



**Universidade de Brasília**  
**CET – Centro de Excelência em Turismo**

Pós-graduação *Lato Sensu*

Curso de Especialização em Tecnologia de Alimentos

**“AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS EM ÓLEOS SUBMETIDOS  
AO PROCESSO DE FRITURA EM UNIDADES DE PRODUÇÃO DE REFEIÇÃO EM  
BRASÍLIA – DF.”**

**MARCIO ANTÔNIO MENDONÇA**

**Orientador: Professor Ms. Luiz Antônio Borgo**

Brasília - 2007



**Universidade de Brasília  
CET – Centro de Excelência em Turismo**

*Pós-graduação Lato Sensu*

Curso de Especialização em Tecnologia de Alimentos

**“AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS EM ÓLEOS SUBMETIDOS  
AO PROCESSO DE FRITURA EM UNIDADES DE PRODUÇÃO DE REFEIÇÃO EM  
BRASÍLIA – DF.”**

**MARCIO ANTÔNIO MENDONÇA**

**Orientador: Luiz Antônio Borgo**

Monografia apresentada ao Centro de Excelência em Turismo - CET, da Universidade de Brasília – UnB, como requisito parcial à obtenção do grau de Especialista em Tecnologia de Alimentos.

Mendonça, Marcio Antônio

Avaliação das alterações físico-químicas em óleos submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição em Brasília – DF/ Marcio Antônio Mendonça

Monografia – Curso de Especialização em Tecnologia de alimentos.  
Brasília – DF, fevereiro de 2007.

Área de Concentração: Alimentos.

Orientador: Luiz Antônio Borgo.

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

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**CET – Centro de Excelência em Turismo**  
**Pós-graduação *Lato sensu***  
**Curso de Especialização em Tecnologia de Alimentos**

**MARCIO ANTÔNIO MENDONÇA**

**Aprovado por:**

---

**Luiz Antônio Borgo**  
**Mestre**  
**Professor orientador**

---

**Wilma Maria Coelho Araújo**  
**Doutora**  
**Professora examinadora**

---

**Raquel Braz Assunção Botelho**  
**Doutora**  
**Professora examinadora**

**Brasília, 06 de março de 2007.**

## 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 todos os dias da minha vida.

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

Aos meus filhos João Pedro e Ana Luíza, pelo carinho e compreensão.

À minha mãe Aparecida, pela constante oração, apoio e estímulo para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador e coordenador, Prof. Ms. Luiz Antônio Borgo, pela atenção contínua e pela disponibilidade em discutir e aprofundar meus conhecimentos sobre o tema escolhido.

À Prof. Dra. Wilma Araújo, pela atenção e carinho, além da oportunidade e incentivo em realizar este curso.

Aos professores, funcionários e colegas do curso de Especialização em Tecnologia de Alimentos pela participação direta ou indireta na realização desta especialização.

Aos colegas de trabalho Prof. Ms. Antônio José de Rezende e Prof. Ms. Josiana Zanotteli pela colaboração na realização das análises.

À Prof. Dra. Raquel Botelho pelo constante apoio e disponibilidade em servir.

## RESUMO

A fritura é uma operação importante por ser um processo de preparação rápida de alimentos e o óleo usado nesse processo confere aos alimentos fritos características únicas de odor e sabor. Nesse processo, o óleo interage com o ar, água e componentes dos alimentos e sofre reações de oxidação e hidrólise, formando compostos tóxicos responsáveis por sabores, cores e odores desagradáveis. Óleos utilizados por longos períodos sofrem degradações e são uma preocupação para os profissionais das áreas de nutrição e saúde pública.

Este trabalho foi conduzido com o objetivo de analisar os níveis de alterações físico-químicas de óleos de soja utilizados em processos de fritura intermitente em 02 unidades de produção de refeições em Brasília - DF (UPR).

Para as análises, foram coletadas 05 amostras da UPR1 e 06 amostras da UPR2, sendo a coleta de 02 em 02 dias de fritura até o descarte do óleo pela UPR, incluindo o óleo virgem, com 03 repetições de cada amostra, totalizando 33 parcelas de amostras para análises de acidez titulável, índice de peróxido e índice de iodo.

Os parâmetros usados para comparação dos resultados foram: 0,3g de acidez em ácido oléico/100g óleo, 10meq/kg de peróxido e 100% – 150% de iodo, conforme ANVISA, 1999.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que em relação a acidez nas duas UPR's estudadas, o índice elevou-se rapidamente, aumentando a cada tempo de fritura. Quanto ao índice de peróxido, observou-se uma elevada degradação do óleo no momento do descarte, principalmente da UPR2, que utilizou o óleo até 10º dia de fritura, ambos distanciando muito do permitido pela legislação brasileira para óleo de soja comercial refinado, uma vez que não há legislação específica para óleo de fritura.

Devido a grande diversificação dos alimentos fritos e à adição do óleo novo ao usado, houve influência no índice de iodo, dificultando a observação do comportamento do óleo de fritura perante ao iodo.

Constatou-se, que a natureza do alimento frito é muito diversificada e o acréscimo de óleo novo ao usado se faz necessário devido ao grande volume de fritura. Esses fatores, cruciais para a aceleração da degradação dos óleos, foram bem observados nos índices de acidez e de peróxido.

Assim, recomenda-se a diminuição do uso do óleo para no máximo 06 dias (T3) e o monitoramento das condições de fritura, como: natureza do alimento frito, temperatura (em torno de 180°C) e evitar a adição de óleo novo ao usado. Espera-se, com isso, conseguir um melhor controle da fritura e, conseqüentemente, alimentos fritos de melhor qualidade com manutenção da saúde da coletividade.

1. Ácidos Graxos

2. Óleos de Fritura

3. Oxidação Lipídica

## ABSTRACT

Frying is an important way of fast food processing and the oil used in this process give to the fried foods some unique characteristics of smelling and flavor. In this process the oil interact with air, water and food components and, by reaction of oxidation and hydrolisis, produce toxic compounds with bad flavor, color and smelling. Oils used in frying process for long period of time are altered and this is a problem for people that work with nutrition and public healthy.

The objective of this study was to examine the physic-chemical alteration levels of soybean oils used in the frying process in two food production units (FPU), in Brasília – DF.

Five samples from FPU1 and six samples from FPU2 including new oil were collected each two days, until the last day of frying in each FPU. It was used three replications of each sample, with a total of 33 plots, wich were analyzed for acidity, peroxide index and iodine index.

For comparison among results the parameters used were: 0,3 g of acidity in oleic acid/100g oil, 1 meq/kg of peroxide and 100-150% of iodine, according to Animal Sanitary Vigilance National Agency, in Brazil.

The results showed rapid acidity increase in the two studied FPU's. The acidity index increased rapidly at each time of frying. Peroxide index was high at the end of frying, mainly in FPU2, that used the oil until 10<sup>th</sup> day of frying. Both were higher than the permitted parameters in the Brazilian legislation for refined comercial soybean oil, since there is no specific legislation for frying oil.

Due to the great diversification of fried foods and to the addiction of the new to used oil, there was influence of iodine index, making difficult the observation of the behavior of frying oil in the relation to iodine.

It was observed that the nature of fried food is very diversified and that the addiction of new oil to used oil is necessary due to the great volume of frying. These factors, importnts in the acceleration of oil degeneration, were well observed in the acidity and peroxide indexes.

It is recomendad the use of the oil to maximum of six days (T3) on the monitoring of frying conditions, temperature (aproximately 180°C) and to avoid the addiction of new oil to used oil. Hopefully we will have a better control of frying and, consequently, better quality of fried foods with maintenance of the public healthy.

1. Fatty acids

2. Frying oils

3. Lipid oxidation

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Concentração de gorduras em alimentos de origem vegetal	<b>07</b>
<b>Tabela 2:</b> Resultados, em média, das análises físico-químicas realizadas em 11 amostras de óleo em 02 UPR(s) de Brasília- DF.	<b>20</b>

**SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

AGT	Ácidos Graxos Trans
Cis	Ácido graxo com configuração Cis
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
HDL	Lipoproteína de Alta Densidade
kp	Kilo Pascal
LDL	Lipoproteína de Baixa Densidade
Trans	Ácido graxo com configuração Trans
UPR	Unidade de Produção de Refeição
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América
W-3	Ômega três (Ácido Linolênico)
W-6	Ômega seis (Ácido Linoléico)
W-9	Ômega nove (Ácido Oléico)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	03
2.1. Geral.....	03
2.2. Específico.....	03
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	04
3.1. Aspectos Gerais.....	04
3.2. O processo de fritura.....	08
3.3. Conseqüências das alterações dos óleos submetidos ao processo de fritura sob o aspecto toxicológico.....	12
4. METODOLOGIA.....	16
4.1. Análises físico-químicas.....	16
4.1.1. Acidez titulável.....	16
4.1.2. Índice de peróxido.....	17
4.1.3. Índice de iodo.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
6. CONCLUSÃO.....	25
7. REFERÊNCIAS.....	26

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com Ribeiro & Seravalli (2004), os lipídios são um dos grupos de compostos mais freqüentemente encontrados na natureza em células de origem animal, vegetal e microbiana e, dentre as suas mais variadas funções, destacam-se na alimentação humana por seu valor energético e nutricional.

Os óleos vegetais desempenham um papel importante na indústria alimentícia, melhorando as características sensoriais dos alimentos como sabor, odor e textura. Em contrapartida, estudos relacionam várias doenças ocasionadas pelo seu consumo, como: obesidade, hipertensão, diabetes, entre outras (FOX; KETEVIAN, 2000).

Atualmente, devido à praticidade e a rapidez, necessárias ao preparo dos alimentos, grande parte dos óleos vegetais comestíveis está sendo usada em processos de fritura onde, além de transferir calor, conferem aos alimentos características organolépticas desejáveis (CELLA *et al.*, 2002).

O expressivo aumento da população fazendo suas refeições em estabelecimentos comerciais faz com que as Unidades de Produção de Refeições (UPR) trabalhem com o objetivo de processar alimentos para posterior distribuição e para diferentes tipos de clientela. A UPR busca alimentar de forma correta a população, preocupando-se com a qualidade higiênico-sanitária e a nutrição, pois deve oferecer nutrientes essenciais para a sobrevivência e manutenção do indivíduo (RIBEIRO, 2002).

Com isso, a fritura tem contribuído para o aumento do consumo de óleos e gorduras, visto que é um processo culinário de grande aceitabilidade em todas as idades e classes sociais, por gerar alimentos agradáveis sensorialmente e pela facilidade de manipulação e preparo desses alimentos (DEL RÉ & JORGE, 2006).

Mas, ao mesmo tempo, os processos de fritura (contínuo e intermitente) provocam alterações físico-químicas nos óleos, como a oxidação e a hidrólise, podendo levar à produção de compostos tóxicos, como peróxidos, aldeídos, cetonas, radicais livres, ácidos graxos trans e outros, sendo prejudicial à saúde humana, bem como alterações de sabor, cor e odor. Tais compostos tóxicos podem desenvolver doenças como câncer, doenças cardiovasculares, artrite, envelhecimento precoce entre outras (ARAUJO, 2004; PEREDA *et al.*, 2005).

Sabe-se que as doenças cardiovasculares – Doenças crônicas não transmissíveis – constituem uma importante causa de morte nos países desenvolvidos e também naqueles em desenvolvimento, como o Brasil, onde o seu crescimento significativo alerta para o profundo impacto nas classes menos favorecidas e para a necessidade de intervenções eficazes e de caráter preventivo, tornando-se uma preocupação para os profissionais das áreas de nutrição e de saúde pública (RIQUE *et al*, 2002).

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 da coletividade.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar as alterações físico-químicas de óleos vegetais utilizados em processo de fritura intermitente, em Unidades de Produção de Refeição (UPR).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Analisar as características físico-químicas de óleos de soja virgens.
- Analisar as características físico-químicas de óleos de soja submetidos ao processo de fritura intermitente.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Aspectos Gerais

Os lipídios definem-se como um dos mais importantes grupos de compostos 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).

Desempenham um relevante papel na nutrição humana, já que constituem o principal aporte energético da dieta, provendo 157,79 kcal, ou seja, aproximadamente o dobro da energia proporcionada pelas proteínas e pelos carboidratos. São transportadores de vitaminas lipossolúveis (A, E, D e K) e ácidos graxos insaturados essenciais para o interior das células. Contribuem para o sabor e a palatabilidade dos alimentos e também para a sensação de saciedade após a alimentação. Exercem uma importante função na estrutura, na composição e na permeabilidade das membranas e das paredes celulares (PEREDA *et al.*, 2005).

No tecido adiposo servem como fonte eficiente de energia; no subcutâneo, atuam como isolante e, em volta de certos órgãos, os lipídios não polares atuam 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 (lipoproteínas) são constituintes celulares importantes, ocorrendo tanto na membrana celular quanto na mitocôndria. O conhecimento da fisiologia dos lipídios é importante no entendimento das relações de muitas áreas biomédicas de interesses comuns: obesidade, aterosclerose, papel das gorduras no exercício físico e a função de vários ácidos graxos poliinsaturados na nutrição e saúde (FOX; KETAYIAN, 2000; SCHAUF, MOFFET; MOFFET, 1993).

Em determinados alimentos, os lipídios são encontrados formando emulsões. Em alguns processos, é preciso mantê-los; em outros, eliminá-los e, às vezes, é preciso modificá-los e estabilizá-los. Há alguns compostos lipídicos que, por sua natureza anfifílica, constituem excelentes estabilizantes. São suscetíveis a fenômenos de deterioração (rancificação e lipólise), que provocam alterações nas características sensoriais dos alimentos. São suscetíveis a processos de transformação estrutural que, ao mudar suas propriedades físico-químicas, os tornam mais aptos para determinadas aplicações. Desempenham importantes funções tecnológicas: emulsificantes, texturizantes, aromatizantes, umectantes, assim como agentes de transmissão de calor (PEREDA *et al.*, 2005).

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 glicolipídios e os sulfolipídios. Os lipídios derivados são provenientes da hidrólise dos simples e compostos: ácidos graxos; álcoois (glicerol, esterois); 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 basicamente na sua forma física. As gorduras apresentam-se na forma sólida e os óleos na forma líquida, à temperatura ambiente. A resolução número 22/77 do CNNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - Ministério da Saúde) 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).

É comum dividir os ácidos graxos em saturados e insaturados; essa divisão é muito utilizada em tecnologia de alimentos, já que a diferença existente no ponto de fusão de uns e de outros condiciona de maneira significativa as propriedades físicas de uma gordura ou de um óleo (PEREDA *et al.*, 2005).

Os ácidos graxos que apresentam uma única ligação insaturada recebem o nome de monoinsaturados, os que contêm mais de uma insaturação são

denominados poliinsaturados e os sem nenhuma insaturação são os saturados (LEHNINGER; NELSON; COX, 1993).

A presença de duplas ligações (insaturações) na cadeia faz com que haja uma modificação espacial na cadeia carbonada promovendo seu dobramento no plano, o que confere um arranjo mais fraco entre as moléculas, permitindo uma dissociação mais fácil, conferindo o estado físico mais liquefeito em relação ao ácido graxo saturado de número de carbono correspondente. Os ácidos graxos poliinsaturados, por apresentarem menos hidrogênios em sua molécula (cada dupla ligação corresponde a um par de hidrogênios a menos em relação a uma ligação C-C saturada), são menos calóricos que os ácidos graxos saturados quando degradados pela beta-oxidação (SANIBAL; FILHO, 2002).

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

Os animais, em geral, possuem apenas a enzima dessaturase delta-9, por isso eles só sintetizam o ácido oléico ou sua família  $\omega$ -9, impossibilitados de produzir endogenamente as famílias  $\omega$ -6 e  $\omega$ -3, considerados, assim, essenciais na alimentação. A família  $\omega$ -6 é representada pelo ácido linoléico, encontrado em maior ou menor abundância nas plantas oleaginosas.

A família  $\omega$ -3 compreende o ácido  $\alpha$ -linolênico que, embora encontrado em alguns óleos vegetais, como os de linhaça e de soja, tem como grande fonte 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  $\omega$ -3 e  $\omega$ -6, já ficou completamente provada para o estado de saúde das membranas biológicas, isto é, para que elas possam desempenhar adequadamente as funções que dependem de suas propriedades.

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).

Muitos estudos demonstram a relação entre a diminuição da incidência de doenças cardiovasculares em resposta à menor ingestão de gordura total, gordura saturada, colesterol e sugerem que, para a prevenção das 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).

Para uma avaliação correta das funções gastronômicas, sensorial, fisiológica e nutricional dos lipídios, a Tabela 01 apresenta as principais fontes e quantidades de gorduras saturadas, monoinsaturadas e poliinsaturadas em óleos vegetais usados na indústria de alimentos, segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2001).

Tabela 1: Concentração de gorduras de origem vegetal (USDA, 2001)

<i>Fonte</i>	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

### 3.2 O processo de fritura

A deficiência de ácidos graxos essenciais pode acarretar alterações no organismo; uma delas é a dermatológica, como dermatite, prurido, ulcerações e rachaduras na pele (GREGÓRIO; ANDRADE, 2004).

Na nutrição humana, os óleos apresentam uma importância significativa, uma vez que são ricos em ácidos graxos insaturados (ácido oléico, ácido linoléico e alfa-linoléico) e, conseqüentemente, pobres em ácidos graxos saturados, além de serem veiculadores de vitaminas lipossolúveis (KRATZ *et. al.*, 2002; ORNELLAS, 2001; GREGÓRIO; ANDRADE, 2004).

Para a obtenção de uma boa qualidade dos óleos vegetais comestíveis, na sua industrialização, é necessária a remoção de vários componentes menores com o intuito de melhorar a aparência, o odor, o sabor e a estabilidade do produto, o que é feito em várias etapas de refino: a degomagem, que consiste em remover fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais com o uso de solução de  $H_3PO_4$  ou água aquecida e posterior centrifugação das gomas formadas; a neutralização, com solução de NaOH ou de  $Na_2CO_3$ , para eliminar ácidos graxos livres e outras impurezas como proteínas e ácidos oxidados; o branqueamento, feito com terras ativadas para adsorver pigmentos naturais (caroteno, clorofila) tornando o óleo mais claro; e a desodorização, última etapa do refino, que consiste no tratamento com vapor aquecido a temperatura de 220°C-250°C e pressão reduzida de 1,0 kp, para remover os voláteis (aldeídos, cetonas, peróxidos) e reduzir os teores de tocoferóis, esteróis e de pesticidas (MORETTO; FET., 1998; ARAÚJO, 2004).

Grande parte dos óleos comestíveis vem sendo mais utilizada como meio de preparo dos alimentos: a fritura (LIMA; GONÇALVES, 1995).

Destaca-se no processo de fritura o óleo incorporado ao alimento para modificar positivamente suas propriedades nutricionais, sensoriais e atuando como meio de transferência de calor reutilizável, além de ser uma técnica rápida para o preparo de alimentos, muito mais eficiente que o forneamento e mais rápido que o cozimento em água. Assim, as altas temperaturas que se utilizam, em torno de 180°C, produzem uma acelerada penetração de calor, levando a uma rápida elaboração dos alimentos, necessários no momento atual (CELLA *et al.*, 2002).

O processo de fritura desenvolve característica de odor, sabor, cor e textura que tornam os alimentos mais atraentes para o consumo (O'DONNELL, 1995;

CELLA *et al.*, 2002). Considerando, ainda, que uma parte do óleo utilizado como meio de transferência de calor é absorvida pelo alimento, tornando-se um ingrediente do produto, verifica-se a necessidade do uso de um meio de fritura de qualidade e a sua manutenção por período mais longo possível.

Na fritura, o mecanismo se dá pelo bombeamento da água do interior dos alimentos para o exterior; nesse processo, há arraste de alguns compostos, que passam para o óleo. Ao mesmo tempo, ocorre a absorção do óleo pelo alimento (BARBANTI,1993; LIMA; GONÇALVES,1995).

Enquanto o alimento está sendo frito, sua água capta energia do óleo quente que o rodeia, evitando a queima ou a carbonização por excessiva desidratação. A água liberada do alimento transforma-se em vapor consumindo parte da energia do óleo em contato com o mesmo, fazendo com que o alimento cozinhe à temperatura mais baixa do que o meio de fritura (BARBANTI,1993; LIMA; GONÇALVES,1995).

O contato entre o alimento e o óleo aumenta à medida que aumenta o tempo de utilização do óleo de fritura. Durante a reutilização do óleo, compostos são formados, como os agentes tensoativos, que quebram a tensão superficial entre os compostos imiscíveis. Há aumento do contato entre água e óleo fazendo com que o alimento absorva quantidades excessivas desse óleo, 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. No óleo novo, o alimento frito fica com o interior bem cozido, a superfície mais branca, com pouca absorção de óleo devido ao baixo nível de agentes tensoativos existentes limitando o contato óleo/alimento.

No óleo fresco foi formada uma pequena quantidade de agentes tensoativos que levam a um melhor cozimento do alimento, que fica ligeiramente mais tostado e crocante superficialmente. Com o decorrer do tempo de fritura o óleo passa para fase de ótimo; observa-se a formação de um pequeno excesso de compostos tensoativos, que melhoram o cozimento, mas também permitem que quantidades de óleo maiores que as desejadas penetrem no alimento. Qualquer óleo fresco adicionado nesta fase retarda mas não pára a degradação e promove a interação imediata com os radicais livres e produtos de oxidação já existentes. O alimento fica

mais dourado, rígido, crocante e adquire aroma de fritura. No estágio de degradação, 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 encharcado. Na fase 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; 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 (SANIBAL; FILHO, 2002).

Os óleos podem sofrer várias transformações químicas durante a sua produção, processamento, preservação, armazenamento e o preparo dos alimentos. Essas transformações causam deterioração de vários produtos biologicamente importantes, alteram diversas propriedades, como qualidade sensorial, nutricional, funcional e toxidez (BOBBIO; BOBBIO,1995b; ARAÚJO, 2004).

Na fritura, o alimento é submerso no óleo quente em presença de ar e, assim, está exposto a três agentes que causam mudanças em sua estrutura: a água, proveniente do próprio alimento, que leva a alterações hidrolíticas; o oxigênio, que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície, levando a alterações oxidativas; e a temperatura, que resulta em 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 insaturados, que se combinam com oxigênio, produzindo peróxidos. Na propagação, acumula-se peróxido e oxida-se a maioria dos lipídios insaturados. E, na terminação, os radicais livres procedentes da decomposição dos peróxidos lipídicos associam-se, formando compostos não-radicaais, de pesos moleculares baixos (aldeídos, cetonas), responsáveis pelo odor de ranço (BORGIO; ARAÚJO, 2005; PEREDA *et al.*,2005).

Outro tipo de oxidação que pode acontecer em óleos é a fotooxidação. A presença de sensores nos tecidos animal e vegetal, como a riboflavina, clorofila e mioglobina, 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 insaturação dos ácidos graxos, da configuração cis para trans (ARAÚJO, 2004; BORGO; 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 altos teores desta, alterando a qualidade do óleo que, além de resultar no desenvolvimento de sabor e odor indesejáveis, reduz também o ponto de fumaça (PEREDA *et al.*, 2005; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Hidrólise e oxidação estão na verdade inter-relacionadas, tornando maior a complexidade do processo de fritura. É necessário considerar-se ainda que, na avaliação das alterações em frituras, múltiplas reações ocorrem entre o alimento e o óleo, tais como a solubilização de compostos do alimento e os produtos de reação destes com o óleo (DOBARGANES; PEREZ-CAMINO,1991; LIMA; GONÇALVES,1995).

Alguns fatores influem nas alterações dos óleos durante o processo de fritura, como:

- A importância da escolha de um bom óleo para a fritura, em função do preço, da disponibilidade e da funcionalidade, pois uma maior quantidade de insaturações e reduzida qualidade inicial favorecem as reações degradativas, com comprometimento da integridade do alimento frito (LIMA; GONÇALVES,1995).
- A natureza do alimento que está sendo frito, pois sua composição altera a qualidade do óleo. Produtos com alto teor de água, açúcar e proteínas, bem como os empanados, contribuem para contaminação e degradação do óleo, podendo ocorrer formação de “off-flavors,” reação de Maillard com produção de pigmentos assimilados pelo óleo alterando sua cor (STEVENSON *et al.*,1984; LIMA; GONÇALVES,1995).
- As condições do processo de fritura: a temperatura - um dos fatores preponderantes no processo - se for muito baixa o alimento absorve óleo em excesso, se for muito alta o meio fritante altera rapidamente (KUPRANYCS *et*

al 1986; LIMA; GONÇALVES,1995); a fritadeira, que deve ser de aço inox para não contribuir no processo de oxidação do óleo (BERGUER,1984; LIMA; GONÇALVES,1995); o uso contínuo da fritura, sendo mais indicado do que por períodos curtos, pois o resfriamento do óleo a cada parada permite a melhor absorção de oxigênio, favorecendo as reações oxidativas (HELLIN; CLAUSELL,1984; LIMA; GONÇALVES,1995); o efeito da relação superfície/volume do óleo é outro fator a ser considerado: quanto maior a superfície do óleo em contato com o ar, maior a taxa de reações de alteração (HELLIN; CLAUSELL,1984; LIMA; GONÇALVES, 1995).

Existem medidas para definir o ponto correto para o descarte de óleo de fritura; 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 (SANIBAL; FILHO, 2002).

Os kits de testes rápidos estão sendo usados para resultados imediatos no monitoramento da qualidade e ponto de descarte dos óleos de fritura. Baseiam-se na quantidade de compostos polares formados durante o processo (SANIBAL; FILHO, 2002).

### **3.3 Conseqüências das alterações dos óleos submetidos ao processo de fritura sob o aspecto toxicológico**

Os ácidos graxos são denominados trans quando os hidrogênios ligados aos carbonos de uma insaturação encontram-se em lados opostos. Na natureza, os ácidos graxos geralmente são encontrados na configuração cis. Nesta configuração, os hidrogênios ligados aos carbonos 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, assim como no refino de óleos e no processo de hidrogenação, por mecanismo induzido termicamente (SEBEDIO *et al.*,1996; SANIBAL; 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. Estes estudos 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 estudo realizado por Mensink & 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, e os pesquisadores 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  $\alpha$ -linolênico (KINSELLA *et al.*, 1981; TYAGI; VASISHTHA, 1996), responsáveis pela biossíntese dos ácidos araquidônico, eicosapentaenóico e docosahexaenóico, sendo que estes últimos participam da formação das prostaglandinas, tromboxanos e prostaciclina, compostos que participam da 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 FDA – Food and Drug Administration, (2001), os AGT têm sido cada vez mais pesquisados, tanto no campo tecnológico quanto em relação aos aspectos nutricionais. Várias propostas têm surgido como alternativa na formulação da gordura vegetal hidrogenada sem isômeros trans.

Foram observados, nos trabalhos de WARNER; MOUNTS (1993) e SANIBAL; 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  $\alpha$ -linolênico e um conseqüente aumento proporcional na concentração dos ácidos graxos saturados.

SANIBAL; 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 deste óleo, pôde-se observar um aumento no conteúdo dos AGT, chegando a um total 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 o óleo de soja.

Preocupado com essas descobertas, 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; 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; MERWE (1992), acredita-se que os AGT podem afetar o desenvolvimento da criança pela deficiência dos ácidos araquidônico e docosahexaenóico, envolvidos na função psicomotora.

Analisando a pressão arterial em 2 grupos de mulheres grávidas, estudiosos observaram que aquelas com consumo mais elevado de AGT, durante a gestação, apresentaram maior risco de pré-eclâmpsia (WILLIAMS *et al.*, 1998).

Outro fator avaliado é que os AGT maternos podem ser transferidos para a criança também pela amamentação, de acordo com análise de leite materno em

mulheres francesas, encontrando níveis médios de trans de  $1,9\% \pm 0,2\%$  do total de lipídios (CHARDIGNY *et al.*, 1995).

Cabe destacar que 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).

Em uma outra questão, estudos apontaram 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 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.

ARAÚJO (2004) destaca, ainda, que 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.

## **4. METODOLOGIA**

Toda documentação utilizada para a revisão de literatura desta pesquisa se encontra nos idiomas: inglês, português e espanhol. As palavras-chave utilizadas foram: lipídios, ácidos graxos, óleos de fritura, oxidação, hidrólise, isomerização Cis e Trans.

Esta pesquisa é de natureza exploratória, com abordagem quantitativa e de caráter experimental.

Foram selecionadas por conveniência, para a pesquisa quantitativa, 02 Unidades de Produção de Refeição (UPR) de médio porte, caracterizado pelo número de refeições produzidas, em Brasília. Foram coletadas, nos meses de novembro e dezembro de 2006, 05 amostras de óleo de soja na UPR(1) e 06 amostras na UPR(2). As coletas foram feitas de 02 em 02 dias até o descarte do óleo pela UPR. Para a composição da amostra foram utilizados 05 tratamentos na UPR(1) e 06 tratamentos na UPR(2), que se referem a: T0: óleo de soja virgem; T1, T2, T3, T4, T5, óleos após 02, 04, 06, 08 e 10 dias de frituras intermitentes, respectivamente; 03 repetições para cada tratamento, totalizando 33 parcelas de amostras de óleo de soja, que incluem o óleo virgem e os submetidos ao processo de fritura.

As amostras coletadas foram filtradas em papel de filtro, transferidas para vidros âmbar, fechados, e imediatamente transportadas ao Laboratório de Análise de Alimentos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária-UnB, onde foram realizadas um total de 33 análises para determinação da acidez titulável, 33 para determinação dos índices de peróxido e 33 para determinação do índice de iodo, conforme as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – BRASIL (2005).

### **4.1. Análises físico-químicas**

#### **4.1.1. Acidez titulável**

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 125 ml, proveta de 50 ml e bureta de 10 ml.

**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 2 gramas em frasco Erlenmeyer de 125 ml. Adicionaram-se 25ml da solução éter-álcool (2:1) neutra. Acrescentou duas gotas do indicador de fenolftaleína titulando com solução de hidróxido de sódio 0,1N até o aparecimento da coloração rósea.

**Cálculos:**

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

v= nº de ml de solução de hidróxido de sódio 0,1N gasto na titulação

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

P= número de g da amostra

**4.1.2.Índice de peróxido**

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 250 ml, proveta de 50 ml, pipeta graduada de 1 ml, bureta de 10 ml com sub-divisões de 0,05 ml.

**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:**

Foi pesado ( $5 \pm 0,05$ ) g da amostra em frasco Erlenmeyer de 250 ml. Em seguida foi adicionado 30 ml da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 ml da solução saturada de iodeto de potássio deixando em repouso ao abrigo da luz por 1 minuto. Acrescentou-se 30 ml 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 tenha quase desaparecida. Adicionou-se 0,5 ml 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:**

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

A= nº de ml da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação da amostra.

B= nº de ml da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação do branco.

N= normalidade da solução de tiosulfato de sódio.

f= fator da solução de tiosulfato de sódio.

P= nº de g da amostra

**4.1.3. Índice de iodo pelo método de Wijs**

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 250 ml, proveta de 50 ml, pipeta graduada de 1 ml, pipetas volumétricas de 2, 5, 20 e 25 ml e bureta de 50 ml.

**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 pesada aproximadamente 0,25g em frasco Erlenmeyer de 250 ml e adicionado 10 ml de tetracloreto de carbono. Transfiri-se 25 ml de solução de Wijs no frasco Erlenmeyer que contém a amostra. O frasco foi tampado e agitado, deixando em repouso numa estufa desligada ao abrigo da luz por 30 minutos. Adicionou-se 10 ml da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 ml de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com solução tiossulfato de sódio 0,1N até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1 ml 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:**

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

P

N= normalidade da solução do tiossulfato de sódio

V<sub>b</sub>= ml gasto na titulação do branco

V<sub>a</sub>= ml gasto na titulação da amostra

P= n° de g da amostra

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela nº 02 mostra os valores encontrados para as análises físico-químicas (acidez titulável, índice de peróxido e índice de iodo) no óleo submetido ao processo de fritura, em 02 unidades de produção de refeições (UPR), em Brasília- DF.

**Tabela 2:** Resultados, em média, para acidez titulável, índice de peróxido e índice de iodo das análises físico-químicas realizadas em 11 amostras de óleo em 02 UPR(s) de Brasília- DF.

<i>Análises</i> <i>Tratamentos</i>	Acidez (% ácido oléico)		Índice de Peróxido (mg/1.000 g da amostra)		Índice de iodo (% de iodo )	
	UPR1	UPR2	UPR1	UPR2	UPR1	UPR2
To	0,14	0,19	3,34	2,67	99,72	108,85
T1	0,62	0,30	8,02	4,34	108,25	104,60
T2	0,64	0,39	9,69	6,34	104,60	100,49
T3	0,69	0,81	5,01	9,01	119,23	123,31
T4	0,91	1,03	11,03	7,52	108,85	112,76
T5	-	1,20	-	13,54	-	123,96

### Acidez

O índice de acidez é importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídios é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Por isso, a acidez está relacionada com a natureza e a qualidade da matéria prima, com a qualidade e o grau de pureza da gordura, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura.

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama de amostra e foi expresso neste estudo em % de ácido oléico.

Conforme se aumenta o número de frituras pode ocorrer maior hidrólise do óleo devido a alta temperatura e troca de umidade do alimento para o meio de

fritura, com conseqüente aumento no conteúdo de ácidos graxos livres. (MASSON,1997)

Apesar de expressivo aumento da acidez nos tratamentos da UPR1, deve-se ainda considerar que houve uma diluição dessa acidez, devido a grande quantidade de gordura acrescida ao óleo, oriunda de fritura de carne de porco, bacon e toucinho.

A grande quantidade de frituras diariamente na UPR1 fez com que a acidez aumentasse significativamente desde o primeiro tratamento(T1), ou seja, 02 dias de fritura. No intervalo do tratamento T3 (6 dias de fritura) para o tratamento T4 (08 dias de fritura) na UPR1 houve uma elevação brusca na acidez, quando foi feito o descarte do óleo, provavelmente por sua alta degradação química.

Na UPR2 houve um drástico aumento na acidez do tratamento T2 (04 dias de fritura) para T3 (06 dias de fritura). Isso ocorreu após a adição de óleo novo na fritadeira e fritura de alimentos com alto teor de água, podendo ter acelerado o processo de degradação do óleo. Com isso, a acidez se encontrava bastante elevada no momento de descarte do óleo (10<sup>o</sup> dia de fritura).

A legislação vigente (ANVISA,1999) para óleos 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 fritura no Brasil.

JORGE *et al*, (2005), em sua pesquisa com ensaios de frituras domésticas de batatas inglesas em óleo de soja, girasol e milho, observaram que a acidez do óleo de soja aumentava gradativamente com o aumento do tempo de fritura, atingindo 0,42% de ácido oléico com 7,5 horas de fritura, tempo máximo usado, ficando bem próximo do óleo virgem.

VERGARA *et al* (2006), comparando o comportamento dos óleos de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batatas, observaram que no oitavo período de fritura (40 minutos), o óleo de soja sofreu acréscimo brusco na acidez (0,33g de ácido oléico/100g), significamente superior ao valor de acidez do óleo de arroz (0,14 gr de ácido oléico/100g).

Em uma pesquisa para avaliar o efeito da relação superfície/volume e tempo de fritura, utilizando fritura intermitente de batatas chips com óleo de soja, Malacrida & Jorge (2005), observaram 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 a acidez.

## Índice de peróxido

Devido a sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio, liberando iodo que será titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador. Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação de gorduras.

O óleo de soja, por conter maior quantidade de ácidos graxos insaturados do que saturados, é mais susceptível aos processos oxidativos (ZAMBIAZI,1999).

Na UPR1, o índice de peróxido teve um aumento brusco nos 02 primeiros dias de fritura (T1) devido ao grande volume de alimento frito. Já na UPR2, o aumento do índice foi gradativo até os 04 primeiros dias de fritura(T2), isso por uma quantidade inferior de fritura em relação a UPR1.

A redução do índice de peróxido se deu com 06 dias de fritura (T3) na UPR1 enquanto na UPR2 foi com 08 dias de fritura (T4), devido também a um menor volume de alimentos fritos nessa última UPR. Essa redução do índice de peróxido se dá, pois, a partir de um determinado ponto, quando a taxa de degradação dos peróxidos torna-se superior à sua taxa de formação, originando compostos secundários no meio. A extensão e o tipo de reações definem a perda de qualidade e até o aumento de toxidez desse óleo (CHRISTOPOULOU E PERKINS, 1989; DOBARGANEZ ; PEREZ-CAMINO,1991, BOGNAR,1998).

Devido a adição de óleo novo nas fritadeiras, tanto na UPR1 como na UPR2, o índice de peróxido voltou a subir, devido a aceleração da degradação, sendo descartado na UPR1 após 08 dias de fritura e na UPR2 com 10 dias de fritura, ambos com taxas de peróxido bem elevadas.

Pela legislação brasileira (ANVISA, 1999), o índice de peróxido não pode ser superior a 10 meq/kg para óleo de soja comercial. Esse valor foi utilizado como parâmetro para esta pesquisa, por não haver no Brasil legislação específica para óleos de fritura.

O ensaio de fritura doméstica de batatas inglesas com óleos de soja, girassol e milho feito por Jorge *et al* (2005), constatou que o óleo de soja apresentou um comportamento instável durante a fritura para o índice de peróxido, atingindo 33,44 meq/kg, valor elevado comparando com o de óleo virgem (10 meq/kg).

VERGARA *et al*, (2006), observaram em seu experimento, comparando o comportamento dos óleos de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batatas, que o índice de peróxido ultrapassou o permitido para óleo virgem (10 meq/kg) já no quarto período de fritura (20 minutos) e, no décimo segundo período (1 hora), houve redução do índice de peróxido (taxa de degradação maior que a taxa de formação de compostos secundários no meio).

Na pesquisa de Malacrida & Jorge, (2005), para avaliar o efeito da relação superfície/volume e tempo de fritura, utilizando fritura intermitente de batatas chips, com óleo de soja, o índice de peróxido apresentou um comportamento instável ao longo do processo de fritura, atingindo 33,44 meq/kg em 7,25 horas de fritura, óleo este já com alta degradação e formação de compostos secundários. Este valor é elevado em relação ao padrão de óleo de soja virgem (10meq/kg).

### **Índice de iodo**

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). Sob determinadas condições, o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicérides. O índice de iodo portanto, proporciona uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas por éter. Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice.

Sob condições da análise do índice de iodo, este pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicérides.

Por essa razão, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e maior será o índice de iodo(MORETTO,1998).

Tanto na UPR1 como na UPR2, esperava-se que o índice de iodo reduzisse a cada tempo de fritura, devido a quebra da dupla ligação dos ácidos graxos insaturados. Isso não ocorreu. Na UPR1, com 02 dias de fritura (T1) o índice de iodo superou o do óleo inicial (T0), possivelmente pela fritura de grande quantidade de filé de peixe, que possui ácidos graxos insaturados em sua composição. Depois ficou oscilando, diminuindo e aumentando, até o descarte do óleo. Já na UPR2, o

índice de iodo diminuiu até 04 dias de fritura (T2). Depois, também ficou aumentando e diminuindo até o descarte do óleo.

Essa oscilação do índice de iodo, tanto na UPR1 como na UPR2, pode ser devido à heterogeneidade das amostras, resultado de uma fritura com alimentos de origem muito diversificada e também pela adição de óleo novo ao óleo já utilizado na fritadeira.

## 6. CONCLUSÃO

O principal objetivo deste estudo foi avaliar as alterações físico-químicas nos óleos submetidos ao processo de fritura intermitente nas unidades de produção de refeições em Brasília (UPRs) e, a partir dos resultados, sugerir modificações que possam contribuir para a melhoria do processo.

Observou-se que a estabilidade oxidativa do óleo de soja diminuiu ao longo dos tempos de fritura.

Em relação a acidez, nas duas UPRs, o índice elevou-se rapidamente e aumentou a cada tempo de fritura, distanciando-se muito do permitido na legislação para óleos de soja comercial.

Em se tratando do índice de peróxido observou-se uma elevada degradação do óleo no momento do descarte, principalmente da UPR2, que utilizou o óleo até o 10º dia de fritura, também distanciando do permitido pela legislação já citada.

Devido a grande diversificação dos alimentos fritos e à adição do óleo novo ao usado, houve influência no índice de iodo, dificultando a observação do comportamento do óleo de fritura perante ao iodo.

Constatou-se, neste estudo, que nas duas unidades de produção de refeições analisadas, a natureza do alimento frito é muito diversificada e o acréscimo de óleo novo ao usado se faz necessário devido ao grande volume de fritura. Esses dois fatores foram cruciais para a aceleração da degradação dos óleos, observados bem nos índices de acidez e de peróxido. Devido a isso, recomenda-se a diminuição do uso do óleo para um máximo de 06 dias (T3) e o monitoramento das condições de fritura, como: natureza do alimento frito, temperatura (em torno de 180°C) e evitar o acréscimo de óleo novo sobre o usado. Com isso, espera-se que se consiga obter um melhor controle da fritura e, conseqüentemente, alimentos fritos de melhor qualidade com manutenção da saúde da coletividade.

## 7. REFERÊNCIAS

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.

ARAÚJO, J.M.A. *Química de alimentos: teoria e prática*. UFV, 3ª ed., 2004, 478p.

ARO, A.; JAUHAINEN, M.; PARTANEN, R.; SALMINEN, I.; MUTANEN, M. Stearic acid, trans fatty acids, and dairy fat: effects on serum and lipids, apolipoproteins, and lipid transfer proteins in healthy subjects. *American Journal of Clinical Nutrition*, Bethesda, v.65, n.5, p.1419-1426, 1997.

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.; ZOCK, P.L.; STAMPFER, M.J.; WILLETT, W.C. Trans fatty acids and coronary heart disease. *N Engl J Med* 1999; 340(25):1994-8.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 16<sup>th</sup> edition, 1998.

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.

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

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.

CHRISTOPOULOU, C. N.; PERKINS, E. G. Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. *Journal American Oil Chemists' Society*, v.66, n.9, p.1360-1370, 1989.

DEL RÉ, P.V.; JORGE, N.; Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré fritos congelados. *Ciências e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 26(1): 56-63, jan.- mar., 2006.

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.

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.

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.

INNIS, S.M. Essential 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.

KRATZ, M. *et al.* Dietary mono and polyunsaturated fat acids similarly affect LDL size in healthy men and women. *Journal of Nutrition*, 132(04), 2002.

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.

LEHNINGER, A.L; NELSON, D.L; COX, M.M. *Principles of biochemistry.* 2<sup>a</sup> 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.

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.

MANTZIORIS, E.; JAMES, M.J.; GIBSON, R.A.; CLELAND, L.G. Dietary substitution with  $\alpha$ -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.

MASSON, L.; et al. Comportamiento de aceites poliinsaturados en preparación de batatas fritas para consumo inmediato :formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. Grasas y aceites, Sevilla, Espana, v.48, n.5, p.273-281, 1997.

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.

MORETTO, E; FET, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. Varela. São Paulo, 1998.

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

ORNELLAS, L. *Técnica dietética: seleção e preparo de alimentos*. 7ª ed., São Paulo, Atheneu, 2001.

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.

RIBEIRO, C.S.G. Análise de perdas em unidades de alimentação e nutrição industriais: Estudo de caso em restaurantes industriais. Dissertação – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2002.

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

RIQUE, A.B.R; SOARES, E.A; MEIRELLES, C.M. Nutrição e exercício na prevenção e controle das doenças cardiovasculares. *Revista Brasileira Medicina Esportiva*. Vol.08. nº06 , 2002. RJ.

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; FILHO, J.M. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Caderno de Tecnologia de Alimentos e Bebidas*. Edição 18, 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.

STEVENSON, S.G; VAISEY-GENSER, M; ESKIN, N.A.M. Quality control in the use of deep frying oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (6):1102-1108, 1984.

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.; ZMBIAZI, R.C. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. *B. CEPPA, Curitiba*, V.24, n.1. p. 207-220, jan./jun. 2006.

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.

ZAMBIAZI, R.Z. Oxidation reactions of vegetable oils and fats. *Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, v.33, n.1, p.1-7,1999.