h de fritura o óleo de soja formou 2,1% de isômeros mono *trans* e ao final de 50h esse valor passou para 14,3% contra uma redução de 45,58% de ácidos graxos polinsaturados e um aumento de 52,62% de ácidos graxos saturados, decorrente da diminuição proporcional dos ácidos graxos polinsaturados.

Trabalho conduzido por Sebedio (1996), *apud* Sanibal e Mancini Filho (2002), mostra que, no seu experimento, os óleos de soja utilizados no processo de fritura já continham isômeros mono *trans* oriundos do processo de refino. Os isômeros dos ácidos linoléico e linolênico somente tiveram seus teores aumentados a partir da 10.^a operação, entre 30 operações de fritura à temperatura de 220°C; à temperatura de 180°C e de 200°C não foi identificada nenhuma diferença quanto ao teor de ácidos graxos *trans*. Por outro lado, Sanibal e Mancini Filho (2002) relatam que outros autores examinaram a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados *trans* em gorduras de fritura utilizadas em redes de *fast food* e encontraram elevadas quantidades de ácidos graxos *trans* linoléico e linolênico C18:1, 21,9% ± 2,9% e 16,6 ± 0,4%, respectivamente.

Em seu artigo de revisão, Sanibal e Mancini Filho (2002) alertam para o fato de que a reposição lipídica contribui para a melhoria da qualidade dos

alimentos fritos, devido a menor quantidade de ácidos graxos *trans*. Cita ainda que alguns fatores, como a adição de óleo virgem, diluem a concentração dos compostos produzidos durante a fritura e aumentam a quantidade de substâncias antioxidantes que ajudam a manter a composição dos óleos.

É possível considerar que as duplas ligações existentes nas frações de ácidos graxos mono e polinsaturados permitem alterações químicas relevantes que explicam o comportamento das curvas obtidas na análise de regressão da composição dos ácidos graxos da fração lipídica dos óleos submetidos ao processo de fritura.

A identificação dos compostos alterados e formados durante o processo de fritura de alimentos, bem como dos óleos mais adequados ao processo, é muito importante sob o aspecto econômico e sob o aspecto nutricional. Corsini *et al.*, (2008), relatam que o tipo de ácido graxo oferecido na dieta pode influenciar no aumento de gordura no tecido adiposo, ganho de peso corporal e, conseqüentemente, no desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis. Em geral, os ácidos graxos saturados tendem a elevar o colesterol sanguíneo em todas as frações de lipoproteínas, enquanto o consumo de alimentos fontes de ácidos graxos polinsaturados, principalmente os ácidos linoléico e linolênico, está associado a uma redução do risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares, aterosclerose.

Recentemente os ácidos graxos *trans* foram incluídos entre os fatores de riscos dietéticos e seu principal efeito seria a ação hipercolesterolêmica, elevando o teor de colesterol total e o de lipoproteínas de baixa densidade (LDL), reduzindo as lipoproteínas de alta densidade (HDL) e resultando num aumento significativo entre LDL/HDL.

Sobre a relação entre a natureza química dos compostos formados no processo de fritura e seu impacto na saúde, pesquisas com animais de laboratório alimentados com óleos exaustivamente utilizados em fritura mostram alterações metabólicas que resultam na perda de peso, supressão de crescimento, diminuição do tamanho do fígado e dos rins, má absorção da gordura, diminuição da taxa de dessaturação dos ácidos linoléico e α -linolênico, aumento do teor de colesterol no fígado e fertilidade reduzida. Além disso, é importante considerar que a redução dos teores dos ácidos linoléico e

α -linolênico pode representar perdas nutricionais, por se tratarem de ácidos graxos essenciais.

Ainda no seu artigo de revisão Sanibal e Mancini Filho (2002) consideram que os ácidos graxos *trans* formados no processo de fritura por imersão afetam a disponibilidade de ácidos graxos essenciais. No entanto, se observa que os efeitos negativos dos ácidos graxos essenciais não ocorrem quando o ácido linoléico é ingerido em quantidades suficientes juntamente aos isômeros *trans*, ou seja, quando se mantém uma dieta com fonte de ácidos graxos essenciais. Dietas com 2% de ácido linoléico e 20% de isômeros *trans* não apresentam efeitos adversos nas sínteses de prostaglandinas, na funcionalidade das membranas, na agregação das plaquetas e na oxidação dos ácidos graxos, indicando assim que 2% de ácido linoléico e o consumo de 8g/dia de ácidos graxos *trans* é uma relação segura.

6. CONCLUSÕES

Os objetivos específicos do presente trabalho foram avaliar as características físico-químicas de amostras de óleo de soja submetidas a processos de fritura, o efeito do estresse térmico sobre a composição em ácidos graxos da fração lipídica e a identificação da formação de ácidos graxos *trans* nas mesmas amostras após o processamento térmico. Os resultados obtidos permitem concluir que os objetivos propostos para o trabalho foram alcançados.

Verificou-se que os tratamentos estabelecidos no experimento influenciaram significativamente os parâmetros físico-químicos das amostras de óleo de soja coletadas nas UPRs pesquisadas e que a reposição de óleo virgem durante o presente estudo favoreceu a manutenção da qualidade do óleo de fritura.

Dentre os parâmetros físico-químicos, o índice de iodo parece não ser um bom indicador para o monitoramento da qualidade do óleo de fritura, ou pela possível heterogeneidade entre os produtos fritos ou pelo acréscimo de óleo virgem durante o experimento; de fato, o índice de iodo estabelece melhor relação com a composição química qualitativa do óleo. Sobre o índice de peróxido, constatou-se que os dados obtidos foram estatisticamente significativos e que isso se deve possivelmente ao fato dos peróxidos serem substâncias que se decompõem rapidamente em produtos secundários de oxidação nas temperaturas usuais dos processos de fritura; assim, esse parâmetro pode ser um indicativo de descarte de óleo. O índice de acidez foi o indicador mais apropriado para avaliar as estabilidades hidrolítica e oxidativa das amostras estudadas.

Comparando-se os dados físico-químicos com os obtidos pelo uso do monitor de gordura, considerou-se que os dados obtidos por esse recurso não foram compatíveis com os dados analíticos e por isso não foi um parâmetro adequado, nesse experimento; além disso, por se tratar de uma técnica subjetiva, pode possibilitar diferentes interpretações.

Sobre o efeito do estresse térmico na fração lipídica das amostras de óleo analisadas, observou-se que o tipo e a quantidade de alimento a ser frito

influenciaram as alterações na composição de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados.

Apesar da tendência de declínio com relação aos teores ácidos graxos saturados ao final dos tratamentos (T5) nas UPRs pesquisadas, observou-se que o comportamento das curvas obtidas variou em todas elas mostrando, para alguns tratamentos, ascensão. O declínio pode ter ocorrido por absorção de óleo pelos alimentos ou reposição de óleo virgem; já a ascensão pode ter ocorrido quando da fritura de alimentos como frango, carne de porco.

Sobre o comportamento dos ácidos graxos monoinsaturados, as curvas obtidas mostram que as amostras analisadas apresentaram comportamentos distintos. Assim como os outros ácidos graxos, os monoinsaturados recebem influência dos fatores que envolvem o processo de fritura. Com relação ao comportamento dos ácidos graxos poliinsaturados, verificou-se haver alterações importantes nos teores dos ácidos linoléico e linolênico. Para a fração de ácidos graxos *trans*, observou-se ou um pequeno incremento na sua concentração ou diferenças que não variaram significativamente com o tempo de fritura.

Os dados obtidos nesse estudo, quando comparados a outras pesquisas, permitem considerar que apesar do banho de aquecimento ter sido o mesmo – óleo de soja, e independentemente da diferença na capacidade dos equipamentos (fritadeiras), da variedade de produtos fritos, da temperatura e do tempo de fritura, não foi possível identificar o mesmo comportamento nas alterações desse óleo de soja para os parâmetros físico-químicos nem para as mudanças na composição dos ácidos graxos, entre as UPRs e para os mesmos tratamentos.

O que se pode inferir é que as considerações analíticas são restritas a cada UPR e possivelmente correlacionadas à qualidade do óleo virgem. O que se observa é uma tendência para as alterações químicas observadas nesse universo. Por ser uma tendência, provavelmente a dificuldade para o estabelecimento de parâmetros para monitorar a qualidade e o ponto de descarte dos óleos de fritura em serviços de alimentação. Sobre as modificações identificadas para os ácidos graxos essenciais, verificou-se uma perda em torno de 50%, de maneira geral. Para a produção de isômeros *trans*,

observou-se que nessa pesquisa a quantidade oriunda do processo de fritura foi de apenas 0,03%.

Estratégias para minimizar os efeitos do estresse térmico seriam a de fritar, separadamente, alimentos de origem animal e vegetal, para assim evitar a absorção de ácidos graxos saturados pelo banho de fritura, contaminação do óleo e do alimento, por gordura saturada, ou ainda a reposição controlada de óleo virgem, acompanhada do nutricionista.

Recomenda-se ainda reduzir o período de utilização do óleo de fritura, para este estudo para 06 dias (T3) ou o descarte com 2 quadrados descoloridos de amarelos na prova do monitor de gorduras, além do monitoramento das condições do processo, como: natureza do alimento frito, temperatura em torno 180 a 200°C.

7. REFERÊNCIAS

- ABREU, E. S.; SPINELLI, M. G. N.; ZANARDI, A. M. P. Gestão de unidades de alimentação e nutrição: um modo de fazer. São Paulo: Metha, 2003, p. 13 a 15 apud POPOLIM, W. D. Unidade de Alimentação e Nutrição. Nutrição Profissional. Unidade Produtora de Refeições (UPR) e Unidade de Alimentação e Nutrição (UAN). www.racine.com.br/download.asp?idarquivobanco=3129. Data de acesso: 13 de junho de 2008.
- ANS, V. G.; MATTOS, E. S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* vol.19 n.3 Campinas Sept./Dec. 1999
- ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: teoria e prática. UFV, 3ª ed., 2004, 478p.
- ARAÚJO, W. M. C.; MONTEBELLO, N. de P.; BOTELHO, R. B. A.; BORGIO, L. A. (organizadores) *Alquimia dos Alimentos*. Brasília: Editora Senac – DF, 2007, 560p.
- ARO, A; van AMELSVOORT, B. W.; van ERP-BAART, M. A.; KAFATOS, A.; LETH, T; van POPPEL, G. Trans fatty acids in dietary fats and oils from 14 European Countries: The TRANSFAIR study. *J. Food Comp Anal* 1998; 11(2):137-49.
- ASCHERIO, A; KATAN, M. B.; ZOCCO, P. L.; STAMPFER, M. J.; WILLETT, W. C. Trans fatty acids and coronary heart disease. *N Engl J Med* 1999; 340(25):1994-8.
- BARBANTI, D. La Cottura degli alimenti in olio. *Aspetti generali del processo*. *Ind. Aliment*, 1993.
- BELDA, M. C. R.; POURCHET-CAMPOS, M. A. Ácidos graxos essenciais em nutrição: Uma visão atualizada. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 11(01), 1991.
- BERGER, K. G. The practice of frying. *Porim Technol*, 9(5): 1-34, 1984.
- BLUMENTHAL, M. M. Una nueva perspectiva en la química y física de las frituras por inmersión. *Alimentaria*, 28 (9), 1991.
- BLUMENTHAL, M. M. Rapid test for the deterioration of frying oil; relatório técnico. New Jersey, Libra Laboratories, 1988.
- BOBBIO, P. A; BOBBIO, F. O. Introdução à química dos alimentos. 2ª edição. Varela, São Paulo, 1995a.
- BOBBIO, P. A; BOBBIO, F. O. Química do processamento de alimentos. 2ª edição. Varela, São Paulo, 1995b.

BOOYENS, J.; MERWE, van der C. F. Margarines and coronary artery disease. *Medical Hypotheses*, v.37, p.241-244, 1992.

BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mecanismos dos processos de oxidação lipídica. *Higiene Alimentar*, 19(130):50-58, 2005.

BOTELHO, R. B. A. *Culinária regional: o Nordeste e a alimentação saudável*. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) - Faculdade de Ciências da Saúde – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras vegetais.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 216, de 15 de setembro de 2004. Dispõe sobre Regulamento Técnico de Boas Práticas para Serviços de Alimentação. Brasília. Diário Oficial da União. Poder Executivo de 16 de setembro de 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª ed. Brasília, ANVISA/MS. 2005, 1018p.

CANESQUI, A. M. Antropologia e Alimentação. CANESQUI, A. M. Antropologia e Alimentação. *Revista de Saúde Pública*. São Paulo, v. 22, 3, 207-216, 1988.

CANESQUI, A. M. Antropologia e Alimentação. *In*: BOTELHO, R. B. A. *Culinária regional: o Nordeste e a alimentação saudável*. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde) - Faculdade de Ciências da Saúde – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

CARLSON, S.; THOMAS, M. C.; COOK, H. W.; EMKEN, E. A., FILER Jr.; L. Trans Fatty acids: infant and fetal development. *American Journal of Clinical Nutrition*, Bethesda, v.66, n.3, p.717s-736s, 1997. Supplement.

CELLA, R. C. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, SBCTA, 22 (2), Campinas. São Paulo, 2002.

CHARDIGNY, J. M.; WOLFF, R. L.; MAGER, E.; SEBEDIO, J. L.; MARTINE, L.; JUANEDA, P. Trans mono- and polyunsaturated fatty acids in human milk. *European Journal of Clinical Nutrition*, London, v.49, n.7, p.523-531, 1995.

CHIARA, V. L.; SILVA, R.; JORGE, R.; BRASIL, A. P. Ácidos graxos trans: doenças cardiovasculares e saúde materno-infantil. *Rev. Nutr.*, Campinas, 15(3):341-349, set/dez., 2002.

CHRISTIE, W. W. Gas chromatography and lipids: a practical guide. Oily, Great Britain, 1989.

- CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *ciência e tecnologia de alimentos, campinas*, 26(1): 27-32, jan-mar, 2006
- CORSINI, M. da S. *et al.* Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Química Nova*, vol. XY, n.º 00, 1-x, 2008
- DAMY, P. C. Dissertação de mestrado, universidade Estadual paulista, Brasil, 2001
- DAMY, P. de C.; JORGE, N. Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. *Braz.J.Food Technol.*, v.6, n.2, p.251-257, jul./dez., 2003
- DEL RÉ, P. V.; JORGE, N.; Comportamento de óleos de girassol, soja e milho em frituras de produto cárneo empanado pré-frito congelado. *Ciênc. Agrotec., Lavras*, v.31, n.6, p. 1774-1779, nov./dez., 2007.
- DOBARGANES, M.C.& PEREZ-CAMINO, M.C. Frying process: selection of fats and quality control. In: *International Meeting of Fats & Oils Technology Symposium and Exhibition*. Campinas. São Paulo, 1991.
- EDER, K. The effects of a dietary oxidized oil on lipid metabolism in rats. *Lipids*, 34(7): 717-725, 1999.
- FDA. U. S. Food and Drug Administration. *Trans fatty acid in nutrition labeling, nutrient content claims, and health Claims*. 2001.
- FOX, E. L., KETEYIAN, S. J. *Bases fisiológicas do exercício e do esporte*. 6ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000.
- GALEAZZI, I. M. S.; GARCIA, L. S.; MARQUES, E. K. Mulheres trabalhadoras: 10 anos de mudanças do mercado de trabalho determinam desigualdades. *Fundação de Economia e Estatística Sieghried Emanuel Hunser*. [2002]. Disponível em <http://www.fee.tche.br>. Acesso em abril 2004.
- GIANNINI, D. S. *Aterosclerose e dislipidemias clínica e terapêutica*. BG Editora e Produções Culturais, 1ª ed., p.158, 1998.
- GREGÓRIO, B. M; ANDRADE, E. C. B. Influência do aquecimento sobre as propriedades físico-químicas de óleos comestíveis. *Higiene Alimentar*. 18(124), 2004.
- GROB Jr., K. *et al.* *J. Chromatogr.*, 1978, 156,1 apud PEREIRA, A. S., AQUINO NETO, F. R. Estado da Arte da Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e Alta Temperatura. *Química Nova*, v. 23(3), p. 370-379, 2000.
- HELLIN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la fritura en la composition de fraccion lipidica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro pais. *Transformaciones de los aceites durante la fritura. Anal. Bromatol.* 36 (1): 5-31,1984.

HU, F. B.; MANSON, J. E.; WILLETT, W. C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: a critical review. *J Am Coll Nutr.* 2001; 20(1): 5-19.

IBGE. Síntese de indicadores sociais.2004.In: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_impresao.php?id_noticia=317 - 52k. Data de acesso 07 de julho 2008.

INNIS, S. M. Essencial fatty acids in growth and development. *Prog lipid Res.* 30(39): 103,1991.

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

KATAN, M. B.; MENSINK, R. P.; ZOCK, P. L. Trans fatty acids and their effect on lipoproteins in humans. *Annu Rev. Nutr* 1995; 15(5):473-93.

KINSELLA, J. E.; BRUCKNER, G.; MAI, J.; SHIMP, J. Metabolism of trans fatty acids with emphasis on the effects of trans, trans-octadecadienoate on lipid composition, essential fatty acid, and prostaglandins: an overview. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v. 34, p. 2307-2318,1981.

KOLETZKO, B.; MÜLLER, J. Cis-and trans- fatty acids in plasma lipids of newborn infants and their mothers. *Biology of the Neonate*, Basel, v.57, n.3/4, p.172-178, 1990.

KOLETZKO, B. Potencial adverse effects of trans fatty acids in infants and children. *European Journal Medical Research*, v.17, n.1, p.123-125, 1995.

KUPRANYCS, D. B; AMER, M. A; BAKER, B. E. Effects of thermal oxidation on the constitution of butterfat, butterfat fractions and certain vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (3): 332-337, 1986.

LAKATOS, E.M; MARCONI, M. de A. Fundamentos da metodologia científica. 3.ed. São paulo: Atlas, 1991

LEHNINGER, A. L; NELSON, D. L; COX, M. M. Principles of biochemistry. 2ª ed. New York: Worth Publishers, 1993.

LIMA, J. R; GONÇALVES, L. A. G. O processo de fritura: Alterações observadas em óleos e gorduras. *Boletim SBCTA*, 29(2): 179-185, Campinas. São Paulo, 1995.

LOPES, M. R. V.; RUVIERI, V. M. R. V. ; AUED-PIMENTEL, S. ; CARUSO, M. S. F. ; JORGE, N. ; RUVIERI, V. . Composição de ácidos graxos em óleos e gorduras de fritura. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, São Paulo, v. 63, n. 2, p. 168-176, 2004.

MAGNÉE, H. M. Manual do self-service. São Paulo: Varella; 1996. 242p.

MAKINSON, J. H.; GREENFIEL, H.; WONG, M. L.; WILLS, R. B. H. Fat uptake during deep-fat frying of coated and incoated foods. *Journal Food Composition*, San Diego, v.1, p.93-101, 1997.

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

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Influência da relação superfície/volume e do tempo de fritura sobre as alterações da mistura azeite de dendê-óleo de soja. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v.30, n.4, p. 724-730, jul./ago., 2006.

MANTZIORIS, E.; JAMES, M. J.; GIBSON, R. A.; CLELAND, L. G. Dietary substitution with α -linolenic acid –rich vegetable oil increases eicosapentaenoic acid concentrations. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.59, p. 1304-1309, 1994.

MARTIN, C. A.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E. Ácidos graxos trans: implicações nutricionais e fontes na dieta. *Rev. Nutr.*; jul./set.2004, vol.17, nº 3, p.351-359. ISSN 1415-5273.

MARTINEZ, Miguel Angelo Rosa and OLIVEIRA, Luiz Roberto de. Work by shifts in Botucatu, São Paulo: a descriptive study. *Cad. Saúde Pública* [online]. 1997, vol. 13, no. 2 [cited 2008-09-02], pp. 213-220. Available from: <http://www.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X1997000200010&lng=en&nrm=iso>. Data de acesso 01 de setembro de 2008.

MAYES, P. A. Lipídios de significado fisiológico. In: Harper HÁ. *Bioquímica*. São Paulo, Atheneu, p. 133 – 145, 1990.

MENSINK, R. P.; KATAN, M. B. Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects. *N Engl J Med* 1990; 323(7):439-45.

MONITOR DE ÓLEOS E GORDURAS. Dados Técnicos Março/2000. DESCRIÇÃO DO PRODUTO: O produto consiste em uma tira de papel branca para teste de medida. In: <http://www.multimedia.mmm.com/mws/mediawebserver.dyn?6666660Zjcf6IVs6EVs66SfblCOrrrrQ>. Data de acesso: 13 de junho de 2008.

MOREIRA, S. M. Avaliação da qualidade de óleos utilizados no processo de fritura em restaurantes e lanchonetes. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Farmácia Bioquímica) - Universidade Federal de Santa Catarina. 2004.

O'DONNELL, C. D. Fats and oils: forces in fried food quality. *Prepared Foods*, 77-78, 1995.

OLIVEIRA, C dos S. Metodologia científica, planejamento e técnica de pesquisa: uma visão holística do conhecimento humano. São Paulo: Editora LTB, 2000

OLIVEIRA, S. P. Change in Food Consumption in Brazil. *Archivos Latino Americanos de Nutricion*. V.47, 2, 22-24, 1997

PEREDA, J. A. O.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MIGUILLON, G. D. G. F.; PERALES, L. L. H.; CORTECERO, M. D. S. *Tecnologia de Alimentos*. Volume 01. p.33-49. Componentes dos alimentos e processos. Artmed, 2005.

PEREIRA, A. S., AQUINO NETO, F. R. Estado da Arte da Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e Alta Temperatura. *Química Nova*, v. 23(3), p. 370-379, 2000.

POPOLIM, W. D. Unidade de Alimentação e Nutrição. Nutrição Profissional. Unidade Produtora de Refeições (UPR) e Unidade de Alimentação Nutrição (UAN), 2006. In www.racine.com.br/download.asp?idarquivobanco=3192. Data de acesso: 13 de junho de 2008.

POULAIN, J. P. *Sociologias da alimentação*. Florianópolis: Ed. UFSC; 2004. 311p

PROENÇA, R. P. C. *Inovação tecnológica na produção de alimentação coletiva*. 1a. ed. Florianópolis: insular, 1997. 135 p.

PROENÇA, R. P. da C. ; SOUSA, A. A.; VEIROS, M. ; HERING, B. *Qualidade Nutricional e Sensorial na Produção de Refeições*. Nutrição em Pauta, São Paulo, n. 75, p. 04-16, 2005.

RIAL, C. S. M. *Fast-food: a nostalgia de uma estrutura perdida*. Horizontes antropológicos. V.4, 94-103, 1996.

RIBEIRO, E. P; SERAVALLI, E. A. G. *Química de alimentos*. Edgard Blücher, 2004. p.111-143.

ROCHA, F. A. *Análise da gordura total e do perfil de ácidos graxos em queijos mussarela, prato e ricota e comparação dos resultados experimentais com os teóricos*. Dissertação - UnB, Brasília, 2004.

SABARENSE, C. M.; FILHO, J. M. Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos trans em tecidos de ratos. *Rev. Nutr.* V.16 n.4 Campinas out./dez.2003.

SANHUEZA, J. C.; NIETO, S. K.; VALENZUELA, A. B. *Acido linoleico conjugado: Un acido graso con isomeria trans potencialmente beneficioso*. *Rev. Chil. Nutr.* V.29, n.2, ago.2002.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. *Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura*. *Food Ingred. South American*, v.18, p.64-71, mai-jun, 2002.

SANIBAL, E. A. A; FILHO, J.M. *Perfil dos ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura*. *Ciências e Tecnologia de Alimentos* v.24 n.1 Campinas jan./mar. 2004.

SCHAUF, C. L., MOFFETT, D. F., MOFFET, S. B. *Fisiologia humana*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993.

SEBEDIO, J. L.; CATTE, M.; BOUDIER M. A., PREVOST, J., GRANDGIRARD, A. Formation of fatty acid geometrical isomers and of cyclic fatty acid monomers during the finish frying of frozen prefried potatoes. *Food Res. Int.*, Barking, v.29, n.2, p.109-116,1996.

SIRTORI, C. R. *et al.* Controlled evaluation of fat intake in the Mediterranean diet: Comparative activities of olive oil and corn oil on plasma lipids and platelets in high – risk patients. *Am J Clin Nutr*, V.44, 1986.

SOMMERFIELD, M. Trans unsaturated fatty acids in natural products and processed foods. *Prog Lipid Res*, V.22, 1983.

TROISI, R; WILLET, W. C; WEISS, S. T. Trans – fatty acid intake in relation to serum lipid concentrations in adult man. *Am J Clin Nutr*, V. 56, 1992.

TYAGI, V. K.; VASISHTHA, A. K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 73, n.4, p.449-506, 1996.

UNITED STATES OF AMERICA. Food composition data. Agricultural Research Service. USDA Nutrient database for Standard Reference, 2001.

VARELA, G; MOREIRAS-VARELA, O; RUIZ-ROSO, B. Utilizacion de algunos aceites en frituras repetidas. *Câmbios en las grasas y analisis sensorial de los alimentis fritos*. *Grasas y aceites*, 34 (2), 1983.

VERGARA, P; WALLY, A. P; PESTANA, V. R, BASTOS, C; ZAMBIAZI, R. C. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. *B. CEPPA, Curitiba*, 2006; 24(1):207-220.

WARNER, K.; MOUNTS, T. L. Frying stability of soybean and canola oils with modified fatty acid compositions. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v. 70, n. 10. p. 983-988, 1993.

WILLIAMS, M. A.; KING, I. B.; SORENSEN, T. K.; ZINGHEIM, R. W.; TROYER, B. L.; ZEBELMAN, A. M. Risk of preeclampsia in relation to elaidic acids (trans fatty acid) in maternal erythrocytes. *Gynecologic and Obstetric Investigation*, Basel, v.46, n.2, p.84-87, 1998.

ANEXO

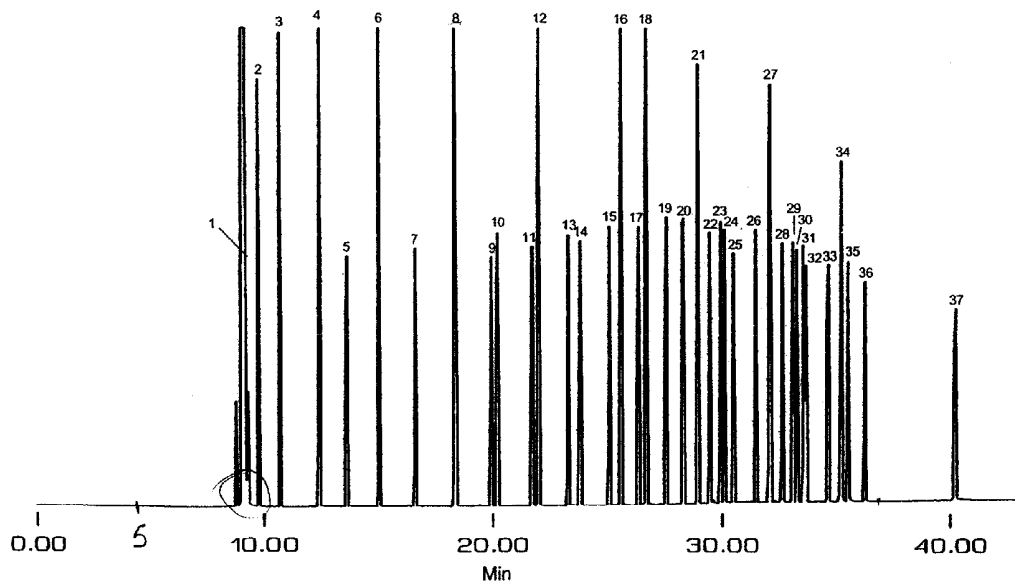
Anexo A – Cromatograma oficial e legenda do padrão de ácidos graxos

Supelco™ 37 Component FAME Mix
Catalog No. 47885-U

This fatty acid methyl ester (FAME) mixture is carefully prepared by weight. The weight percentage of each component is indicated. Each ampule contains 10mg/mL of the FAME reference standard mix in methylene chloride.

Column: SP™-2560, 100m x 0.25mm ID, 0.20µm film
Cat. No.: 24056
Oven: 140°C (5 min) to 240°C at 4°C/min
Carrier: helium, 20cm/sec
Det.: FID, 260°C
Inj.: 1µL, 260°C, split 100:1

Component	Weight %
1. Butyric Acid Methyl Ester (C4:0)	4%
2. Caproic Acid Methyl Ester (C6:0)	4%
3. Caprylic Acid Methyl Ester (C8:0)	4%
4. Capric Acid Methyl Ester (C10:0)	4%
5. Undecanoic Acid Methyl Ester (C11:0)	2%
6. Lauric Acid Methyl Ester (C12:0)	4%
7. Tridecanoic Acid Methyl Ester (C13:0)	2%
8. Myristic Acid Methyl Ester (C14:0)	4%
9. Myristoleic Acid Methyl Ester (C14:1)	2%
10. Pentadecanoic Acid Methyl Ester (C15:0)	2%
11. cis-10-Pentadecenoic Acid Methyl Ester (C15:1)	2%
12. Palmitic Acid Methyl Ester (C16:0)	6%
13. Palmitoleic Acid Methyl Ester (C16:1)	2%
14. Heptadecanoic Acid Methyl Ester (C17:0)	2%
15. cis-10-Heptadecenoic Acid Methyl Ester (C17:1)	2%
16. Stearic Acid Methyl Ester (C18:0)	4%
17. Elaidic Acid Methyl Ester (C18:1n9t)	2%
18. Oleic Acid Methyl Ester (C18:1n9c)	4%
19. Linolelaidic Acid Methyl Ester (C18:2n6t)	2%
20. Linoleic Acid Methyl Ester (C18:2n6c)	2%
21. Arachidic Acid Methyl Ester (C20:0)	4%
22. γ-Linolenic Acid Methyl Ester (C18:3n6)	2%
23. cis-11-Eicosenoic Acid Methyl Ester (C20:1)	2%
24. Linolenic Acid Methyl Ester (C18:3n3)	2%
25. Heneicosanoic Acid Methyl Ester (C21:0)	2%
26. cis-11,14-Eicosadienoic Acid Methyl Ester (C20:2)	2%
27. Behenic Acid Methyl Ester (C22:0)	4%
28. cis-8,11,14-Eicosatrienoic Acid Methyl Ester (C20:3n6)	2%
29. Erucic Acid Methyl Ester (C22:1n9)	2%
30. cis-11,14,17-Eicosatrienoic Acid Methyl Ester (C20:3n3)	2%
31. Arachidonic Acid Methyl Ester (C20:4n6)	2%
32. Tricosanoic Acid Methyl Ester (C23:0)	2%
33. cis-13,16-Docosadienoic Acid Methyl Ester (C22:2)	2%
34. Lignoceric Acid Methyl Ester (C24:0)	4%
35. cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid Methyl Ester (C20:5n3)	2%
36. Nervonic Acid Methyl Ester (C24:1)	2%
37. cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic Acid Methyl Ester (C22:6n3)	2%



795-0472

1795 (02A)
©1997 Sigma-Aldrich Co.

SUPELCO
Bellefonte, PA

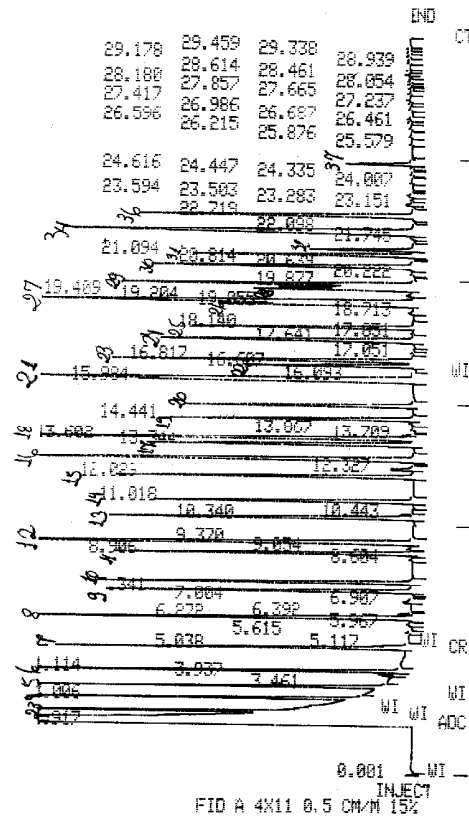
Anexo B – Cromatograma do Padrão Fame Mix Supelco 37, injetado no C.G
 Varian Star 3400 cx

VARIAN 3400 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 4 RUN 6619
 TIME 14:03 20 AUG 07
 SAMPLE: D
 RUN MODE: ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 BASELINE CORRECTED

PEAK NO.	PEAK NAME	TIME MIN	RESULT	AREA COUNTS
1		3.006	5.0761	251619
2		3.461	2.4554	121713
3		3.937	0.0889	4014
4		4.114	4.8174	236795
5		5.038	2.4739	122639
6		5.117	0.2020	10012
7		5.267	0.0288	1428
8		6.272	4.9779	246750
9		6.392	0.0654	3241
10		6.907	0.0872	4326
11		7.341	2.3751	117732
12		7.718	2.4567	121779
13		8.604	0.0245	1216
14		8.906	2.4256	120236
15		9.054	0.0315	1562
16		9.370	7.4615	369058
17		10.340	2.5906	128417
18		10.443	0.0336	1667
19		11.018	2.2559	111824
20		12.029	2.5122	124527
21		12.327	0.2235	11081
22 16		12.760	4.9611	245919
23		13.345	2.5065	124246
24		13.602	5.1818	256858
25 18		13.709	0.0535	2632
26		14.219	0.0368	1828
27		14.441	1.9374	96514
28		14.967	1.8490	91608
29		15.984	2.3183	114915
30 21		16.093	4.2682	211574
31		16.607	1.4496	71856
32 23		16.817	2.5424	126026
33 24		17.641	2.5547	126635
34		18.140	1.8592	92158
35		18.713	0.0501	2486
36		19.055	1.7118	84852
37		19.204	4.7335	234638
38		19.409	0.0632	4125
39 27		19.662	1.3901	68909
40		19.751	1.0643	52701
41		19.877	2.5473	126267
42		20.222	0.0227	1128
43		20.639	2.6628	131996
44		21.094	1.8737	92878
45 34		21.311	0.0589	42379
46		21.745	0.0208	1035
47		22.098	5.0253	249100
48		22.719	2.5966	128711
49		23.151	0.0617	4050
50		23.503	0.0652	3232
51		24.815	0.5685	28184
52		25.876	0.0299	1484
53		26.461	0.0264	1310
54		26.596	0.0363	1802
55		27.237	0.0229	1135
56		27.417	0.0572	2840
57		27.665	0.0334	1656
58		28.054	0.0216	1071
59		28.387	0.0245	1216
60		28.461	0.0430	2135
61		28.614	0.0202	1002
62		28.712	0.0290	1440
63		29.178	0.0217	1076
64		29.459	0.0228	1133
65				

DETECTED PEAKS: 07 REJECTED PEAKS: 22
 MOUNT STANDARD: 1.0000000
 MULTIPLIER: 1.0000000 DIVISOR: 1.0000000
 NOISE: 74.4 OFFSET: 22

ERROR LOG:
 ADC OVERRANGE



FID A 4X11 0.5 CMM 15%
 INJECT

Anexo C - Método utilizado para a cromatografia gasosa no CG *Varian Star*
3400 cx

```

METHOD 4
TIME 09:32          23 APR 00
REV 0004021451

INITIAL COLUMN TEMP 140°
INITIAL COL HOLD TIME 5.00

      FINAL      HOLD      TOTAL
PRGM  TEMP  RATE  TIME  TIME
  1    240  4.0   0.00  30.00

INJECTOR TEMP 260°
DETECTOR TEMP 260°

  FID A      ATTEN RANGE A/Z
          4   11 YES
PRGM  TIME
  1   30.00   4   11 NO

PLOT SPEED 0.5 CM/MIN
ZERO OFFSET 15 %
PLOT SIGNAL A
TIME TICKS YES
INSTR EVENT CODES YES
USER NUMBER 0-0
PRINT USER NUMBER NO
PRINT REPORT YES
PRINT RUN LOG NO

PRGM  TIME  SPEED  PLOT
  1   25.00   0.5   A

INITIAL RELAYS -1

RUN MODE 1 - ANALYSIS
PEAK MEASUREMENT PARAMETER 1 - AREA
LONG REPORT FORMAT NO
RESULT CALCULATION TYPE 1 - AREA %
DIVISOR 1.00000000
AMOUNT STANDARD 1.00000000
MULTIPLIER 1.00000000
RESULT UNITS 0
REPORT UNIDENTIFIED PEAKS YES
UNIDENTIFIED PEAK FACTOR 0.00000000
SAMPLE ID NAME
SUBTRACT BLANK BASELINE YES
PEAK REJECT VALUE 1000
SIGNAL TO NOISE RATIO 5
TANGENT PEAK HEIGHT 10
INITIAL PEAK WIDTH 2

      EVENT START WIDTH OR
PRGM  TYPE  TIME  END TIME
  1   3-SR  0.00  3.00

TABLE NUMBER OF STANDARD PEAK 0
TABLE NUMBER OF REL RETEN PK 0
UNRETAINED PEAK TIME 0.000
RESPONSE FACTOR TOLERANCE 5.0
REF PEAK WINDOW - MIN 0.10
REF PEAK WINDOW - % 1.0
NON-REF PEAK WINDOW - MIN 0.10
NON-REF PEAK WINDOW - % 1.0
PEAK RETEN PEAK FACTOR CALIB REF
NO.  TIME  NAME  AMOUNT  PEAK
  1   6.650  8    0.000000  1.000000 NO
  2   9.700  12   0.000000  1.000000 NO
  3  10.689  13   0.000000  1.000000 NO
  4  12.800  16   0.000000  1.000000 NO
  5  13.861  18   0.000000  1.000000 NO
  6  15.243  20   0.000000  1.000000 NO
  7  16.260  21   0.000000  1.000000 NO
  8  16.946  23   0.000000  1.000000 NO
  9  17.805  24   0.000000  1.000000 NO
 10  19.626  27   0.000000  1.000000 NO
 11  21.395  34   0.000000  1.000000 NO

```

APÊNDICE A

Tabela 3: Características operacionais dos equipamentos de frituras nas Unidades Produtoras de Refeições pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

Equipamentos	UPR ₁	UPR ₂	UPR ₃	UPR ₄
Capacidade da fritadeira em volume	35 litros	20 litros	40 litros	36 litros
Média refeição/dia	1000	550	2000	650
Tipo de óleo usado	Óleo de soja	Óleo de soja	Óleo de soja	Óleo de soja
Temperatura do óleo de fritura °C	200	180	190	200
Tempo de fritura (h)/dia	04	04	05	05
Número de coletas	05	06	06	06
Frequência de coleta das amostras	A cada 2 dias	A cada 2 dias	A cada 2 dias	A cada 2 dias
Condições de armazenagem do óleo virgem	Precárias	Boas	Boas	Precárias
Condições das instalações da fritadeira	Precárias	Boas	Precárias	Boas

APÊNDICE B

Tabela 4: Preparações fritas elaboradas e frequência de reposição dos óleos de fritura nas Unidades Produtoras de Refeições pesquisadas no período de novembro de 2006 a agosto de 2007

	UPR 01		UPR 02		UPR 03		UPR 04	
	Frituras	Reposição Óleo	Frituras	Reposição Óleo	Frituras	Reposição óleo	Frituras	Reposição óleo
T 1	Filé de peixe empanado; frango à passarinho; carne de porco; cebola a douré	Não	Batata palito; frango à milanesa; couve-flor a douré	Não	Berinjela a douré; bacon; bolinho de arroz; quiabo; frango	Não	Lombo de porco à milanesa; bolinho de soja e legumes; batata palito; mandioca; steak de frango; banana à milanesa	Reposição óleo Não
T 2	Frango Empanado; batata frita; carne de porco; quiabo frito	Não	Batata palito; filé de peixe empanado; banana à milanesa	Não	Almôndega de soja; frango; peixe empanado	2 litros	Quibe soja; banana à milanesa; mandioca; steak de frango; lombo à milanesa	3 litros
T 3	Filé de peixe empanado; mandioca frita; filé de porco	05 litros	Batata palito; lombo de porco; couve-flor a douré	2 litros	Bolinho de arroz; batata doce; frango à passarinho	3 litros	Peixe frito, bife e banana à milanesa; mandioca; batata doce; steak de frango	6 litros
T 4	Toucinho e orelha de porco; lingüiça; frango; carne de porco; berinjela a douré	Não	Batata palito; frango à milanesa; banana à milanesa	Não	Berinjela à milanesa; jiló a douré; frango	Não	Frango e banana à milanesa; mandioca; steak de frango	4 litros
T 5	Ausência Amostra	Ausência Amostra	Batata palito; bife à milanesa; couve-flor e berinjela empanadas	Não	Bolinho de arroz; berinjela a douré; batata doce; frango à passarinho	Não	Bife e banana à milanesa; mandioca; steak de frango	4 litros

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.