

Universidade Estadual de Maringá Pós-Graduação em Física

Rony Gonçalves de Oliveira

# APLICAÇÃO DE PARÂMETROS TERMO-ÓPTICOS PARA O MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá – PR, Agosto de 2009



Universidade Estadual de Maringá Pós-Graduação em Física

Rony Gonçalves de Oliveira

# APLICAÇÃO DE PARÂMETROS TERMO-ÓPTICOS PARA O MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Maringá - PR, Agosto de 2009

À minha mãe, Delcia Gonçalves, por seu exemplo de luta e perseverança...

Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu: Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de colher o que se plantou ... *Eclesiastes 3:1,2* 

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por ter-me dado todas as condições necessárias para superar mais esta etapa da minha carreira;

À minha família, por toda força, incentivo e suporte durante este período de estudo, vocês sempre acreditaram em mim, muito obrigado!

À Scheyla Cadore, pelo amor, companheirismo e, principalmente, paciência durante todo este tempo juntos;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Medina Neto, pela confiança depositada, pela orientação e dedicação dispensadas durante estes anos de doutorado, obrigado!

Aos Profs. Drs. Mauro Luciano Baesso e Antonio Carlos Bento, pela oportunidade de participar do G.E.F.F. e pelo apoio durante todo este tempo;

Aos Profs. Drs. Luis Carlos Malacarne e Paulo Roberto Borba Pedreira, pela ajuda com as discussões e medidas de Lente Térmica realizadas no trabalho;

Ao Prof. Dr. Jesuí Visentainer, do Departamento de Química, pelas informações e ajuda com as medidas de compostos polares totais;

Aos Profs. Drs. Sandro Márcio Lima e Luís Humberto da Cunha Andrade, pela amizade e colaboração durante todo este período de pós-graduação;

Aos amigos do H-57: Daniel "Carioca", Otávio "Jacaré", Márcio "Mercí", Andressa, Nilson, Roseli, Elizandra, Evaristo, Fran Sato, Alysson, Fran Pedrochi, Nelson, Alcir, Aline, Wesley, Ana, Vinícius "Raulzito" e Pablo "Aspira", pelos momentos divertidos e também os estressantes no cotidiano do laboratório. Conviver é uma arte...

A todos os funcionários do DFI, e em especial à Akiko Nisida, pelo profissionalismo impecável e por toda ajuda durante o doutorado;

Ao CNPq, à CAPES, Fundação Araucária e UEMS, pelo suporte financeiro durante todo este projeto;

À empresa Cocamar Cooperativa Agroindustrial, pela doação dos óleos vegetais utilizados no trabalho, bem como pelas informações, importantes na etapa de preparo das amostras;

A todos os que contribuíram de forma direta ou indireta com esta pesquisa. Apesar de não ser possível citar cada um vocês, o meu muito obrigado!

## Sumário

Lista de figuras	VII
Lista de tabelas X	Ш
Resumo X	ΊV
Abstract	XV
Introdução	16
Capítulo 1 – Revisão bibliográfica	18
1.1 – Óleos e gorduras	18
1.2 – Composição química de óleos vegetais	19
1.3 – O processo de fritura	27
1.4 – Alterações em óleos vegetais	29
1.4.1 – Alterações hidrolíticas	29
1.4.2 – Alterações térmicas	30
1.4.3 – Alterações oxidativas	32
1.5 – Antioxidantes	38
1.5.1 – Classificação e mecanismos de ação	39
1.5.2 – Antioxidantes mais utilizados em alimentos	40
1.6 – Medidas analíticas em óleos de fritura	43
1.6.1 – Análise sensorial	.43
1.6.2 – Índice de iodo	44
1.6.3 – Índice de acidez	45
1.6.4 – Índice de peróxidos	47
1.6.5 – Dienos conjugados	49
1.6.6 – Compostos polares totais	51
1.6.7 – Estabilidade oxidativa	55
Capítulo 2 – Materiais e métodos	60
2.1 – Materiais	60
2.1.1 – Amostras	60
2.1.2 – Preparo de amostras	.61
2.1.2.1 – Termoxidação	61
2.1.2.2 – Fritura	62
2.2 – Métodos	65

2.2.1 – Densidade	. 65
2.2.2 – Espectroscopia de absorção no infravermelho médio	. 65
2.2.3 – Calor específico	. 66
2.2.4 – Índice de refração	. 70
2.2.5 – Coeficiente térmico do índice de refração	71
2.2.6 – Espectrometria de Lente Térmica	74
2.2.7 – Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise Termogravimétrica	. 76
2.2.8 – Compostos polares totais	77
Capítulo 3 – Resultados e discussão	78
3.1 – Óleos não aquecidos	. 78
3.2 – Óleos termoxidados	. 86
3.3 – Técnicas convencionais	. 97
3.3.1 – FTIR / ATR	. 97
3.3.2 – Compostos polares totais	103
3.3.3 – Tempo de oxidação induzida	106
3.4 – Óleos utilizados em processos de fritura	110
Capítulo 4 – Medidas de espectrometria de Lente Térmica	122
4.1 – Resultados preliminares	122
4.2 - Procedimentos para a determinação da intensidade I(t) do laser de prova	123
4.2.1 – Perfil de temperatura na amostra	124
4.2.2 – O efeito da difusão de massa	126
4.2.3 – Diferença de fase φ gerada no laser de prova	127
4.2.4 – Intensidade $I(t)$ do laser de prova no centro do detector	128
4.3 – Resultados	128
Conclusões e perspectivas	133
Apêndice	135
A – Interferometria óptica	135
A.1 – Índice de refração	135
A.2 – Coeficiente térmico do índice de refração	141
Referências bibliográficas	147

## Lista de figuras

Figura 1.1 – Representação da reação de esterificação do glicerol	. 19
Figura 1.2 – Representação de um triacilglicerol	. 19
Figura 1.3 – Representação de um ácido graxo	. 20
Figura 1.4 – Representação de ácidos graxos (a) saturado e (b) monoinsaturado	. 20
Figura 1.5 – Formação da nomenclatura de ácidos graxos	21
Figura 1.6 – Representação das configurações (a) cis e (b) trans de um ácido graxo	
insaturado	. 23
Figura 1.7 – Representação das configurações <i>cis</i> e <i>trans</i> do ácido oléico	. 24
Figura 1.8 – Representação dos ácidos (a) linoléico e (b) α-linolênico	. 24
Figura 1.9 – Representação da reação de hidrólise parcial do triacilglicerol	. 29
Figura 1.10 – Representação da reação Diels-Alder, com destaque para as ligações que se	;
alteram no processo	30
Figura 1.11 – Representação da reação de dimerização do ácido linoléico	. 31
Figura 1.12 – Mecanismo de formação de um monômero cíclico do ácido linolênico	31
Figura 1.13 – Etapa de indução no processo de autoxidação lipídica	. 33
Figura 1.14 – Etapa de propagação no processo de autoxidação lipídica	. 33
Figura 1.15 – Esquema simplificado do mecanismo de autoxidação lipídica	34
Figura 1.16 – Formação do radical alcoxil	. 34
Figura 1.17 – Formação dos produtos secundários da oxidação	. 35
Figura 1.18 – Evolução dos compostos formados durante o processo de fritura	. 37
Figura 1.19 – Mecanismo de ação para os antioxidantes primários	. 39
Figura 1.20 – Estrutura dos principais antioxidantes utilizados em óleos vegetais	. 40
<b>Figura 1.21</b> – Vitamina E: $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e $\delta$ –tocoferol e tocotrienol	. 42
Figura 1.22 – Espectro UV-vis de amostras de óleo de canola	. 50
Figura 1.23 – Espectro UV-vis de amostras de azeite de oliva	. 51
Figura 1.24 – Equipamento básico de HPLC: (a) reservatório da fase móvel; (b) bomb	a de
alta pressão; (c) válvula de injeção; (d) coluna; (e) detector; (f) coletor de solvente e	e (g)
registrador	. 53
Figura 1.25 – Esquema de uma eluição em um sistema HPLC	. 53
Figura 1.26 – Esquema de funcionamento do aparelho Rancimat	. 56
Figura 1.27 – Curva típica de condutividade elétrica vs tempo	56

Figura 1.28 – Curvas de TG para óleos de girassol termoxidados58
Figura 2.1 – Aparato experimental utilizado na termoxidação das amostras
Figura 2.2 – Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrômetro interferométrico
infravermelho por transformada de Fourier
Figura 2.3 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nas medidas de C <sub>p</sub> , com detalhes
do calorímetro67
Figura 2.4 – Curvas características de decaimento térmico para os sistemas
substrato+cadinho e substrato+cadinho+amostra69
Figura 2.5 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson-Morley modificado
utilizado para as medidas do índice de refração70
<b>Figura 2.6</b> – Número de franjas <i>vs</i> ângulo de rotação $\theta$ , para uma amostra de óleo de soja. A
linha contínua representa o ajuste pela equação (2.9)71
Figura 2.7 – Ilustração do caminho óptico de dois feixes refletidos nas paredes da cubeta,
considerando a contribuição da amostra72
Figura 2.8 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nas medidas do <i>dn/dT</i> , com
detalhe das franjas de interferência no sensor72
Figura 2.9 – Formação da lente térmica convergente ou divergente na amostra
Figura 2.10 – Transiente de sinal de lente térmica (a) convergente e (b) divergente74
Figura 2.11 – Diagrama esquemático da montagem de espectroscopia de Lente Térmica75
<b>Figura 3.1</b> – $\rho(T)$ para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes
<b>Figura 3.2</b> – $\beta(T)$ para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes 80
<b>Figura 3.3</b> – $dn/dT(T)$ para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes; a
taxa de aquecimento utilizada foi de 0,5°C/min
<b>Figura 3.4</b> – $\varphi(T)$ para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes 82
Figura 3.5 – DSC/TG para os óleos de soja e girassol, com e sem antioxidantes, em fluxo de
"ar seco", com taxa de aquecimento de 10°C/min; no detalhe a variação no DSC associada à
oxidação
Figura 3.6 – Comparação entre as medidas de DSC para o óleo de soja, sem antioxidantes,
em fluxo de "ar seco" e Nitrogênio
Figura 3.7 – DSC para o óleo de girassol, sem antioxidantes, com diferentes taxas de
aquecimento
Figura 3.8 – Isotermas de DSC, em função do tempo, para o óleo de girassol, sem
antioxidantes, na temperatura de 110°C 85

<b>Figura 3.9</b> – $n$ dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem adição de	
antioxidantes, para a temperatura de 25°C	86
<b>Figura 3.10</b> – C <sub>p</sub> dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem adição de	
antioxidantes, para a temperatura de 25°C	87
<b>Figura 3.11</b> – Densidade $\rho(T)$ para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição	0
de antioxidantes	88
<b>Figura 3.12</b> – Densidade $\rho(T)$ para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com	
adição de antioxidantes	89
<b>Figura 3.13</b> – Densidade $\rho$ dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem	
antioxidantes, para a temperatura de 25°C	89
<b>Figura 3.14</b> – Coeficiente de expansão térmica volumétrica $\beta(T)$ para os óleos de soja	
termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes	.90
<b>Figura 3.15</b> – Coeficiente de expansão térmica volumétrica $\beta(T)$ para os óleos de girassol	
termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes	91
<b>Figura 3.16</b> – Coeficiente de expansão térmica volumétrica $\beta$ dos óleos de (a) soja e (b)	
girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, para a temperatura de 50°C	92
<b>Figura 3.17</b> – $dn/dT(T)$ para os óleos de soja termoxidados, sem adição de antioxidantes	92
<b>Figura 3.18</b> – $dn/dT(T)$ para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição de	
antioxidantes	93
<b>Figura 3.19</b> – $dn/dT(T)$ para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com adição d	e
antioxidantes	94
<b>Figura 3.20</b> – $\varphi(T)$ para os óleos de soja termoxidados, sem adição de antioxidantes	94
<b>Figura 3.21</b> – $\varphi(T)$ para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição de	
antioxidantes	.95
<b>Figura 3.22</b> – $\varphi(T)$ para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com adição de	
antioxidantes	96
<b>Figura 3.23</b> – $\varphi$ dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem antioxidantes	3,
para a temperatura de 50°C	96
Figura 3.24 – Espectro FTIR/ATR do óleo de girassol não termoxidado, sem antioxidantes	S
	97
Figura 3.25 – Representação dos modos vibracionais das moléculas encontradas nos óleos	de
soja e girassol	99

<b>Figura 3.26</b> – Bandas de absorção em (a) 967 cm <sup>-1</sup> e (b) 3008 cm <sup>-1</sup> dos óleos de soja
termoxidados e com adição de antioxidantes100
Figura 3.27 – Bandas de absorção em (a) 967 cm <sup>-1</sup> e (b) 3008 cm <sup>-1</sup> dos óleos de girassol
termoxidados e sem adição de antioxidantes100
Figura 3.28 – Deconvolução das bandas de absorção em torno de (a) 967 cm <sup>-1</sup> e (b) 3008
cm <sup>-1</sup> , para o espectro do óleo de soja não aquecido, sem adição de antioxidantes 101
<b>Figura 3.29</b> – Bandas de absorção deconvoluídas em (a) 967 cm <sup>-1</sup> e (b) 3008 cm <sup>-1</sup> dos óleos
de girassol termoxidados e com adição de antioxidantes101
Figura 3.30 – Áreas das bandas de absorção em (a) 967 cm <sup>-1</sup> e (b) 3008 cm <sup>-1</sup> dos óleos de soja
termoxidados, com e sem adição de antioxidantes102
Figura 3.31 – Áreas das bandas de absorção em (a) 967 cm <sup>-1</sup> e (b) 3008 cm <sup>-1</sup> dos óleos de
girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes102
Figura 3.32 – Compostos polares totais, medidos com o instrumento analisador Testo 265,
dos óleos de soja e girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes 103
<b>Figura 3.33</b> – Índice de refração <i>vs</i> CPT normalizados para os óleos de (a) soja e (b) girassol
termoxidados, com e sem adição de antioxidantes104
<b>Figura 3.34</b> – $\rho$ , para a temperatura de 50°C, <i>vs</i> CPT normalizados para os óleos de (a) soja e
(b) girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes105
<b>Figura 3.35</b> – $\beta$ , para a temperatura de 50°C, <i>vs</i> CPT normalizados para os óleos de (a) soja e
(b) girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes105
<b>Figura 3.36</b> – $\varphi$ <i>vs</i> CPT normalizados, para a temperatura de 50°C, dos óleos de (a) soja e (b)
girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes106
Figura 3.37 – Isotermas de DSC, em função do tempo, na temperatura de 110°C, para os
óleos de soja SA107
Figura 3.38 – Isotermas de DSC, em função do tempo, na temperatura de 110°C, para os
óleos de soja CA
Figura 3.39 – Tempos de oxidação induzida para os óleos de soja, com e sem antioxidantes
<b>Figura 3.40</b> – <i>n</i> dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de $25^{\circ}$ C,
submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango110
<b>Figura 3.41</b> – $C_p$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 25°C,
submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango111

<b>Figura 3.42</b> – $\rho(T)$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de batata,
para os intervalos de temperatura entre (a) 0 e 90°C e (b) 20 e 30°C 112
<b>Figura 3.43</b> – $\rho(T)$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de frango,
para os intervalos de temperatura entre (a) 0 e 90°C e (b) 20 e 30°C113
<b>Figura 3.44</b> – $\rho$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 25°C,
submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango113
<b>Figura 3.45</b> – $\beta(T)$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de (a)
batata e (b) carne de frango 114
<b>Figura 3.46</b> – $\beta$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 50°C,
submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango 115
<b>Figura 3.47</b> – $dn/dT(T)$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de
batata
<b>Figura 3.48</b> – $dn/dT(T)$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de
frango 116
<b>Figura 3.49</b> – $\varphi(T)$ para os óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de
batata
<b>Figura 3.50</b> – $\varphi(T)$ para o óleo de girassol não aquecido, termoxidado durante 6,5 horas, e
para a água destilada 117
<b>Figura 3.51</b> – $\varphi(T)$ para os óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de
frango
<b>Figura 3.52</b> – $\varphi$ dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 50°C,
submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango118
Figura 3.53 – Áreas das bandas de absorção, em 967 cm <sup>-1</sup> , dos óleos de girassol, com
antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango 119
Figura 3.54 – Áreas das bandas de absorção, em 3008 cm <sup>-1</sup> , dos óleos de girassol, com
antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango 119
Figura 3.55 – CPT, medidos com o instrumento analisador Testo 265, dos óleos de girassol,
com antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango 120
Figura 4.1 – Transiente de LT e ajuste teórico para o óleo de soja não aquecido, sem
antioxidantes, $Pe = 26 \text{ mW}$ , tempo de exposição = 9 s, m = 20,92 e V = 9,69 122
Figura 4.2 – Transiente de LT e ajustes para o óleo de soja não aquecido, sem antioxidantes,
Pe = 26  mW, tempo de exposição = 9 s, m = 20,92 e V = 9,69 129

Figura 4.3 – Transiente de LT e ajustes para o óleo de soja termoxidado por 15 horas, sem
antioxidantes, $Pe = 26 \text{ mW}$ , tempo de exposição = 9 s, m = 20,92 e V = 9,69128
Figura 4.4 – Transiente de LT e ajustes para o óleo de soja termoxidado por 30 horas, sem
antioxidantes, $Pe = 26 \text{ mW}$ , tempo de exposição = 9 s, m = 20,92 e V = 9,69130
Figura 4.5 – Transientes de LT para uma concentração de 8 ppb da espécie absorvente, Pe =
500 mW, (a) com uma excitação óptica e (b) com duas excitações ópticas131
<b>Figura 4.6</b> – Transiente de LT para o óleo de soja não aquecido, sem antioxidantes, Pe = 26
mW, tempo de exposição = 15 s, m = 20,92 e V = 9,69 131
Figura A1 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson-Morley 135
Figura A2 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson-Morley modificado
utilizado nas medidas do índice de refração136
Figura A3 – Ilustração do feixe laser (a) atravessando a cubeta e amostra e (b) percorrendo o
caminho óptico de referência 137
Figura A4 – Ilustração do caminho óptico do feixe laser ao atravessar (a) a parede da cubeta e
(b) a amostra
<b>Figura A5</b> – Número de franjas vs ângulo de rotação $\theta$ , para uma amostra de óleo de soja. A
linha contínua representa o ajuste pela equação (A.17) 140
<b>Figura A6</b> – Número de franjas vs ângulo de rotação $\theta$ , para a água destilada
Figura A7 – Placa plana paralela, iluminada por um feixe de luz monocromático, ilustrando a
reflexão, refração e formação de franjas de interferência em um ponto P 141
Figura A8 – Placa plana paralela, iluminada por um feixe de luz monocromático, ilustrando a
reflexão de múltiplos feixes e formação de franjas de interferência no ponto P142
Figura A9 – Ilustração do caminho óptico dos feixes refletidos, considerando as
contribuições da amostra e das paredes da cubeta 143
Figura A10 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nas medidas do $dn/dT$ , com
detalhe das franjas de interferência no sensor 144
Figura A11 – Interferograma para a água destilada 145
Figura A12 – Máximos e mínimos de interferência $(m)$ em função da temperatura para a água
destilada 146
<b>Figura A13</b> – Gráfico de <i>dn/dT</i> em função da temperatura para a água destilada 146

## Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos	. 22
<b>Tabela 1.2</b> – Composição em ácidos graxos dos óleos de algodão, canola, girassol, milho	e
soja	25
Tabela 1.3 – Teor de ácidos graxos saturados e insaturados de alguns óleos vegetais	. 26
Tabela 1.4 – Principais compostos originados durante o processo de fritura	36
Tabela 1.5 – Índice de acidez de alguns óleos submetidos à termoxidação	46
Tabela 1.6 – Índice de peróxidos de alguns óleos submetidos à fritura de batatas	48
Tabela 1.7 – CPT de matérias graxas submetidas à fritura de batatas	54
Tabela 1.8 – Períodos de indução de alguns óleos submetidos à fritura de mandioca	57
Tabela 3.1 – Índice de refração e calor específico para os óleos de soja e girassol não	
aquecidos, medidos à temperatura de 25°C	78

## Resumo

Neste trabalho estudamos a utilização de parâmetros termo-ópticos para a detecção e monitoramento da degradação de óleos vegetais. Foram utilizados os óleos de soja e girassol, com e sem adição dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ. As amostras foram submetidas a ensaios de termoxidação e fritura, usando dois tipos de alimento. Foram analisados resultados de propriedades como índice de refração, calor específico, densidade, coeficiente de expansão térmica volumétrica, coeficiente térmico do índice de refração, coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, difusividade térmica e compostos polares totais. Os resultados foram analisados em termos do tempo de termoxidação e da quantidade de lotes de fritura a que foram submetidas as amostras. Foram verificadas alterações em quase todos os parâmetros analisados, tanto para o caso de amostras termoxidadas como para as submetidas a ensaios de fritura. Esses parâmetros apresentaram excelente correlação com os valores dos compostos polares totais (CPT), considerado um dos mais adequados índices na avaliação de óleos vegetais. Além dos CPT, outras técnicas convencionais também foram utilizadas na análise, como a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e a calorimetria diferencial de varredura. A parcela hidrolítica da degradação se mostrou significativa na alteração total dos óleos, mediante comparação com os resultados obtidos para as amostras apenas termoxidadas. Em função dos efeitos verificados nos transientes de Lente Térmica, um novo modelo que leva em consideração efeitos de difusão de massa foi utilizado.

## Abstract

In this work, we studied the use of thermo-optics parameters to detect and to monitor the degradation of edible oils. The soybean and sunflower oils were used, with and without addition of the citric acid and TBHQ antioxidants. The samples were submitted to thermooxidation and frying processes, using two food types. Properties as refraction index, specific heat, density, thermal coefficient of expansion, thermal coefficient of the refraction index, thermal coefficient of the electronic polarizability, thermal diffusivity and total polar compounds were analyzed. The results in terms of the thermo-oxidation time of and of the number of frying that the samples were submitted were analyzed. Modifications were observed in both cases, thermo-oxidation time and number of frying, in almost all analyzed parameters. All parameters presented excellent correlation with the values of the total polar compounds (CPT), which is considered one of the most appropriate indexes in the evaluation of edible oils. Besides CPT, other conventional techniques were also used in the analysis, as the FTIR spectroscopy and the differential scanning calorimetry (DSC). By comparison with the results obtained for the samples thermo-oxidized, the hydrolytic portion of the degradation was shown significant in the total alteration of the oils. In the direction, to understanding some new effects in the thermal lens transient, a new model, which consider the effect of mass diffusion, as applied.

### Introdução

Os óleos e gorduras compõem uma das três maiores classes de constituintes dos alimentos, ao lado das proteínas e dos carboidratos [1]. Esses compostos têm importância fundamental na dieta humana, pois além de constituírem a principal fonte de energia calórica para o organismo, fornecem elementos indispensáveis como vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K) e ácidos graxos essenciais (linoléico e linolênico), entre outros [2].

Dentre as inúmeras formas de utilização dos óleos vegetais, tem especial importância o seu uso como meio de transferência de calor em processos de fritura, que se caracterizam pela imersão de alimentos em óleo quente. Por conferir propriedades sensoriais únicas de sabor, cor e textura características, e também por ser um método rápido, prático e eficiente de preparo de alimentos, o processo de fritura tem se tornado cada vez mais popular [3].

Uma questão preocupante é que os óleos geralmente utilizados em frituras, principalmente industriais, são aquecidos repetidamente, por períodos prolongados e sob altas temperaturas (entre 160 e 200°C), interagindo com o ar, a água e os componentes dos alimentos que estão sendo fritos. Essa exposição contínua acarreta uma série de alterações em suas propriedades químicas, físicas e sensoriais, levando à formação de inúmeros compostos de degradação. Os alimentos fritos absorvem parte desse material degradado que, consequentemente, passa a fazer parte da dieta do consumidor [4].

Existem evidências da toxidade de óleos exaustivamente processados em fritura para animais em experimentação, e muitos estudos têm sido conduzidos no sentido de elucidar os possíveis riscos à saúde humana decorrentes do consumo desses materiais [5, 6]. Por se tratar de um problema de saúde pública, muitos países têm adotado regulamentações, recomendações e normas legais limitando a utilização de óleos em frituras, a fim de proteger o consumidor [7]. No Brasil, entretanto, não há legislação específica que defina legalmente o monitoramento para descarte desses produtos, tanto no âmbito industrial como no setor de restaurantes, o que possibilita o seu uso abusivo [8].

Pesquisas acerca do estado degradativo de óleos usados em fritura têm, dessa forma, adquirido cada vez mais relevância como forma de controle de qualidade, no sentido de proporcionar aos consumidores produtos inócuos e de alta qualidade. Ademais, o crescente consumo de óleos na preparação de alimentos, nos últimos tempos, tem se refletido em um aumento desses estudos dirigidos, visando conhecer um pouco mais sobre os compostos de alteração formados, estabelecer os óleos mais apropriados para fritura, bem como definir o momento em que eles devem ser descartados [9-11].

Devido à complexidade das reações e quantidade de compostos originados, muitas metodologias têm sido propostas na tentativa de identificar e quantificar a deterioração de óleos aquecidos. São comumente utilizados índices analíticos, de caráter geral, que medem as mudanças físico-químicas mais significativas. Estes, porém, evidenciam apenas parcialmente a deterioração do óleo [12, 13]. Dispõem-se também de métodos mais sofisticados, baseados em técnicas instrumentais, que quantificam de forma direta e total os compostos de alteração originados [14]. Entre as principais técnicas utilizadas no desenvolvimento das várias metodologias estão as técnicas espectroscópicas, termoanalíticas e cromatográficas. Entretanto, nenhum método se correlaciona de modo perfeito com as modificações sensoriais produzidas no decurso das reações de degradação.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é apresentar a viabilidade da utilização de parâmetros termo-ópticos, obtidos por meio de técnicas aqui denominadas "não convencionais", para a detecção e monitoramento da degradação de óleos vegetais. Para tanto, no capítulo 1 é inicialmente apresentada uma revisão bibliográfica acerca do processo de degradação lipídica, incluindo a composição química dos óleos vegetais, o processo de fritura, principais tipos de alteração e subprodutos formados, antioxidantes e também uma abordagem geral das metodologias tradicionais mais utilizadas para análise.

As amostras analisadas no trabalho, bem como os processos de preparação, são descritos no capítulo 2, onde também são apresentadas as técnicas de interferometria óptica, densimetria, calorimetria de relaxação térmica e espectrometria de Lente Térmica, empregadas para sua caracterização. Além das denominadas "não convencionais", foram também utilizadas algumas técnicas já estabelecidas e amplamente citadas na literatura como efetivas no estudo da degradação em óleos vegetais, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a espectroscopia FTIR e a determinação dos compostos polares totais.

Foram analisadas no trabalho duas variedades de óleo, tanto *in natura* como também submetidas a ensaios de termoxidação. Também foram realizados ensaios de fritura usando dois tipos de alimento. Os resultados obtidos, mediante a utilização das várias técnicas propostas, são apresentados nos capítulos 3 e 4. Esse último, mais especificamente, tem como enfoque os resultados obtidos por meio da espectrometria de Lente Térmica, bem como a análise de um novo modelo, ainda em estudo, para a interpretação dos dados experimentais.

## Capítulo 1 – Revisão bibliográfica

### 1.1. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras constituem uma parte do grupo de macronutrientes denominados lipídios, os quais se apresentam em quantidades altamente variáveis em diversos tipos de alimentos. Os lipídios têm um papel importante em nossa alimentação, pois são fontes concentradas de energia que provêm 9 Kcal/g, aproximadamente o dobro das calorias providas pelas proteínas e carboidratos. Além disso, desempenham funções importantes na fisiologia humana, como participantes na constituição de diversos tecidos, principalmente adiposo e nervoso, atuação como isolantes térmicos, promovendo a proteção dos órgãos e da pele, e precursores na síntese de hormônios e lipoproteínas. A diferença entre óleos e gorduras refere-se ao estado físico destes compostos à temperatura ambiente. O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA, resolução n° 20/77) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo o produto cujo ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. Os óleos podem ainda ser denominados azeites quando provenientes da polpa de frutos, como o de oliva e dendê [15].

De acordo com sua origem, os óleos e gorduras podem ser classificados em animais e vegetais. Os óleos vegetais representam o grupo de maior volume e diversidade, podendo ser obtidos de várias matérias-primas como a soja, girassol, canola, milho, palma, algodão, etc. Há alguns anos a demanda mundial de óleos vegetais vem apresentando constante progressão, impulsionada tanto pela questão da demanda alimentar quanto por razões energéticas. Entre os períodos 2003/2004 e 2007/2008 o consumo total de óleos cresceu 26,2%. Apesar de sua crescente utilização na fabricação de biocombustíveis, atualmente mais de 80% da produção de óleos vegetais é utilizada como alimento ou ingredientes na produção de alimentos [16].

Os maiores produtores de oleaginosas são, respectivamente, Estados Unidos, Brasil e China, os quais respondem por cerca de 50% da produção mundial. Tem especial destaque os óleos de palma, soja e canola, que juntos representam 75% da produção global. No Brasil a predominância, tanto na produção como no consumo, é do óleo de soja, que hoje corresponde a aproximadamente 96% da produção total [17]. No período 2007/2008 a produção atingiu 5,7 milhões de toneladas, com projeção de 6,7 milhões de toneladas para 2018/2019 [18]. Embora não seja o mais adequado, o óleo de soja é o mais utilizado em restaurantes e na culinária doméstica brasileira, principalmente pelos fatores disponibilidade e preço [19].

#### 1.2. Composição química de óleos vegetais

Os óleos vegetais são compostos majoritariamente por triacilgliceróis (96 a 99%), resultantes da esterificação completa do glicerol com três moléculas de ácidos graxos, conforme figura 1.1.



Figura 1.1 – Representação da reação de esterificação do glicerol [20]

Na natureza os triacilgliceróis encontram-se geralmente na forma mista, com três ácidos graxos diferentes, ou somente dois iguais, se ligando ao glicerol (figura 1.2) [21].



Figura 1.2 – Representação de um triacilglicerol

Os ácidos graxos são formados por cadeias hidrocarbonadas, com um grupo carboxila em um extremo e um grupo metil no outro, conforme figura 1.3. Geralmente, apresentam um número par de carbonos, que varia entre 4 e 26. Podem ser classificados de acordo com o comprimento da cadeia e o grau de insaturação [22, 23].

Em relação ao comprimento da cadeia, podem ser de cadeia curta (4 a 6 carbonos), média (8 a 12 carbonos), longa (14 a 18 carbonos) e muito longa (20 ou mais carbonos). O grau de insaturação é dado pelo número de duplas ligações na cadeia do ácido graxo. Assim, existem os saturados, que não apresentam nenhuma dupla ligação, e os insaturados, que podem ser monoinsaturados ou poliinsaturados. Os ácidos graxos saturados são assim chamados por conterem o número máximo de átomos de hidrogênio possível na molécula.



Ácidos graxos saturados e insaturados possuem conformações bastante diferentes. Nos saturados, as caudas hidrocarbonadas são flexíveis e podem existir em um grande número de conformações, pois cada ligação simples da cadeia tem total liberdade de rotação. A forma completamente estendida, mostrada na figura 1.3, é a conformação mais provável, sendo a de mínima energia. Os ácidos graxos insaturados, por outro lado, apresentam uma ou mais dobras rígidas, formando ângulos de ligação de 30°, causadas pelas duplas ligações não-rotatórias. Como cada dupla ligação impede a livre rotação dos átomos de carbono envolvidos, ela determina a formação de dois segmentos na cadeia hidrocarbonada [21]. Na figura 1.4 são apresentados os modelos de configuração espacial de um ácido graxo saturado e de um monoinsaturado.



Figura 1.4 - Representação de ácidos graxos (a) saturado e (b) monoinsaturado

Os ácidos graxos que ocorrem com maior freqüência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como os ácidos butírico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, entre os saturados, e os ácidos oléico, linoléico e linolênico, entre os insaturados [24]. Na nomenclatura oficial são representados pelo prefixo indicativo do número de átomos de

carbono da molécula, seguido do indicativo intermediário da natureza das ligações entre carbonos, findando com a terminação correspondente da função (ácido carboxílico  $\rightarrow \delta ico$ ). Havendo uma ou mais duplas ligações, suas posições, contadas a partir do grupo carboxila, devem estar escritas à frente do nome formado.

Outra forma de simbologia, mais resumida, utiliza a letra "C" seguida pelo número total de carbonos do ácido e, após o sinal de dois pontos (":"), o número de duplas ligações da cadeia. A posição da primeira dupla ligação é indicada na forma de potência, contada a partir do grupo CH<sub>3</sub> terminal da molécula, e assume-se que as demais estão em padrão metilenointerrompido e na conformação *cis*, a qual será discutida posteriormente. Pela posição da primeira dupla ligação, os ácidos graxos insaturados podem ser divididos em três famílias: n-9 ou  $\omega$ -9 (oléico – C18:1, eicosatrienóico – C20:3, erúcico – C22:1 e nervônico – C24:1), n-6 ou  $\omega$ -6 (linoléico – C18:2, gama-linolênico – C18:3, homo-gama-linolênico – C20:3 e araquidônico – C20:4) e ainda n-3 ou  $\omega$ -3 (alfa-linolênico – C18:3, eicosapentaenóico – C20:5 e docosahexaenóico – C22:6) [25]. A figura 1.5 apresenta a formação da nomenclatura de um ácido graxo saturado e de outro insaturado.



Figura 1.5 – Formação da nomenclatura de ácidos graxos

As propriedades físico-químicas dos ácidos graxos são dependentes da estrutura da cadeia carbônica de que são formados. A conformação dos ácidos graxos saturados, principalmente de cadeia mais longa, permite maior facilidade de agrupamento espacial entre as moléculas, diminuindo a distância entre elas e aumentando as forcas de ligação intermoleculares. Com isso, apresentam maior ponto de fusão que os ácidos graxos insaturados, ou que os saturados de cadeia mais curta. Dessa forma, quanto maior o número de ácidos graxos de cadeia curta, e maior o número de duplas ligações na composição do óleo,

menor seu ponto de fusão. Gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, constituídas por misturas de triacilgliceróis com maior número de saturações do que insaturações, apresentam maior ponto de fusão, sendo sólidas à temperatura ambiente. Analogamente, por possuírem número maior de insaturações, os óleos vegetais têm menor ponto de fusão, apresentando-se líquidos na mesma temperatura [26]. Na tabela 1.1 são apresentadas nomenclaturas e pontos de fusão de alguns ácidos graxos.

Ácido graxo	Símbolo	Ponto de fusão (°C)
Butírico (butanóico)	C4:0	-4,2
Capróico (hexanóico)	C6:0	-3,4
Caprílico (octanóico)	C8:0	16,7
Cáprico (decanóico)	C10:0	31,6
Láurico (dodecanóico)	C12:0	44,2
Mirístico (tetradecanóico)	C14:0	54,4
Palmítico (hexadecanóico)	C16:0	62,9
Esteárico (octadecanóico)	C18:0	69,6
Araquídico (eicosanóico)	C20:0	75,4
Behênico (docosanóico)	C22:0	80,0
Lignocérico (tetracosanóico)	C24:0	84,2
Oléico (9-octadecenóico), (ω-9)	C18:1 <sup>9</sup>	13,0
Linoléico (9,12-octadecadienóico), (ω-6)	C18:2 <sup>6</sup>	-5,0
Linolênico (9,12,15-octadecatrienóico), (ω-3)	C18:3 <sup>3</sup>	-11,0

Tabela 1.1 – Nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos [27]

Os ácidos graxos insaturados são mais susceptíveis à oxidação que os saturados, pois os hidrogênios alílicos (hidrogênios do carbono vizinho ao da dupla ligação) são quimicamente mais reativos que os demais [28]. Também apresentam isomeria, ou seja, a mesma fórmula molecular para substâncias diferentes. Ácidos graxos isômeros, entre si, apresentam o mesmo número de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, porém, podem apresentar posição, disposição geométrica e tipos de arranjo diferentes.

A isomeria geométrica, em particular, ocorre devido a uma rotação restrita de segmentos da molécula em torno da dupla ligação entre os dois átomos de carbono, o que determina dois possíveis arranjos para os átomos ligados a eles [29]. Em relação ao plano que contém os dois carbonos da dupla ligação, os hidrogênios ligados podem resultar do mesmo lado, dando origem a uma configuração denominada *cis* (do latim: mesmo lado). No caso dos hidrogênios apresentarem-se em lados opostos, a configuração é chamada *trans* (do latim: outro lado), conforme figura 1.6.



Figura 1.6 – Representação das configurações (a) cis e (b) trans de um ácido graxo insaturado

A maior parte dos ácidos graxos insaturados presentes nos alimentos existe na forma *cis*. A presença de ácidos graxos *trans* é praticamente desconhecida em óleos vegetais *in natura*, e apresentam-se naturalmente em baixas quantidades em alguns alimentos de origem animal, como carnes e laticínios gordurosos. São produzidos fundamentalmente em etapas do refino, na hidrogenação e em situações de estresse térmico dos óleos como, por exemplo, em processos de fritura [30].

A grande maioria dos óleos vegetais destinados ao consumo humano é submetida ao processo de refino. Este procedimento tem por objetivo melhorar a aparência, odor e sabor através da remoção do óleo bruto de substâncias como ácidos graxos livres, fosfolipídios, proteínas, carboidratos, clorofilas, carotenóides, sais inorgânicos, metais, produtos de oxidação e outros componentes [31]. As etapas do refino compreendem a degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. O aquecimento aplicado nas etapas que antecedem a desodorização, geralmente, emprega temperaturas entre 60 e 110°C. Na etapa de desodorização, entretanto, que visa a remoção dos sabores e odores indesejáveis, como resíduos de solventes e substâncias de baixo peso molecular, a temperatura varia entre 180 e 270°C. O emprego de temperaturas dessa ordem, nesta última etapa, leva à formação de ácidos graxos *trans*, mesmo que em pequenas quantidades, em todo óleo vegetal refinado [32, 33].

A mudança de configuração *cis-trans* resulta na alteração de propriedades físicoquímicas do ácido graxo. A ocorrência de insaturações *trans* promove um aumento da linearidade na cadeia carbônica dos ácidos graxos insaturados, favorecendo as interações intermoleculares. Suas propriedades físicas tornam-se, dessa forma, semelhantes à dos ácidos graxos saturados. Como conseqüência, há um aumento no ponto de fusão quando uma insaturação *cis* é convertida em *trans*. Para o ácido oléico (*cis*) representado na figura 1.7, por exemplo, o ponto de fusão é aproximadamente 13°C, enquanto para sua forma *trans*, o ácido elaídico, o ponto de fusão passa para 44°C.



Figura 1.7 – Representação das configurações cis e trans do ácido oléico

As propriedades nutricionais do ácido graxo também são alteradas na configuração *trans*. Recentemente, os ácidos graxos *trans* foram incluídos entre os fatores dietéticos de risco para doenças cardiovasculares, tendo como principal efeito metabólico a ação hipercolesterolêmica, elevando a lipoproteína de baixa densidade (LDL) e o colesterol total, reduzindo a lipoproteína de alta densidade (HDL), e gerando um aumento significativo na relação LDL/HDL [34].

Embora o valor energético de todos os ácidos graxos seja praticamente igual, existem alguns que não podem ser produzidos pelo homem em seu organismo, através de metabolismo próprio. Esses ácidos graxos são denominados essenciais e, por serem indispensáveis à saúde, devem ser adquiridos através da ingestão de alimentos, como os ácidos linoléico (C18:2,  $\omega$ -6) e  $\alpha$ -linolênico (C18:3,  $\omega$ -3), representados na figura 1.8.



Figura 1.8 – Representação dos ácidos (a) linoléico e (b) a-linolênico

Vitais ao organismo, os ácidos graxos essenciais fazem parte da membrana celular, são necessários para o transporte do colesterol, produção de energia e funcionamento do cérebro, entre outras funções [35]. A partir destes ácidos são sintetizados os ácidos araquidônico (C20:4,  $\omega$ -6), eicosapentanóico (C20:5,  $\omega$ -3) e docosahexanóico (C22:6,  $\omega$ -3), que dão origem aos eicosanóides (prostaglandinas, leucotrienos e tromboxanos), compostos que desencadeiam ampla faixa de respostas fisiológicas [36].

Na tabela 1.2 é apresentada a composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais refinados comumente utilizados no preparo de alimentos e, conforme pode-se observar, vários deles são excelentes fontes de ácidos graxos essenciais [37].

Ácidos graxos (%)	Óleo de algodão	Óleo de canola	Óleo de girassol	Óleo de milho	Óleo de soja
12:0	≤ 0,1		≤ 0,4	≤ 0,3	≤ 0,1
14:0	0,4 - 2,0	≤ 0,2	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,5
16:0	17,0-31,0	2,5-6,5	3,0 - 10,0	9,0 - 14,0	7,0-14,0
16:1	0,5 – 2,0	≤0,6	≤ 1,0	≤ 0,5	≤0,5
18:0	1,0-4,0	0,8 - 3,0	1,0 - 10,0	0,5 - 4,0	1,4 - 5,5
18:1	13,0 - 44,0	53,0 - 70,0	14,0 - 35,0	24,0-42,0	19,0 - 30,0
18:2	33,0 - 59,0	15,0 - 30,0	55,0-75,0	34,0 - 62,0	44,0-62,0
18:3	0,1 – 2,1	5,0-13,0	≤ 0,3	≤ 2,0	4,0-11,0
20:0	≤ 0,7	0,1 – 1,2	≤ 1,5	≤ 1,0	≤ 1,0
20:1	≤ 0,5	0,1 - 4,3	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 1,0
22:0	≤ 0,5	≤0,6	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 0,5
22:1	≤ 0,5	≤ 2,0	≤ 0,5		
24:0	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 0,5	≤ 0,5	
24:1		≤ 0,2	≤ 0,5		

Tabela 1.2 – Composição em ácidos graxos dos óleos de algodão, canola, girassol, milho e soja [37]

Uma grande variedade de óleos vegetais tem sido utilizada na indústria de alimentos, mais especificamente em frituras, como meio de transferência de calor. Dentre os critérios para a escolha, o preço, a disponibilidade e os aspectos nutricionais são os itens mais considerados. Com relação à resistência do óleo às alterações degradativas, o grau de insaturação é um importante ponto a ser considerado, já que é diretamente proporcional à sua taxa de oxidação.

Como parte do óleo utilizado é absorvida pelo alimento, tornando-se parte da dieta do consumidor, é necessário selecionar óleos de boa qualidade e que permaneçam estáveis por longos períodos de tempo [38]. Dessa forma, óleos como o de soja e canola, por exemplo, os quais apresentam altos teores de ácido linolênico, são considerados inadequados para uso em frituras. Este inconveniente, porém, pode ser superado pela hidrogenação parcial do óleo, que reduz seu conteúdo de ácido linolênico e aumenta o ponto de fusão.

Apesar do alto grau de insaturação, muitos óleos vegetais têm sido utilizados por estabelecimentos de *fast food*, em detrimento do uso de gorduras de origem animal e óleos vegetais que contenham uma maior porcentagem de ácidos graxos saturados. Isso se deve, principalmente, às descobertas sobre o potencial risco à saúde que a ingestão de ácidos graxos saturados produz, pois favorecem o aumento dos níveis de colesterol sangüíneo, um dos principais fatores na incidência de doenças coronarianas [39].

Outra questão muito discutida é se os ácidos graxos *trans* são mais ou menos nocivos que os ácidos graxos saturados. Estudos sobre o metabolismo das lipoproteínas humanas indicam que ambos aumentam o LDL, porém os ácidos graxos *trans* também atuam diminuindo o HDL, o que nutricionalmente é mais prejudicial [40]. Na tabela 1.3 são apresentados os teores de ácidos graxos saturados e insaturados de alguns óleos vegetais.

,	Ácidos graxos	Ácidos graxos	Ácidos graxos poliinsaturados		
Oleos	saturados (%)	monoinsaturados (%)	Linoléico (%)	Linolênico (%)	
Canola	6	58	26	10	
Girassol	11	20	69		
Milho	13	25	61	1	
Oliva	14	77	8	≤ 1	
Soja	15	24	54	7	

Tabela 1.3 – Teor de ácidos graxos saturados e insaturados de alguns óleos vegetais [27]

Embora não seja o mais adequado para uso em frituras, pelo seu alto grau de insaturação, no Brasil o óleo de soja é o mais utilizado em restaurantes e na culinária doméstica, principalmente pelo fator preço. Uma opção muita empregada é a mistura de gorduras de origem animal e óleos vegetais, o que propicia uma maior resistência a alterações e proporciona aumento na vida de prateleira do produto frito. Um óleo muito utilizado em diversos países no preparo de alimentos e processos de fritura é o óleo de palma, devido à sua composição: 50% de ácidos graxos saturados, 40% de ácidos graxos monoinsaturados e 10% de poliinsaturados. Contém também quantidades significativas, comparado com outros óleos vegetais, de vitamina E na forma de tocoferóis e tocotrienóis, os quais possuem propriedades antioxidantes. Essa combinação confere ao óleo de palma uma maior estabilidade oxidativa em relação aos demais óleos vegetais [41].

Além dos triacilgliceróis, em todos os óleos e gorduras são encontradas também pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos ou minoritários. Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2% destes compostos. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, e outros parcialmente. Aqueles que permanecem no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar suas características devido a alguma propriedade peculiar, como ação pró ou antioxidante, coloração intensa e sabor e/ou odor acentuados [42]. Alguns exemplos de componentes minoritários são os monoacilgliceróis e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, ceras, fosfolipídeos, hidrocarbonetos insolúveis, carotenóides, clorofilas, tocoferóis (vitamina E), lactonas e metilcetonas [26].

#### 1.3. O processo de fritura

A fritura por imersão é uma técnica rápida, conveniente e altamente eficaz de preparo de alimentos, que confere propriedades sensoriais únicas de cor, sabor, aroma e textura a esses produtos. No processo de fritura o alimento é submerso no óleo quente, que é o meio de transferência de calor e, como resultado, são produzidas transformações nas propriedades físico-químicas e sensoriais, tanto do alimento como do óleo utilizado. O alimento, em particular, sofre várias transformações estruturais, texturais e químicas, tornando-se saboroso e desenvolvendo aromas agradáveis. Também ocorre formação de crosta e reações de escurecimento, o que confere ao alimento aspecto crocante e cor dourada [39].

Esta forma de aquecimento é mais eficiente que o cozimento por ar quente em fornos e mais rápido que o cozimento em água, pois as temperaturas alcançadas pelo óleo no processo de fritura são superiores às alcançadas pela água em ebulição. As transformações positivas que ocorrem no alimento, entretanto, são acompanhadas por alterações indesejáveis no óleo de fritura. Por se tratar de um processo extraordinariamente complexo, a velocidade e intensidade dessas alterações dependem de uma grande quantidade de fatores.

Alguns fatores são inerentes ao próprio processo, como a temperatura empregada, o tempo de fritura e o tipo de equipamento utilizado. Outros, extrínsecos ao mesmo, relacionam-se com o tipo de óleo utilizado, sua composição, taxa de reposição, a presença de aditivos ou contaminantes, a natureza do alimento, forma de preparação (empanados, préfritos, etc.), bem como as relações superfície/volume (área superficial em contato com o ar pelo volume do óleo) e massa do óleo/massa do alimento no recipiente de fritura [43].

A temperatura do meio de fritura varia conforme a adição do alimento e os processos de evaporação de água e absorção de óleo que se desenvolvem no mesmo. O intervalo de temperatura recomendado para os diferentes tipos de alimento varia, segundo diversos estudos, entre 160 e 200°C, com um valor ótimo específico para cada alimento, tamanho e forma dos pedaços, tamanho do recipiente, entre outros [11]. Temperaturas muito baixas induzem uma maior absorção de óleo e geram alimentos de cor mais clara. Cerca de 40% a mais de óleo é absorvido para o interior do alimento quando a temperatura é 10°C menor que a recomendada. Já temperaturas muito elevadas acarretam alimentos excessivamente cozidos na superfície e incompletos no interior, além de acelerarem a decomposição do óleo [44].

O tempo de permanência do alimento no óleo quente, necessário para atingir o desenvolvimento de cor e textura adequadas, coagulação de proteínas, desidratação parcial, etc., depende do tipo de alimento e, principalmente, da temperatura utilizada, pois a

temperatura e o tempo de aquecimento são variáveis muito interdependentes. A seleção de um bom equipamento para a realização da fritura também é primordial, tanto para obtenção de alimentos fritos de maior qualidade, como para o prolongamento da vida útil do óleo. Assim, uma fritadeira adequada deve associar seu tamanho e volume com a produção esperada de alimentos, bem como permitir um controle aceitável da temperatura, por meio de termostatos. Além disso, devem ser confeccionadas em material inoxidável, a fim de evitar a introdução de contaminantes e substâncias com efeito pró-oxidante no óleo, como metais [8].

O sistema de aquecimento intermitente é muito mais destrutivo para os óleos de fritura que o sistema de aquecimento contínuo. Uma das explicações atribui o efeito a que, em temperaturas elevadas, as reações oxidativas ocorrem fundamentalmente na superfície de contato do óleo com o ar, com grande velocidade. Durante o resfriamento a velocidade das reações diminui e a solubilidade do ar aumenta, favorecendo a entrada do oxigênio atmosférico na massa do óleo, o qual é o catalisador das reações oxidativas. Assim, com o posterior aquecimento, são produzidas quantidades maiores de produtos da oxidação [43].

O incremento da relação superfície/volume também tem um drástico efeito sobre a velocidade das alterações, uma vez que seu aumento significa uma maior área superficial do óleo em contato com o ar. Os valores geralmente selecionados para a relação superfície/volume, em média, variam entre 0,5 e 1 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos normalmente usados nas fritadeiras domésticas e frigideiras, respectivamente [43].

A taxa de reposição ou adição de óleo novo no recipiente de fritura é provavelmente o mais importante fator na manutenção da qualidade do óleo de fritura. O reabastecimento com óleo novo é necessário para compensar as perdas resultantes da absorção de óleo pelo alimento durante a fritura, garantindo a manutenção da relação superfície/volume estipulada. Estudos revelam que a adição freqüente de óleo fresco durante a fritura minimiza as alterações e prolonga a vida útil do óleo de fritura [45].

O óleo é um dos componentes mais críticos no sistema de fritura. Devido à diferenciada reatividade dos ácidos graxos insaturados, o grau de insaturação é o fator mais importante para a degradação característica de qualquer tipo de óleo. A maioria dos autores recomenda o uso de óleos de insaturação média ou baixa, elevada qualidade inicial e sem próoxidantes. Óleos vegetais com alto índice de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados são mais susceptíveis a alterações. Em pouco tempo tornam-se rançosos à temperatura ambiente e apresentam qualidade inferior para operações de fritura com pequenas taxas de reposição, bem como para alimentos que necessitem de vida de prateleira mais longa [46].

#### 1.4. Alterações em óleos vegetais

Nas últimas décadas vêm crescendo o interesse sobre os efeitos fisiológicos que óleos aquecidos a elevadas temperaturas (160–200°C), principalmente na presença de ar, exercem sobre o organismo humano [47]. Durante processos de aquecimento, como a fritura, uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação que, com o decorrer do tempo, modificam as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais do óleo. À medida que cresce o tempo de utilização, a quantidade de triacilgliceróis que permanece inalterada diminui em proporção direta à quantidade de compostos de alteração que vão se formando e acumulando no óleo. Mais de 400 compostos químicos diferentes já foram identificados em óleos usados em frituras, mesmo que em quantidades mínimas [48].

Quando o alimento é submerso no óleo quente, em presença de ar, o óleo é exposto principalmente a três agentes que provocam mudanças em sua estrutura: a umidade proveniente do próprio alimento, que pode acarretar alterações hidrolíticas; o oxigênio atmosférico que penetra no óleo a partir de sua superfície de contato com o ar, provocando alterações oxidativas; e a temperatura em que o processo ocorre, a qual origina alterações térmicas [49]. Dessa forma, o nível das alterações depende, sobretudo, das características do alimento, da temperatura utilizada, da absorção de oxigênio e, consequentemente, do tempo de utilização do óleo.

#### 1.4.1. Alterações hidrolíticas

Sob o ponto de vista quantitativo, a principal modificação no óleo é introduzida pela umidade do alimento, resultando na hidrólise parcial ou total dos triacilgliceróis, conforme ilustra a figura 1.9 [3]. A hidrólise envolve a quebra de ligações éster nos triacilgliceróis, originando inicialmente ácidos graxos livres, com formação paralela de diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol.



Figura 1.9 - Representação da reação de hidrólise parcial do triacilglicerol

Os ácidos graxos livres aumentam a acidez do óleo e, em menor quantidade, promovem a formação de metilcetonas e lactonas, que podem produzir aromas desagradáveis. O surgimento de ácidos graxos livres provoca também uma maior tendência à formação de fumaça. As maiores alterações ocorrem durante o aquecimento e resfriamento, e durante o armazenamento, quando a temperatura do óleo é inferior a 100°C. Durante a fritura, entre 175 e 185°C, o processo de hidrólise tem pouca relevância, uma vez que a umidade é eliminada em forma de vapor. A reação é intensificada quando o produto a ser frito tem alto teor de água e quando existe umidade no início do aquecimento ou durante o resfriamento do óleo. Os triacilgliceróis que apresentam ácidos graxos de cadeia curta ou média ( $\leq$  12 carbonos) são mais sensíveis à hidrólise do que aqueles que possuem cadeia longa. Além disso, são mais voláteis e alguns deles, como o ácido láurico, podem produzir odores e sabores desagradáveis [50].

#### **1.4.2.** Alterações térmicas

As alterações térmicas ocorrem devido ao aquecimento do óleo, resultando na polimerização térmica. Os principais compostos resultantes desse tipo de alteração são os dímeros, cuja formação é explicada por meio de reações Diels-Alder, ou seja, reações entre uma dupla ligação e um dieno conjugado, originando, a partir de duas novas ligações carbono–carbono, um derivado ciclohexênico tetra substituído, conforme figura 1.10 [46]. Os dienos conjugados são originados sob altas temperaturas (acima de 160°C), quando ocorre a mudança de posição das duplas ligações nos ácidos graxos poliinsaturados.



Figura 1.10 – Representação da reação Diels-Alder, com destaque para as ligações que se alteram no processo

Na figura 1.11 temos a representação da reação de dimerização do ácido linoléico. O processo tem início quando, catalizada termicamente, ocorre a formação de duplas ligações conjugadas (dienos) no ácido linoléico. Esse grupo reage com a dupla ligação de, por exemplo, outro ácido linoléico presente no meio, via reação Diels-Alder, e origina dímeros. Uma vez formados dímeros, uma segunda reação pode acontecer, devido à existência de outras duplas ligações conjugadas nos ácidos graxos dos triacilgliceróis vizinhos, desencadeando a produção de trímeros que, por sua vez, continuam a polimerização [51].



Figura 1.11 – Representação da reação de dimerização do ácido linoléico [52]

O tratamento térmico, principalmente o aquecimento intermitente, também provoca a formação de monômeros cíclicos. Os monômeros mais comuns provêm de ácidos graxos com 18 carbonos, poliinsaturados, que ciclizam e sofrem uma dupla substituição no anel [53], conforme figura 1.12.



Figura 1.12 – Mecanismo de formação do um monômero cíclico do ácido linolênico [27]

Nesse processo, inicialmente o oxigênio atmosférico ( $O_2$ ), em condições favorecidas pela luz e temperatura, abstrai alguns hidrogênios alílicos da molécula do ácido linolênico, os quais posteriormente regeneram radicais livres presentes na composição do óleo. A molécula do ácido graxo sofre então uma deformação e, devido ao efeito térmico, ocorrem mudanças de posição em algumas duplas ligações da molécula originando, no caso da figura 1.12, um trieno conjugado. Os ácidos graxos vizinhos, livres ou ligados ao glicerol, também têm seus hidrogênios alílicos seqüestrados pelo oxigênio do meio, os quais podem ser novamente incorporados pela molécula do ácido linolênico. Devido ao efeito térmico, uma segunda mudança de posição das duplas ligações acontece, provocando também a ciclização da molécula. É interessante notar que na estrutura anelar formada temos a presença de um dieno conjugado, o qual pode reagir com uma dupla ligação de moléculas vizinhas, via Diels-Alder, e propagar o processo de polimerização.

Os monômeros cíclicos são compostos nutricionalmente indesejáveis, pois podem ser absorvidos pelo organismo, juntamente com os ácidos graxos, e serem prontamente assimilados pelos sistemas digestivo e linfático [54]. Pesquisas afirmam que a formação de monômeros cíclicos é significativa somente em óleos com alto conteúdo de ácido linolênico [55]. Sob o aspecto nutricional os polímeros têm pouca importância, visto que não são absorvidos pelo organismo. Entretanto, por apresentarem maior tamanho e peso molecular, a presença de polímeros tende a aumentar a viscosidade, favorecendo também a formação de espuma e induzindo uma maior absorção de óleo pelo alimento frito [50].

#### 1.4.3. Alterações oxidativas

Quanto maior a temperatura, principalmente sob aquecimento intermitente, maior é a penetração do oxigênio atmosférico no óleo, a partir de sua camada superficial, desencadeando alterações oxidativas. A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico, ou aquele que está dissolvido no óleo, reage com os ácidos graxos insaturados presentes. Óleos com maior grau de insaturação são, portanto, mais sensíveis à oxidação [56].

Denomina-se autoxidação ao processo de oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C como, por exemplo, durante o período de armazenamento do óleo ou alimento frito. Na literatura encontra-se proposta uma seqüência de reações inter-relacionadas para explicar a autoxidação dos lipídios. O processo ocorre em três etapas [57]:

 Início ou indução – o processo começa quando o oxigênio atmosférico (O<sub>2</sub>) penetra no óleo e, em condições favorecidas pela luz e calor, remove um hidrogênio alílico de um ácido graxo insaturado do triacilglicerol. Temos então a formação de radicais livres, conforme figura 1.13.



Figura 1.13 – Etapa de indução no processo de autoxidação lipídica [57]

 Propagação – esta etapa se desenvolve a partir da origem de um grande número de radicais livres formados na etapa de indução. O oxigênio reage com esses radicais livres formando radicais peróxidos, considerados os produtos primários da oxidação (figura 1.14a). Os radicais peróxidos, por sua vez, podem reagir recebendo um átomo de hidrogênio alílico de outro ácido graxo insaturado do meio e formar hidroperóxidos e mais radicais livres (figura 1.14b), os quais contribuem para realimentar a reação em cadeia.



Figura 1.14 – Etapa de propagação no processo de autoxidação lipídica [57]

 Término – Ocorre quando, após a formação de um grande número de radicais livres, essas moléculas reagem entre si produzindo compostos estáveis, os quais interrompem a reação em cadeia da etapa de propagação [58].



De modo geral, pode-se representar o mecanismo de autoxidação conforme figura 1.15.

Onde: **RH** → Ácido graxo insaturado **R'** → Radical livre **ROO'** → Radical peróxido **ROOH** → Hidroperóxido

Figura 1.15 – Esquema simplificado do mecanismo de autoxidação lipídica [59]

Os hidroperóxidos formados durante a etapa de propagação, por sua vez, são instáveis e decompõem-se inicialmente em um radical alcoxil e um radical hidroxil, conforme ilustra a figura 1.16.



hidroperóxido

radical alcoxil radical hidroxil

```
Figura 1.16 - Formação do radical alcoxil [57]
```

O radical alcoxil formado pode reagir de quatro maneiras distintas, apresentadas na figura 1.17, e originar aldeídos, cetonas e álcoois, denominados produtos secundários da oxidação. Esses compostos, altamente voláteis, são causadores de sabores e odores desagradáveis no óleo, especialmente os aldeídos.



Figura 1.17 – Formação dos produtos secundários da oxidação [57]

Os radicais livres formados em 1.17(1) e 1.17(2) realimentam a reação em cadeia da etapa de propagação, e também podem produzir monômeros oxidados, dímeros e polímeros oxidativos. As reações de 1.17(3) e 1.17(4) fazem parte da etapa de término da autoxidação, pois formam produtos estáveis.

Existem diferenças substanciais entre as alterações oxidativas originadas em baixas ou elevadas temperaturas, entretanto, em ambos os casos a via principal de obtenção de compostos de alteração inclui a formação de hidroperóxidos [60]. Em baixas temperaturas, principalmente abaixo de 100°C, a velocidade de formação dos hidroperóxidos é maior que a de sua decomposição e, portanto, os compostos formados são fundamentalmente monômeros de triacilgliceróis oxidados. Para temperaturas de fritura, entre 160 e 200°C, a velocidade de decomposição dos hidroperóxidos é maior que a de sua formação. A concentração de hidroperóxidos resulta praticamente nula e os principais compostos originados são dímeros e polímeros, já que os radicais com possibilidade de interagir são glicerídeos [61].

Outros fatores, além da temperatura, também afetam a taxa de oxidação, como o tipo de aquecimento (contínuo ou intermitente), exposição à luz (fotoxidação), relação superfície/volume utilizada, taxa de reposição do óleo novo, presença de substâncias com
efeito pró-oxidante (metais) ou antioxidante, etc. Dentre esses, um dos mais importantes é a incidência de luz, cujo principal efeito é a mudança da configuração *cis* para *trans* nos ácidos graxos insaturados [62].

Óleos que tenham sofrido processo de oxidação tendem a escurecer, aumentar a viscosidade, incrementar a formação de espumas e desenvolver sabores e aromas indesejáveis [50], principalmente pela presença dos compostos voláteis. A tabela 1.4 destaca as formas de alteração e os principais compostos originados durante o processo de fritura.

Tipo de alteração	Agente causador	Compostos resultantes	
Hidrolítica	Umidade	Ácidos graxos livres	
		Monoacilgliceróis	
		Diacilgliceróis	
		Glicerol	
Térmica	Temperatura	Monômeros cíclicos	
		Dímeros e polímeros	
Oxidativa	Ar	Monômeros oxidados	
		Dímeros e polímeros	
		Compostos voláteis (aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, etc.)	

Tabela 1.4 – Principais compostos originados durante o processo de fritura [63]

É importante ressaltar que as alterações hidrolíticas, térmicas e oxidativas estão não apenas inter-relacionadas como também superpostas. Assim, a alta temperatura tem grande incidência nos produtos de oxidação e, da mesma forma, os compostos originados na hidrólise são mais susceptíveis às alterações térmicas e oxidativas do que quando estão esterificados com o glicerol. As cetonas, aldeídos e álcoois, resultantes da oxidação, podem ser volatilizados e liberados para a atmosfera sob a forma de vapor que, por sua vez, favorece a hidrólise. Os polímeros resultantes das alterações térmicas podem causar espumas, as quais aprisionam o vapor por mais tempo no óleo, acelerando a hidrólise. Por outro lado, ao ser expulso do óleo o vapor desempenha um papel importante na redução das alterações oxidativas, pois forma uma barreira entre o oxigênio atmosférico e a superfície do óleo [39].

Em geral, os produtos da decomposição dos óleos, formados durante aquecimento e fritura, podem ser divididos em dois grandes grupos: compostos voláteis e compostos não voláteis. Os compostos voláteis são parcialmente eliminados durante a fritura, e sua importância está mais relacionada com as características sensoriais do óleo e do produto frito. Já os compostos não voláteis são de grande importância do ponto de vista nutricional, uma

vez que permanecem dissolvidos na composição do óleo de fritura e são posteriormente incorporados ao alimento frito, tornando-se parte da dieta do consumidor. Alguns desses compostos vão se acumulando no óleo com o tempo de utilização, alterando sua composição [64]. A figura 1.18 ilustra a evolução de alguns compostos de alteração originados durante o processo de fritura.



Figura 1.18 – Evolução dos compostos formados durante o processo de fritura [65]

Conforme pode-se observar, a formação de compostos de alteração é um processo dinâmico, onde temos o aumento de determinados produtos concomitantemente à diminuição da qualidade do óleo. Os efeitos visíveis originados com o tempo de utilização do óleo, como escurecimento, formação de espumas, aumento da viscosidade, surgimento de *off flavors* e *off odors*, nada mais são que reflexos da presença desses compostos de alteração hidrolítica térmica e oxidativa. Assim, a avaliação da qualidade de um óleo passa pela quantificação dessas substâncias, as quais são utilizadas como parâmetros de avaliação. Naturalmente, a quantificação desses produtos de alteração depende do momento escolhido para a análise, bem como do estado e composição inicial do óleo a ser estudado.

#### 1.5. Antioxidantes

Atualmente, uma das grandes preocupações na indústria de alimentos tem sido estabelecer o controle das alterações produzidas nos óleos vegetais durante seu uso, em função da clara relação com a qualidade e duração dos alimentos fritos. Assim, alguns aditivos vêm adquirindo papel de destaque nas últimas décadas, devido à sua contribuição na diminuição da deterioração dessas matérias graxas, bem como no aumento da vida útil dos produtos no mercado. Nesse contexto, os antioxidantes têm especial importância, pois sua efetividade como inibidor das reações autoxidativas durante o armazenamento, processamento e utilização dos óleos é indiscutível, o que abriu caminho para a legalidade de seu uso como aditivo, em quantidades limitadas [3].

Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias que, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam ou inibem significativamente a oxidação do substrato, diminuindo a velocidade das reações e prolongando seu período de indução. Esses efeitos são produzidos devido à ação do antioxidante nas diferentes etapas do processo de oxidação, e por atuar sobre diversos substratos, desde moléculas simples até complexos polímeros [66]. Além de retardar a oxidação, os antioxidantes também protegem os carotenóides, as vitaminas A e D, e outros compostos insaturados presentes na composição dos óleos [62].

O baixo custo de obtenção, eficácia, termo-resistência, neutralidade organoléptica, facilidade de aplicação e ausência reconhecida de toxidade são premissas para a seleção e utilização de um antioxidante em nível industrial [67]. Embora a grande maioria dos antioxidantes apresente pouca estabilidade mediante exposição a altas temperaturas, este é um critério extremamente importante para sua adoção em indústrias de óleos comestíveis, a fim de lhes proporcionar as melhores condições possíveis durante os processos de aquecimento e fritura a que serão submetidos [50].

Pesquisas mostram que a perda de antioxidantes presentes no óleo durante o processo de fritura estimula o início da etapa de indução da oxidação [12]. Ademais, as alterações geradas durante a fritura mostram claramente que, nesse processo, a susceptibilidade à oxidação do óleo depende mais dos antioxidantes remanescentes do que de seu nível de insaturação [68]. Assim, é extremamente importante a manutenção dos níveis de antioxidante no óleo, a fim de evitar uma iniciação rápida e uma propagação acelerada da sua oxidação durante a fritura. Dessa forma, podem-se obter alimentos fritos de melhor qualidade organoléptica e maior estabilidade, permitindo o prolongamento da vida útil do óleo.

## 1.5.1. Classificação e mecanismos de ação

Os antioxidantes podem ser classificados em primários e secundários. Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a indução e propagação da oxidação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia [69]. O mecanismo de ação para os antioxidantes primários é representado na figura 1.19.



Figura 1.19 – Mecanismo de ação para os antioxidantes primários [70]

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R' e ROO' com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Formamse então espécies inativas para a reação em cadeia (RH e ROOH) e um radical inerte (A'), procedente do antioxidante, incapaz de iniciar ou propagar reações oxidativas. Os principais e mais conhecidos antioxidantes primários são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que são sintéticos, e os tocoferóis, que são naturais [71].

Os antioxidantes secundários contribuem para retardar a reação de oxidação por mecanismos diferentes dos usados pelos antioxidantes primários [72]. Nesta categoria encontram-se:

- Agentes quelantes/sequestrantes: complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que são catalisadores da oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação. Os mais comuns são o ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).
- Removedores de oxigênio: atuam capturando o oxigênio presente no meio através de reações químicas estáveis, tornando-o, consequentemente, indisponível para atuar

como propagador da autoxidação. Ácido ascórbico e ascorbil palmitato são os melhores exemplos deste grupo.

- Sinergistas: apresentam pouca ou nenhuma atividade antioxidante, mas podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários, quando usados em combinação adequada com eles. Mesmo alguns antioxidantes primários, quando usados combinadamente, podem atuar sinergisticamente entre si.
- Compostos regeneradores de antioxidantes primários, como o ácido ascórbico, que regenera o α-tocoferol.

#### **1.5.2.** Antioxidantes mais utilizados em alimentos

Dentre os antioxidantes sintéticos, os mais utilizados na indústria de alimentos são o BHA, BHT, PG e TBHQ. O ácido cítrico, embora presente naturalmente na composição dos óleos, é também utilizado como aditivo intencional por sua efetiva ação quelante e sinergística (figura 1.20).



Figura 1.20 – Estrutura dos principais antioxidantes utilizados em óleos vegetais [73]

A estrutura fenólica da maioria destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Embora os derivados fenólicos transformem-se em radicais livres, estes podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação [74].

O BHA é uma mistura de isômeros (2-BHA e 3-BHA) na proporção 9:1. É mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais, apresentando eficiência limitada em óleos insaturados de vegetais ou sementes. Apresenta pouca estabilidade frente a temperaturas

elevadas, mas é particularmente efetivo no controle da oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como os contidos nos óleos de coco e palma [75].

O BHT é um antioxidante monofenólico que tem propriedades similares ao BHA, porém, enquanto o BHA é um sinergista para propilgalatos, o BHT não é. O BHA e o BHT são sinergistas entre si. O BHA age como sequestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como regenerador de radicais do BHA. Ambos apresentam boa solubilidade em gorduras animais e óleos vegetais, mas podem conferir odor aos alimentos quando aplicados em frituras sob altas temperaturas e por períodos prolongados.

O PG é um antioxidante trifenólico, eficiente em gorduras animais e óleos vegetais, mas com baixa estabilidade térmica. Possui uma concentração ótima de atividade como antioxidante, porém, se utilizado em níveis elevados, pode atuar como pró-oxidante [75, 76].

O TBHQ é um pó cristalino, branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras. É considerado mais eficaz em óleos vegetais que o BHA e o BHT. Em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT ou o PG. O TBHQ é considerado o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste bem ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos fritos. O ácido cítrico e o TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais, e são os antioxidantes mais utilizados na indústria brasileira [77, 78].

Entretanto, estudos toxicológicos têm demonstrado, por meio de experimentos com animais, a possibilidade de alguns antioxidantes apresentarem efeito carcinogênico [79]. Por esse motivo, vários países têm restringido o uso de antioxidantes sintéticos, a fim de eliminar a ocorrência de efeitos indesejáveis para a saúde humana [78]. O TBHQ, por exemplo, não é permitido no Canadá e na Comunidade Européia. No Brasil, o uso de antioxidantes é controlado pelo Ministério da Saúde, que limita as concentrações máximas permitidas em 200 mg/Kg para o BHA e TBHQ, e em 100 mg/Kg para o BHT [37, 73].

Os antioxidantes naturais podem ser encontrados e isolados a partir de uma grande variedade de plantas. Grãos e sementes de oleaginosas e cereais, sementes de frutas cítricas, castanhas e nozes, frutas, legumes e especiarias estão entre as diversas fontes de antioxidantes naturais. As substâncias presentes nessas fontes naturais que apresentam ação antioxidante são, principalmente, vitaminas e compostos fenólicos. Dentre os antioxidantes naturais mais utilizados podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas, como alecrim e sálvia [73]. Os compostos que compreendem o grupo da vitamina E dividem-se em duas classes distintas, ambas derivadas de um anel cromanol. A primeira série, os tocoferóis,

contém uma cadeia lateral isoprenóide saturada de 16 carbonos. A segunda, os tocotrienóis, são estruturas similares que contém uma cadeia lateral com tripla insaturação nos carbonos das posições 4, 8 e 12. Dentro de cada série, os compostos diferem entre si apenas no número e na posição dos grupos metil na estrutura anelar, conforme ilustrado na figura 1.21. O termo vitamina E refere-se aos tocoferóis e tocotrienóis coletivamente [80].



Figura 1.21 – Vitamina E:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma \in \delta$  - tocoferol e tocotrienol [81]

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente também são fabricados por síntese. Suas principais fontes são os óleos vegetais de girassol, milho, algodão, soja, oliva e amendoim [82]. Por ser um dos melhores antioxidantes naturais, o tocoferol é amplamente utilizado para inibir a oxidação de óleos e gorduras comestíveis.

A atividade antioxidante dos tocoferóis deve-se, principalmente, à sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres de uma molécula insaturada, formando um hidroperóxido e um radical tocoferoxil. O radical tocoferoxil tem menor capacidade de propagar a peroxidação lipídica que o radical peróxido. Ao invés disso, o radical tocoferoxil reage com outro radical tocoferoxil ou peróxido, formando produtos mais estáveis. No Brasil, o Ministério da Saúde permite a adição de, no máximo, 300 mg/Kg de tocoferol em óleos e gorduras como aditivo intencional, com função antioxidante [83].

## 1.6. Medidas analíticas em óleos de fritura

Uma grande diversidade de índices físico-químicos, baseados em técnicas analíticas, instrumentais e sensoriais, tem sido proposta na literatura para avaliar as alterações produzidas em óleos de fritura. Devido à complexidade das reações e quantidade de compostos formados, a maioria das metodologias se baseia na medida das mudanças físico-químicas mais significativas produzidas nesses materiais. A escolha é sempre influenciada por dois critérios: a sensibilidade do método em relação à determinada alteração, e sua correlação com a avaliação sensorial, visto que o desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis é uma das principais conseqüências da oxidação. É comum empregar-se uma combinação de métodos que contemple o monitoramento dos produtos primários e também secundários da degradação. Por se tratar de um processo dinâmico, as informações obtidas são sempre sobre um estágio particular das alterações, que variam com o decorrer do tempo de utilização do óleo. Independentemente do método escolhido, os resultados devem sempre ser confrontados com a percepção sensorial, aceitabilidade e atoxidade dos produtos fritos [67, 84].

#### 1.6.1. Análise sensorial

A avaliação sensorial do odor e sabor do óleo e seus produtos, realizada por indivíduos treinados, é considerada a mais fidedigna de todas as determinações, pois mede aquilo que é perceptível ao consumidor, traduzindo sua aceitação relativamente ao produto. Na avaliação sensorial o preparo, coleta e degustação de amostras de alimentos fritos, ao longo do tempo, possibilitam determinar o aparecimento progressivo dos produtos de degradação dos lipídios, causadores de *off flavors* e *off odors*. Extremamente sensível, o teste permite detectar quantidades da ordem de  $\mu$ g/Kg, enquanto outros métodos possuem em geral um limiar mil vezes superior. O ranço torna-se perceptível, sensorialmente, para um conteúdo lipídico peroxidado da ordem de 0,5% [85].

No entanto, esta análise não pode constituir, por si só, um método de controle. Difícil de pôr em prática e com custo elevado, a análise sensorial apresenta muitos inconvenientes. Reconhecer e quantificar sabores e odores desagradáveis exige uma longa aprendizagem, porquanto a sensação percebida não é única e modifica-se à medida que a oxidação evolui. Se por um lado os diferentes constituintes de um alimento influenciam a percepção (a natureza dos *off flavors* pode sofrer alterações pela interação com constituintes do alimento), por outro lado a sensibilidade difere de indivíduo para indivíduo.

A preferência pessoal, inerente a esta forma de avaliação, aliada às dificuldades, quer de determinação do momento exato em que um produto sofre oxidação, quer de comparação de resultados, justificam a utilização de outros testes objetivos, baseados na determinação de propriedades físicas e químicas. Apesar disso, para alguns autores a análise sensorial é insubstituível para dizer se um teste, físico ou químico, é representativo em relação à alteração de propriedades sensoriais [67].

# 1.6.2. Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes no óleo. É expresso como a massa de iodo, em g, absorvida para cada 100 g de amostra. Moléculas contendo duplas ligações entre carbonos (insaturadas) reagem com o iodo, de modo que, quanto maior a quantidade de iodo consumida, maior o número de insaturações e maior a probabilidade de ocorrência de processos oxidativos na molécula devido aos hidrogênios alílicos. Assim, uma molécula de triacilglicerol com uma dupla ligação na cadeia hidrocarbonada do acido oléico, absorverá 1/3 do iodo absorvido pela molécula que apresenta três duplas ligações na cadeia do acido linolênico. Como a reação de adição do iodo às duplas ligações carbono-carbono é lenta (30-60 minutos), deve ser conduzida sem aquecimento e na ausência de luz, para prevenir ou minimizar reações indesejáveis que elevam o consumo de iodo e induzem a resultados errôneos. Como depende da composição, para cada tipo de óleo existe um intervalo característico de valores do índice de iodo. O resultado final também depende do método empregado na determinação [39].

No método recomendado pela American Oil Chemists' Society, AOCS Cd 1–25 (método de Wijs), por exemplo, a amostra de óleo ou gordura é inicialmente fundida, caso não esteja no estado líquido, e a temperatura da fusão não deve exceder o ponto de fusão da amostra em mais de 10°C. A amostra é filtrada com papel de filtro, para remoção de impurezas sólidas e traços de umidade, e pesa-se 0,25 g da mesma em um recipiente contendo 10 mL de tetracloreto de carbono. Em seguida são adicionados 25 mL de solução de Wijs e procede-se à homogeneização da mistura agitando cuidadosamente o recipiente com movimentos de rotação. A mistura é deixada em repouso, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 30 minutos. Posteriormente adicionam-se 10 mL de uma solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titula-se então com solução de tiossulfato de sódio 0,1 M, adicionando-a lentamente e com agitação constante, até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Por fim, adiciona-se de 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e prossegue-se a titulação até o completo desaparecimento da cor

azul. Uma determinação em branco deve ser preparada, com procedimento análogo ao da amostra [86]. O índice de iodo (g de iodo/100 g de óleo) é calculado de acordo com a equação:

Índice de iodo = 
$$\frac{(V_B - V_A) \cdot f \cdot 1,27}{M}$$

Onde:

 $V_B$  – volume da solução de tiossulfato de sódio 0,1 M gasto na titulação do branco, em mL;  $V_A$  – volume da solução de tiossulfato de sódio 0,1 M gasto na titulação da amostra, em mL; f – fator da solução de tiossulfato de sódio 0,1 M;

M – massa da amostra, em g.

Com o aumento da deterioração do óleo o índice de iodo diminui, devido à quebra das ligações duplas nas reações de polimerização e oxidação, aumentando o grau de saturação da amostra e tornando-a até mesmo imprópria para o consumo. Entretanto, o uso deste parâmetro deve ser evitado quando o óleo apresenta duplas ligações conjugadas, pois nesse caso a adição de iodo não é total, resultando em valores menores para o índice [21]. Além disso, o método exige preparo das amostras e depende da habilidade do usuário na determinação do ponto final da titulação. Assim, este índice não é o mais adequado para representar as alterações que o uso prolongado do óleo sob altas temperaturas pode provocar, bem como o estado global de degradação do óleo. Como os valores dependem da composição em ácidos graxos e de processos como a hidrogenação, torna-se necessário um ajuste da metodologia para cada tipo de óleo e grau de hidrogenação.

# 1.6.3. Índice de acidez

As reações degradativas em óleos são quase sempre acompanhadas da formação de ácidos graxos livres, decorrentes da hidrólise parcial ou total dos triacilgliceróis que perfazem a quase totalidade das moléculas constituintes dos óleos vegetais. Denomina-se "acidez" a porcentagem de ácidos graxos livres presentes em um óleo, expressos como ácido oléico. O índice de acidez é definido como a massa, em mg, de hidróxido de sódio ou potássio, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra [39]. Na realidade, o resultado fornece uma idéia geral da acidez e não uma determinação específica do ácido oléico. O índice de acidez aumenta com o aumento da deterioração do óleo, uma vez que mais ácidos graxos livres estão sendo formados.

O procedimento consiste em diluir 2 g da amostra, homogênea e completamente líquida, em 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adiciona-se, então, 2 gotas do

indicador fenolftaleína e é feita a titulação com hidróxido de sódio 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, que deverá persistir por 30 s [87]. O índice de acidez, expresso em porcentagem de ácido oléico, é calculado utilizando a expressão:

Ácidos graxos livres (%) = 
$$\frac{V \cdot f \cdot 28,2}{M}$$

Onde:

V – volume da solução de hidróxido de sódio 0,01 M gasto na titulação, em mL;

f – fator da solução de hidróxido de sódio;

M – massa da amostra, em g.

A tabela 1.5 apresenta os resultados obtidos para o índice de acidez em alguns tipos de óleo submetidos à termoxidação. O processo de termoxidação, analogamente à fritura, visa submeter o óleo a altas temperaturas, porém, sem a presença do alimento. Sendo assim, a temperatura e o oxigênio são as variáveis a serem consideradas nas reações degradativas. Nesse experimento, as amostras foram aquecidas durante 8 h diárias, na temperatura de 180°C, totalizando diferentes períodos [88].

Tempo total de aquecimento ( h )	Índice de acidez (%)		
	Óleo de soja	Óleo de canola	Óleo de milho
0	0,10	0,13	0,13
8	0,27	0,27	0,27
16	0,34	0,48	0,48
24	0,41	0,67	0,62
32	0,54	0,82	0,82
40	0,68	0,96	0,95
48	0,97	1,24	1,24

Tabela 1.5 – Índice de acidez de alguns óleos submetidos à termoxidação [88]

A acidez crescente foi uma característica marcante nos óleos analisados, motivo pelo qual se recomenda que não se reutilizem óleos vegetais, principalmente pelos efeitos gastrintestinais gerados por óleos com alto índice de acidez. Vários países têm adotado limites de tolerância para o teor de ácidos graxos livres presentes em óleos de fritura. Nos Estados Unidos este valor é de 1%, na Finlândia 2,5% e na Holanda atinge 4,5%. É importante salientar que este parâmetro não reflete apenas os ácidos graxos formados durante a fritura, mas também aqueles inicialmente presentes no óleo antes do aquecimento e os extraídos dos alimentos que estão sendo fritos [89]. O resultado, portanto, depende de fatores como o tipo de óleo e seu estado inicial, bem como do tipo de alimento a ser frito, além do que a determinação envolve a dissolução da amostra e a habilidade do usuário na determinação do ponto final da titulação. Desta forma, o índice de acidez não é um dos melhores métodos para se avaliar a degradação total de um óleo de fritura.

# 1.6.4. Índice de peróxidos

O índice de peróxidos determina, em mols por 1000 g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio nas condições da medida. Essas substâncias são consideradas como peróxidos ou produtos similares, provenientes da oxidação dos óleos e gorduras. Também é definido como o conteúdo de oxigênio reativo, expresso em miliequivalentes de oxigênio, contido em 1000 g de amostra. Devido à sua ação fortemente oxidante, os peróxidos orgânicos formados durante a oxidação atuam sobre o iodeto de potássio liberando iodo, que é posteriormente titulado de acordo com a metodologia adotada [21].

O método AOCS Cd 8–53, por exemplo, orienta a pesagem de 5 g de amostra, à qual são adicionados 30 mL de solução ácido acético – clorofórmio (3:2). A mistura é agitada até a dissolução da amostra. Adiciona-se então 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e deixa-se em repouso, ao abrigo da luz, por exatamente um minuto. Acrescenta-se 30 mL de água destilada e realiza-se a titulação com solução de tiossulfato de sódio 0,1 N ou 0,01 N (de acordo com o conteúdo de peróxidos), sob agitação constante. A titulação deve prosseguir até que a coloração amarela desapareça. A seguir é adicionada 0,5 mL de solução indicadora de amido e prossegue-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Uma prova em branco deve ser preparada e titulada, com procedimento análogo ao da amostra [90]. O índice de peróxidos, expresso em meq/Kg de amostra, é calculado utilizando a expressão:

Índice de peróxidos = 
$$\frac{(V_A - V_B) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{M}$$

Onde:

V<sub>A</sub> – volume da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra, em mL;

V<sub>B</sub> – volume da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco, em mL;

N – normalidade da solução de tiossulfato de sódio;

f - fator da solução de tiossulfato de sódio;

M – massa da amostra, em g.

O índice de peróxidos cresce, por determinado tempo, com o aumento da degradação e com a quantidade de produtos de alteração oxidativa. Entretanto, os peróxidos são intermediários instáveis, sobretudo a temperaturas elevadas, decompondo-se em outras substâncias. Baseados nesse fato, diversos autores afirmam que há uma limitação no emprego dessa metodologia, a qual deve ser aplicada apenas nos estágios iniciais da degradação. Sua eficácia também depende das condições experimentais, do preparo da amostra e da determinação do ponto final da titulação, que é muito difícil para baixos valores do índice de peróxidos, mesmo na presença da solução indicadora [67].

Outro ponto negativo é que alguns compostos formados durante o processo de fritura vão aumentando seu peso molecular até que a estrutura se fracione em moléculas menores que, mesmo presentes no óleo, nem sempre são detectadas pela análise. Esse fato ocorre, principalmente, em períodos mais prolongados de aquecimento, onde a velocidade de decomposição é maior que a velocidade de formação dos peróxidos. Como a variação do nível de peróxidos ao longo do tempo ocorre de forma gaussiana (figura 1.18), um nível baixo de peróxidos nem sempre significa uma garantia de boa qualidade, pelo contrário, pode ser sinônimo de alteração pronunciada do óleo [56, 89].

A tabela 1.6 apresenta os resultados obtidos para o índice de peróxidos em alguns tipos de óleo submetidos a processo de fritura. As relações superfície/volume e massa do óleo/massa do alimento utilizadas foram, respectivamente, 1 cm<sup>-1</sup> e 5, e a temperatura, em média, foi de 180°C. Quinze lotes de batata foram fritos por um período de 5 minutos cada lote, e foram empregados intervalos de 25 minutos entre cada lote de fritura, para restabelecimento da temperatura do óleo na fritadeira. Para cada procedimento, o óleo foi aquecido por um período total de 7,5 horas [91].

	,		
Tempo de fritura ( h )	Índice de peróxidos (meq/Kg)		
	Óleo de soja	Óleo de girassol	Óleo de milho
0	3,21	0,99	1,00
0,5	7,27	9,26	14,99
1,5	6,48	8,47	16,14
2,5	19,90	8,70	15,39
3,5	10,24	10,70	11,81
4,5	8,22	9,69	14,15
5,5	9,37	26,37	14,33
6,5	20,28	29,93	18,94
7,5	33,44	33,63	18,09

Tabela 1.6 – Índice de peróxidos de alguns óleos submetidos à fritura de batatas [91]

Os óleos de soja e milho, principalmente, apresentaram comportamento muito instável para o índice de peróxidos, o que pode ser explicado pela decomposição dos peróxidos, pela introdução da umidade da batata no óleo de fritura e pela falta de reposição de óleo novo. Como o óleo da fritadeira vai sendo absorvido pelo alimento, a relação superfície/volume se modifica, acelerando o desenvolvimento das reações. Apesar dos inconvenientes, alguns pesquisadores afirmam que o índice de peróxido pode ser um indicativo de descarte quando atinge valores acima de 15 meq/Kg [50].

#### **1.6.5. Dienos conjugados**

A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados, principalmente sob temperaturas elevadas, é sempre acompanhada da formação inicial de peróxidos, hidroperóxidos e também do deslocamento de posição das duplas ligações dentro da cadeia hidrocarbonada, originando os dienos conjugados. Com o decorrer do tempo, novas alterações são produzidas e temos o surgimento de trienos conjugados e outros produtos secundários da degradação. Os dienos conjugados apresentam intensa absorção em torno de 233 nm, enquanto os trienos e outros compostos secundários têm um máximo em torno de 272 nm [92, 93].

Esta diferença é muito útil, pois permite monitorar os vários estados oxidativos com base na relação  $A_{233 nm}/A_{272 nm}$ . Quanto maior o valor dessa relação, maior o conteúdo de dienos, correspondendo ao início do processo degradativo. Por outro lado, valores pequenos de  $A_{233 nm}/A_{272 nm}$ , representam um teor maior de produtos secundários, referindo-se a estágios mais avançados das alterações. Em um trabalho sobre a estabilidade oxidativa do óleo de soja, concluiu-se que a combinação dos dienos conjugados e do índice de peróxidos proporciona informações mais precisas sobre o desenvolvimento de suas alterações do que cada um isoladamente [94].

Os dienos conjugados presentes no óleo são expressos em porcentagem de ácidos dienóicos conjugados. O método AOCS Ti 1a–64, por exemplo, orienta a pesagem de 0,1 g de amostra, que é posteriormente diluída em iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) por agitação. A concentração final deve ser de 0,01 g de amostra para cada 1 L de solvente. Acondicionada a solução em cubeta apropriada, são feitas medidas de absorbância em 233 nm usando um espectrofotômetro adequado. Várias leituras são realizadas para cada amostra, até se obter um bom valor médio para a absorbância. Caso a absorbância de alguma amostra fique fora do intervalo 0,2–0,8, novas diluições e medidas são realizadas. Também é feita uma medida do solvente puro para ser utilizada como referência na análise (branco) [95]. A porcentagem de dienos conjugados é obtida por meio da expressão:

Dienos conjugados (%) = 
$$\left(\frac{A}{b \cdot c}\right)$$

Onde:

A – absorbância em 233 nm;

b – espessura da cubeta, em cm;

c – concentração da amostra, em g/L;

Como os valores obtidos dependem da composição de ácidos graxos da amostra, o método só é comparativo quando os óleos apresentam a mesma composição inicial. Portanto, a porcentagem de dienos conjugados não pode ser usada para avaliar o estado oxidativo de diferentes espécies de óleos e gorduras. Existem também os problemas inerentes a uma medida de absorção, como reflexão e espalhamento, além da necessidade de preparo das amostras por dissolução.

As figuras 1.22 e 1.23 apresentam os espectros, nas regiões do ultravioleta e visível, obtidos para amostras de óleo de canola e azeite de oliva, respectivamente. As amostras foram submetidas a processos de termoxidação por 4 horas diárias, em uma temperatura de 180°C, durante diferentes períodos de tempo [88].



Figura 1.22 – Espectro UV-Vis de amostras de óleo de canola [88]

O espectro do óleo de canola não aquecido mostra uma forte absorção em 233 nm, devido às duplas ligações entre carbonos presentes nos ácidos oléico, linoléico e linolênico, que determinam o seu grau de insaturação [96].



Figura 1.23 – Espectro UV-Vis de amostras de azeite de oliva [88]

Com o aumento do período de aquecimento das amostras, pode-se observar o aumento das intensidades em 233 e 272 nm, e deslocamento na posição da banda de absorção para maiores comprimentos de onda. Observa-se também o decréscimo da relação A<sub>233 nm</sub>/A<sub>272 nm</sub>, evidenciando a evolução das alterações e o aparecimento de produtos de degradação secundários. Comportamento similar foi observado nos espectros das amostras de azeite de oliva. Estas mudanças nos espectros são compatíveis com as alterações estruturais que ocorrem nos ácidos graxos insaturados, livres ou esterificados em triacilgliceróis, durante o processo termoxidativo, em função das reações de isomerização e conseqüente formação de dienos e trienos conjugados.

#### **1.6.6.** Compostos polares totais (CPT)

À medida que se utiliza o óleo, a quantidade de triacilgliceróis que permanece inalterada diminui em proporção direta à quantidade de produtos de degradação que vão se formando e acumulando no mesmo. Todos esses produtos de degradação, resultantes das alterações hidrolíticas, térmicas e oxidativas, são coletivamente denominados de fração polar

ou compostos polares totais (CPT) do óleo. A fração polar é formada, de modo geral, por polímeros e produtos de decomposição. Os polímeros se referem ao grupo de todos os produtos de degradação com peso molecular superior ao do triacilglicerol (900-1000 Daltons), como dímeros, trímeros e materiais altamente polimerizados. Os produtos de decomposição referem-se ao grupo com peso molecular inferior ao do triacilglicerol, como ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, monômeros cíclicos, monômeros acíclicos e compostos voláteis. A fração apolar consiste basicamente dos triacilgliceróis inalterados, podendo existir uma quantidade muito pequena de dímeros e trímeros apolares presentes. Os triacilgliceróis provenientes de produtos cárneos, que se incorporam ao óleo quente durante a fritura também contribuem para a composição da fração apolar [39, 97].

O objetivo da quantificação dos CPT é separar a amostra de óleo nessas duas frações, possibilitando assim quantificar a alteração total produzida pelas diferentes variáveis envolvidas no processo. Como a fração polar inclui todos os compostos de alteração, quanto maior essa fração pior a qualidade do óleo e mais adiantado seu estágio de degradação. Assim, a medida dos CPT tem sido considerada, há aproximadamente três décadas, o parâmetro mais útil na avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura. Alguns países como Estados Unidos, Canadá, Japão, além de vários países europeus, adotam valores entre 24 e 27% como limite para descarte de óleos e gorduras de fritura [98].

A determinação dos CPT por cromatografia clássica em coluna (cromatografia de adsorção) é o método padrão aprovado pela International Union for Pure and Applied Chemistry – IUPAC, sendo reconhecido mundialmente como método mais confiável [99]. A cromatografia pode ser conceituada como um método de separação, na qual os constituintes da amostra são particionados entre duas fases, uma estacionária e a outra um fluído insolúvel que percola através da primeira. Assim, a técnica fundamenta-se nessa partição da amostra entre uma fase estacionária (FE), líquida ou sólida, e uma fase móvel (FM), gasosa ou líquida.

Após a separação da amostra nas frações polar e apolar, pode-se ainda identificar os constituintes da fração polar por cromatografia gasosa, caso sejam voláteis, ou por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no caso de compostos polares não voláteis. Na técnica de HPLC, por exemplo, inicialmente preenche-se uma coluna cromatográfica com pequenas partículas (FE). A fração polar da amostra, previamente preparada, é introduzida em uma extremidade da coluna por meio de uma válvula de injeção e um solvente (FM), com alto grau de pureza, é bombeado sob alta pressão através da coluna, a uma velocidade constante, arrastando consigo a fração polar. À medida que o material vai passando pela coluna, seus

componentes começam a migrar diferencialmente, de acordo com as interações de suas propriedades físico-químicas com as da FE, o que produz sua separação. Na outra extremidade da coluna encontra-se instalado um detector, que monitora todos os componentes individualmente e transmite para um registrador um sinal proporcional à sua concentração. Através do gráfico obtido, chamado cromatograma, é possível visualizar a separação e identificar os componentes do material [100]. A figura 1.24 apresenta a representação esquemática de um equipamento típico de HPLC.



Figura 1.24 – Equipamento básico de HPLC: (a) reservatório da fase móvel; (b) bomba de alta pressão; (c) válvula de injeção; (d) coluna; (e) detector; (f) coletor de solvente e (g) registrador [100]

A separação ocorre devido ao tempo que cada componente gasta para atravessar a extensão total da coluna e chegar até o detector. Esse tempo, chamado de tempo de retenção  $(t_r)$ , está relacionado com as polaridades da FM e da FE, que devem ser distintas. Por meio dos tempos de retenção e das áreas dos picos, pode-se identificar e determinar a concentração de cada componente da fração polar na amostra. A figura 1.25 ilustra uma eluição num equipamento de HPLC. O tempo que um componente não retido na coluna leva para atingir o detector é chamado t<sub>0</sub> (tempo morto), e t<sub>r</sub> é o tempo de retenção.



Figura 1.25 – Esquema de uma eluição em um sistema HPLC

Embora o resultado represente o estado total de alteração do óleo, o uso do método oficial para determinação dos CPT apresenta algumas limitações, como a demanda de pessoal treinado, além de ser extremamente trabalhoso e moroso. No caso da separação e identificação dos CPT por cromatografia gasosa ou HPLC, temos ainda o alto custo de implementação e manutenção dos equipamentos, vida útil não muito elevada das colunas cromatográficas, necessidade de preparo de amostras com solventes e o tempo elevado de análise. Neste sentido, algumas pesquisas foram realizadas na tentativa de encontrar técnicas analíticas mais rápidas para a medida dos CPT [101]. Dentre os testes rápidos disponíveis, existe o realizado por meio do instrumento analisador Testo 265, que determina a quantidade de CPT baseando-se na constante dielétrica do meio, permitindo medidas no intervalo de temperaturas entre 40 e 210°C.

A tabela 1.7 apresenta os resultados obtidos para os CPT, por cromatografia clássica, de duas matérias graxas submetidas ao processo de fritura. As relações superfície/volume e massa do óleo/massa do alimento utilizadas foram, respectivamente, 0,3 cm<sup>-1</sup> e 6, e a temperatura, em média, foi de 175°C. Quinze lotes de batata foram fritos por um período de 8 minutos cada lote, e foram empregados intervalos de 25 minutos entre cada lote de fritura para restabelecimento da temperatura do óleo na fritadeira. As matérias graxas foram aquecidas por um período aproximado de 7,5 horas, empregando reposição de óleo fresco após cada operação de fritura para manter constante a relação superfície/volume [102].

Tempo de	Compostos polares totais (%)		
fritura (h)	Óleo de soja	Gordura vegetal hidrogenada	
0	6,30	5,85	
0,5	7,65	6,40	
3,5	10,80	6,58	
5,5	12,93	6,08	
7,5	15,50	6,65	

Tabela 1.7 – CPT de matérias graxas submetidas à fritura de batatas [102]

Os valores de compostos polares totais aumentaram ao longo do tempo de fritura para os dois produtos, apresentando maiores alterações para o óleo de soja. Comparando-se os resultados com a composição em ácidos graxos insaturados verifica-se que, quanto maior a porcentagem de ácidos graxos insaturados, maior a alteração total durante a fritura. Segundo regulamentações internacionais, que estipulam valor de descarte para óleos de fritura em torno de 25% de compostos polares totais, nenhum dos produtos necessitaria ser descartado após o final da fritura.

#### 1.6.7. Estabilidade oxidativa

O processo de oxidação lipídica tem sido extensivamente estudado e revisado, pois a deterioração oxidativa nos alimentos contendo lipídios é responsável pela formação de sabores desagradáveis, diminuição da vida de prateleira e produção de compostos nutricionalmente indesejáveis nos mesmos. A estabilidade oxidativa é um parâmetro global de avaliação da qualidade de óleos e gorduras, definida como a resistência de uma amostra à oxidação. Ela é expressa pelo período de indução (PI), que é o tempo, em horas, entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos de oxidação. Além da composição química e da qualidade da matéria prima utilizada, a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais depende também das condições a que foram submetidos durante o processamento e estocagem, e da presença de compostos com atividade pró ou antioxidante [103, 104].

Para se avaliar a estabilidade oxidativa, ou sua susceptibilidade à oxidação, um óleo é submetido a condições de oxidação acelerada, sob condições padronizadas, e um ponto final é escolhido, no qual são observados sinais de deterioração. Em condições normais de armazenamento, à temperatura ambiente, as medidas seriam demasiadamente prolongadas, inviabilizando determinações práticas. Para se acelerar a oxidação, os testes incluem elevação da temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio e estocagem sob luz e agitação. Entretanto, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente. Assim, o valor obtido para o PI não deve ser entendido em termos de vida útil real, mas como um parâmetro comparativo, muito utilizado na avaliação de diferentes tipos de óleos de fritura, alterações na composição em ácidos graxos e eficiência da adição de antioxidantes [105].

Existem diversos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa, que monitoram as alterações produzidas na amostra mediante algumas análises já mencionadas anteriormente, como a análise sensorial, dienos conjugados, índice de peróxidos, entre outros. Os métodos da estufa e o Active Oxygen Method (AOM) têm sido os mais utilizados na determinação da estabilidade oxidativa. No método da estufa, 100 g de óleo são mantidos a 65°C e analisados periodicamente mediante avaliação sensorial e índice de peróxidos. Ao detectar-se sensorialmente o primeiro sinal de rancidez, ou mudança acentuada no índice de peróxidos, determina-se o PI. No método AOM a amostra de óleo é colocada num tubo imerso em meio aquecido, a 97,8°C, com fluxo de ar através do óleo. Em intervalos regulares a amostra é

retirada e o índice de peróxidos determinado. O ponto final ou PI é o tempo necessário para se atingir um índice de peróxidos de 100 meq/kg [106]. Esses dois métodos, entretanto, demandam alto consumo de reagentes e sua execução é extremamente demorada [107, 108].

Visando solucionar estes problemas, foram desenvolvidos métodos automatizados que medem a absorção de oxigênio ou a formação de compostos voláteis de oxidação. O método AOCS Cd 12b-92 baseia-se na formação de compostos voláteis, e as medidas são realizadas utilizando-se os equipamentos Rancimat ou Oil Stability Instrument (OSI) [103]. No Rancimat (figura 1.26), por exemplo, produz-se um fluxo de ar ou oxigênio através do óleo, que é mantido em um compartimento aquecido entre 100°C e 130°C. Os compostos voláteis gerados no processo de oxidação são conduzidos a um outro compartimento contendo água destilada, onde se solubilizam e aumentam a condutividade elétrica da água.



Figura 1.26 – Esquema de funcionamento do aparelho Rancimat [109]

As variações na condutividade da água destilada são registradas e, a partir da curva de condutividade elétrica ( $\mu$ S/cm) *vs* tempo determina-se o ponto de *onset*, que correspondente, na escala de tempo, ao PI ou índice de estabilidade oxidativa (figura 1.27).



Figura 1.27 – Curva típica de condutividade elétrica vs tempo [110]

A tabela 1.8 apresenta os resultados obtidos para o índice de estabilidade oxidativa em alguns tipos de óleo submetidos a processos de fritura. As relações superfície/volume e massa do óleo/massa do alimento utilizadas foram, respectivamente, 0,2 cm<sup>-1</sup> e 6, e a temperatura, em média, foi de 180° C. Foram fritos 50 lotes de mandioca palito, independentemente do tipo de óleo, por 5 horas diárias, durante 5 dias consecutivos, totalizando 25 horas de fritura para cada tipo de óleo. Durante o processo descontínuo de fritura, foram empregados intervalos de 30 minutos entre cada lote, para restabelecimento da temperatura do óleo. Quando necessário, foi feita a reposição de óleo novo na fritadeira, para manutenção da relação superfície/volume adotada. Ao final de cada dia foi realizada a filtragem do óleo, para a remoção dos resíduos formados [34].

Tempo de	Período de indução (horas)		
fritura ( h )	Óleo de algodão	Óleo de girassol	Óleo de palma
0	26,17	10,43	141,34
0,5	21,97	8,90	134,09
2,5	14,52	7,55	119,51
5,0	12,39	7,60	110,86
7,5	12,29	7,41	104,96
10,0	11,97	7,75	106,21
12,5	12,26	7,06	104,64
15,0	11,20	7,74	104,04
17,5	11,02	7,33	109,50
20,0	10,59	7,28	112,38
22,5	10,43	7,51	110,96
25,0	10,49	7,30	116,69

Tabela 1.8 – Períodos de indução de alguns óleos submetidos à fritura de mandioca [34]

Como a estabilidade oxidativa está intimamente relacionada ao grau de insaturação do óleo, eram esperados valores maiores para o óleo de palma, bem como uma menor perda da estabilidade ao longo da fritura. Para o óleo de algodão, por ser constituído de uma quantidade menor de ácidos graxos insaturados, em relação ao óleo de girassol, esperava-se que apresentasse maior resistência à oxidação. No entanto, a perda da estabilidade ocorreu em menor proporção para o óleo de girassol, provavelmente devido à presença de maiores quantidades de tocoferol total.

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas também têm sido largamente utilizadas no controle de qualidade de óleos vegetais, pois fornecem, com rapidez, dados sobre sua estabilidade oxidativa mediante seu comportamento térmico. Embora exista um número maior de técnicas, as mais utilizadas são a termogravimetria (TG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) [111].

A termogravimetria mede a perda ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo (sob temperatura constante). É muito usada na análise de processos de decomposição como, por exemplo, em estudos de comparação da estabilidade oxidativa entre vários materiais. Nestes casos, geralmente, quanto mais alta for a temperatura ou o tempo de decomposição de determinado produto, nas condições da medida, maior será sua estabilidade sob condições normais de estocagem. A termogravimetria também é útil para a quantificação de compostos voláteis de um material como, por exemplo, os produtos secundários da oxidação nos óleos de fritura [112]. Na figura 1.28 são apresentadas curvas de TG obtidas para duas amostras de óleo de girassol, submetidas a diferentes períodos de aquecimento: 30 minutos e 4 horas. As amostras foram inicialmente aquecidas, à temperatura de 190°C, em recipientes contendo 500 mL de óleo, com um diâmetro superficial de 4 cm em contato com o ar. As medidas de TG foram realizadas em atmosfera de ar, a uma vazão de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 5°C/min. Foram utilizadas 8,0±0,5 mg de amostra e a medida realizada no intervalo de temperatura entre 25 e 800°C [113].



Figura 1.28 – Curvas de TG para óleos de girassol termoxidados [113]

Observa-se um decréscimo na temperatura de *onset*, referente ao início da decomposição térmica, com o aumento do tempo de aquecimento das amostras. Assim, a estabilidade oxidativa, medida pelo período de indução relativo a essa temperatura, diminui com a evolução das alterações térmicas e oxidativas.

A calorimetria diferencial de varredura mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência em função da temperatura, enquanto são submetidas a uma programação controlada de temperatura. A amostra e a referência (geralmente um cadinho vazio) são aquecidas a uma taxa controlada, enquanto o fluxo de calor necessário para mantê-las na mesma temperatura é medido. As curvas de DSC são registradas como fluxo de calor *vs* temperatura, e a área do sinal é diretamente proporcional à quantidade de calor liberado (evento exotérmico) ou absorvido (evento endotérmico) [112].

# Capítulo 2 – Materiais e métodos

## 2.1. Materiais

## 2.1.1. Amostras

Algumas questões foram consideradas antes da escolha e aquisição das amostras a serem utilizadas no trabalho. Uma delas foi a presença de antioxidantes sintéticos na composição dos óleos vegetais disponíveis comercialmente. Os antioxidantes são substâncias que, mesmo presentes em pequenas quantidades na composição, deveriam inibir ou retardar significativamente o processo de oxidação dos óleos, aumentando sua vida de prateleira nos mercados. No Brasil, a grande maioria dos óleos comercializados possui em sua composição aditivos antioxidantes, os quais variam em quantidade e gênero segundo a marca e variedade do óleo. Essas substâncias poderiam anular ou diminuir possíveis alterações produzidas nas amostras durante os ensaios a que seriam submetidas, e mesmo durante seu armazenamento, efeito este que também se tornou objeto de interesse para o nosso estudo.

Além disso, como a grande maioria dos óleos é envasada e disponibilizada nos mercados em garrafas PET, outro problema a ser evitado, tanto quanto possível, seria o tempo já decorrido de exposição desses produtos à luz, desde o momento do refino na fábrica até o instante da aquisição no estabelecimento, a fim de minimizar os efeitos da fotoxidação. A incidência de luz, além de produzir a mudança de configuração *cis-trans* nos ácidos graxos insaturados, é um dos principais fatores que aceleram a taxa de oxidação nos óleos vegetais. Cabe lembrar que, anos atrás, quando os óleos eram envasados em latas, ao abrigo da luz, seu prazo de validade era de dois anos, enquanto que, para as atuais garrafas PET, esse período diminuiu pela metade. Portanto, produtos com diferentes datas de fabricação e sujeitos a condições desconhecidas de armazenamento poderiam apresentar, de antemão, diferentes estados oxidativos.

Dessa forma, para uma determinação mais criteriosa das propriedades a serem analisadas nos óleos vegetais, fez-se necessário a obtenção de amostras recém fabricadas e padronizadas, ou seja, produzidas sob as mesmas condições. Após contato com algumas fábricas do setor, optou-se por utilizar os óleos de soja e girassol refinados, gentilmente cedidos pela empresa Cocamar Cooperativa Agroindustrial, de Maringá–PR. Foram escolhidas variedades diferentes a fim de avaliar a influência do tipo de óleo nas alterações produzidas. Para avaliar também o efeito dos antioxidantes na evolução do processo degradativo, foram solicitadas ao fornecedor amostras COM e SEM a presença dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ. Foram utilizados, no total, aproximadamente 3 L de cada tipo de óleo. Todas as amostras foram acondicionadas em embalagens opacas de 1 L e congeladas até o momento de sua preparação.

#### 2.1.2. Preparo de amostras

Os óleos vegetais utilizados no preparo de alimentos sofrem uma série de alterações em suas propriedades nutricionais, sensoriais e físico-químicas. No processo de fritura, em particular, a degradação do óleo acontece, majoritariamente, devido às contribuições do oxigênio proveniente do ar, da temperatura em que a fritura se desenvolve e da umidade e demais componentes desprendidos do alimento.

Para uma melhor compreensão acerca dos efeitos de cada uma destas variáveis no processo, optou-se pela preparação de dois tipos de amostras: óleos degradados por termoxidação, visando analisar inicialmente as parcelas térmica e oxidativa, e também óleos degradados por fritura de alimentos, onde os três principais tipos de alteração encontram-se sobrepostos.

#### 2.1.2.1. Termoxidação

O processo de termoxidação visa submeter o óleo a altas temperaturas, semelhantes às utilizadas em processos de fritura, mas sem a presença do alimento, ou seja, a temperatura e o oxigênio são as variáveis a serem consideradas na degradação. Na termoxidação é essencial manter-se constante tanto a temperatura como a relação superfície/volume durante todo o processo, pois qualquer incremento nesses parâmetros afeta drasticamente a velocidade das alterações. O tipo de aquecimento (contínuo ou intermitente) também modifica diretamente a qualidade final do óleo, já que a hidrólise e a penetração de oxigênio atmosférico são aceleradas durante os períodos de resfriamento [43].

Os valores geralmente selecionados para a relação superfície/volume variam entre 0,5 e 1,0 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos usados em fritadeiras domésticas e frigideiras, respectivamente. Com relação à temperatura, diversos estudos recomendam o intervalo de temperaturas entre 160 e 200°C, que é o utilizado em frituras de alimentos diversos, com um ótimo de temperatura específico para cada tipo de alimento, tamanho dos pedaços, tamanho da fritadeira, entre outros fatores [11].

Tendo em vista essas especificidades, foi construído um aparato experimental para o preparo de amostras termoxidadas, ilustrado na figura 2.1. Na montagem foram utilizados quatro resistores blindados com potência de dissipação máxima de 250W, inseridas simetricamente no interior de um bloco cilíndrico de alumínio, com corrente de alimentação regulada por um controlador da marca NOVUS modelo N1100. No bloco também foram feitas aberturas para acondicionar quatro béqueres de vidro, onde seriam colocadas as quantidades de óleo a serem termoxidadas. Outro controlador de temperatura, da marca LakeShore modelo 331, foi utilizado para monitorar a temperatura dos óleos durante todo o experimento. Uma vez calibrado, o controlador NOVUS permitiu a padronização do aquecimento para todas as amostras, bem como a manutenção de uma temperatura constante no bloco, de forma a assegurar  $180\pm2\,^{\circ}$ C no óleo durante todo o processo.



Figura 2.1 – Aparato experimental utilizado na termoxidação das amostras

Dessa forma, foram preparadas amostras dos óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes, termoxidadas de modo contínuo por diferentes intervalos de tempo (5, 10, 15, 20, 25 e 30 horas), à temperatura de  $180\pm2^{\circ}$ C e mantendo constante a relação superfície/volume de 0,5 cm<sup>-1</sup>. O tempo de termoxidação, para todas as amostras, foi contado após 15 minutos de aquecimento prévio, necessários para estabilização das amostras na temperatura desejada. Todas as amostras, ao final de cada aquecimento, foram recolhidas em frascos âmbar e armazenadas à temperatura de, aproximadamente,  $-18^{\circ}$ C até o momento das análises.

## 2.1.2.2. Fritura

A fritura por imersão é um processo extraordinariamente complexo, no qual o estado final do óleo utilizado depende de uma grande quantidade de fatores. Além daqueles citados no processo de termoxidação, podem ser incluídos: o tipo de alimento, o tipo de óleo utilizado, a proporção massa do óleo / massa do alimento no recipiente de fritura, a taxa de

reposição do óleo, entre vários outros. Visando reproduzir, tanto quanto possível, as condições comumente utilizadas em frituras comerciais, porém em escala laboratorial, foi utilizado no preparo de amostras degradadas por fritura o aparato instrumental da figura 2.1 e as condições experimentais: aquecimento contínuo, temperatura de  $180\pm2^{\circ}$ C, relação superfície/volume de 0,5 cm<sup>-1</sup> e proporção massa do alimento / massa do óleo no recipiente de 1:5.

Não houve reposição de óleo nos recipientes durante as frituras, pois isso minimizaria as alterações advindas do processo, o que não era nosso objetivo. Segundo algumas pesquisas, a taxa de reabastecimento ou adição de óleo novo é provavelmente o mais importante fator na manutenção da qualidade de um óleo de fritura [39]. Ao invés disso, para compensar as perdas resultantes da absorção de óleo pelo alimento, e também para manter constante a relação superfície/volume adotada, foram realizadas frituras simultâneas nos quatro béqueres do aparato da figura 2.1. Desta forma, quando necessário, o volume de um dos béqueres era usado para completar o nível dos demais, com óleo nas mesmas condições de utilização, e o restante todo do óleo daquele béquer era descartado. Esse procedimento permitiu a manutenção do nível do óleo durante toda a fritura, bem como evitou a inserção de óleo novo na porção já alterada.

Foram utilizados dois tipos de alimento, um de origem vegetal e outro de origem animal, no intuito de verificar possíveis diferenças produzidas pela introdução de diferentes solutos na composição do óleo utilizado. Assim, foram realizados ensaios de fritura doméstica com batatas, da variedade "bintje", e com carne de frango, ambos adquiridos nos mercados locais, utilizando o óleo vegetal refinado de girassol, com adição dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ. O tempo total de fritura, para todas as amostras de óleo, foi propositalmente o mesmo. Dessa forma, o efeito da quantidade de soluto extraído do alimento poderia ser, tanto quanto possível, "isolado" das contribuições da temperatura e do oxigênio por meio de comparação com amostras apenas termoxidadas, durante o mesmo intervalo de tempo.

As batatas foram descascadas, cortadas em fatias tipo "palito" nas dimensões 10x10x35 mm, submersas em água até o momento da fritura, escorridas, secas com papel toalha e pesadas em lotes de 7 g antes de cada operação de fritura, realizada em béqueres de vidro contendo 36 mL de óleo. Cada lote foi frito por um período de 5 minutos e retirado do óleo quente. Antes de o próximo lote ser inserido no óleo, foram empregados intervalos de tempo, a fim de restabelecer a temperatura de  $180\pm2^{\circ}$ C no óleo, bem como monitorar o nível do óleo no recipiente. Foram realizados três ensaios de fritura de batatas, com duração total de

6 horas e 30 minutos para cada ensaio. Em cada ensaio foram fritos, respectivamente, 10, 20 e 30 lotes de batata. O intervalo de tempo decorrido entre a fritura de dois lotes consecutivos variou conforme o número total de lotes a ser frito naquele ensaio.

Os pedaços de peito de frango, da marca COPACOL – Cooperativa Agroindustrial Consolata, foram lavados em água e cortados em pedaços de, aproximadamente, 10x15x20 mm. Os pedaços foram pesados em lotes de 7 g, armazenados até o momento da fritura e secos com papel toalha antes de cada operação de fritura, realizada em béqueres de vidro contendo 36 mL de óleo. Cada lote de frango foi frito por um período de 5 minutos e retirado do óleo quente. Antes de o próximo lote ser inserido no óleo, foram empregados intervalos de tempo, a fim de restabelecer a temperatura de  $180\pm2$  °C no óleo, bem como monitorar o nível do óleo no recipiente. Foram realizados três ensaios de fritura de carne de frango, com duração total de 6 horas e 30 minutos para cada ensaio. Em cada ensaio foram fritos, respectivamente, 5, 10 e 15 lotes de carne de frango. O intervalo de tempo decorrido entre a fritura de dois lotes consecutivos variou conforme o número total de lotes a ser frito naquele ensaio.

O tempo de fritura, para todas as amostras, foi contado após 15 minutos de aquecimento prévio, necessários para estabilização do óleo na temperatura desejada. Foram preparadas também amostras degradadas por termoxidação durante o mesmo período de tempo utilizado nas frituras, para análises e comparações futuras. Todas as amostras foram filtradas, para eliminar possíveis partículas de alimento remanescentes, e armazenadas em frascos âmbar à temperatura de, aproximadamente, -18 °C para minimizar futuras alterações. Estas amostras foram descongeladas no momento das análises e todos os testes foram feitos em duplicatas.

## 2.2. Métodos

#### **2.2.1. Densidade** (*ρ*)

As medidas de densidade em função da temperatura foram realizadas utilizando um densímetro comercial da marca Anton Paar, modelo DMA 5000. As medidas foram realizadas no intervalo de temperaturas entre 0 e 90°C, com aquisição de valores a cada 0,5°C, para todas as amostras de óleo analisadas.

#### 2.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho médio

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos utilizando um espectrofotômetro por transformada de Fourier da marca Thermo Nicolet, modelo Nexus 670, no intervalo de freqüência entre 650 e 4000 cm<sup>-1</sup> (2,5 a 15,4  $\mu$ m). Este intervalo compreende a conhecida região de impressão digital, localizada entre 650 e 1500 cm<sup>-1</sup>. Acoplado ao espectrofotômetro, foi utilizado um acessório de refletância total atenuada (ATR). A figura 2.2 apresenta o diagrama esquemático do funcionamento do espectrofotômetro FTIR com o acessório ATR utilizado.



Figura 2.2 – Diagrama esquemático do funcionamento de um espectrofotômetro interferométrico infravermelho por transformada de Fourier

O equipamento possui uma fonte de radiação, no infravermelho médio, constituída de uma cerâmica ou óxido metálico aquecido a uma temperatura de 1500 K, um interferômetro de Michelson-Morley, formado por dois espelhos, um fixo e outro móvel, e como divisor de feixe, um cristal de KBr. A radiação, proveniente da fonte infravermelha, é dividida ao passar pelo cristal de KBr, e os feixe resultantes percorrem os dois "braços" do interferômetro, perpendiculares entre si. O feixe transmitido viaja até o espelho móvel, enquanto o feixe refletido viaja até o espelho fixo. Retornando ao divisor de feixe, os dois se recombinam, através de interferências construtivas e destrutivas, e o padrão resultante é direcionado ao acessório ATR. De acordo com a posição do espelho móvel obtém-se como máxima interferência construtiva uma determinada freqüência, de modo que todas as freqüências entre 650 e 4000 cm<sup>-1</sup> assumem o máximo de interferência ao menos uma vez, durante o espaço total percorrido por este espelho.

No acessório ATR a amostra é colocada sobre um material cristalino, de índice de refração muito alto (ZnSe). Com o ajuste adequado do ângulo de incidência, a radiação sofre várias reflexões totais internas antes de passar do cristal para o detector. Durante o processo de reflexão, o feixe se comporta como se, de fato, penetrasse um pouco na amostra antes de a reflexão ocorrer. A profundidade de penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, dependerá do comprimento de onda da radiação incidente, dos índices de refração do cristal e da amostra, e do ângulo do feixe incidente em relação à interface. A radiação "penetrada" é chamada evanescente. Se a amostra absorve radiação evanescente, ocorre uma atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como refletância total atenuada (ATR) [114].

Ao deixar o acessório ATR, o feixe é direcionado a um detector fotossensível, conhecido como MCT, constituído de um semicondutor de Mercúrio, Cádmio e Telúrio, que capta o sinal luminoso e o transforma em um interferograma (gráfico da intensidade em função do deslocamento do espelho), conforme figura 2.2. O gráfico da absorbância em função do número de onda é obtido após a transformação de Fourier, que converte o sinal monitorado no detector (interferograma) em um espectro de absorção óptica infravermelha. Foi realizada a média de 32 medidas para cada amostra, com resolução espectral de 4  $cm^{-1}$ , e os dados obtidos processados com o software Omnic.

## 2.2.3. Calor específico (C<sub>p</sub>)

As medidas de calor específico, à temperatura ambiente (300 K), foram realizadas utilizando um calorímetro de relaxação térmica. O calorímetro e o programa utilizado para a aquisição de dados foram construídos por pesquisadores do GEFF. O método de relaxação térmica se baseia na análise da variação de temperatura da amostra, em função do tempo, após a aplicação de um pulso de calor no substrato onde a amostra se encontra fixada [115].

Amostras líquidas, como os óleos analisados no trabalho, são acondicionadas em um cadinho de alumínio, o qual é fixado no substrato usando uma pequena quantidade de pasta térmica, para garantir boa condutância térmica entre eles. A quantidade de amostra depositada no cadinho durante as medidas foi, em média, 20 mg. O substrato é acoplado a um reservatório térmico através de fios de cobre. A figura 2.3 apresenta um esquema da montagem utilizada nas medidas de  $C_p$ .



Figura 2.3 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nas medidas de  $C_p$ , com detalhes do calorímetro

Na montagem, um laser de diodo em  $\lambda = 635$  nm, da marca Coherent, modelo 31-1050, potência nominal máxima de 10mW, é utilizado para gerar uma diferença de temperatura entre o conjunto substrato+cadinho+amostra e o reservatório térmico. Essa diferença de temperatura é medida em função do tempo utilizando um termopar diferencial conectado a um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Para a leitura e controle da temperatura do reservatório térmico é utilizado um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 340. Um programa de computador controla todo o processo de medida e aquisição de dados através de uma interface GPIB. Através do ajuste das curvas de excitação e relaxação térmica geradas, obtemos a capacidade térmica do sistema em análise e, posteriormente, o valor do calor específico da amostra, conforme procedimento descrito a seguir.

Consideremos inicialmente o sistema reservatório térmico+substrato+cadinho, sem amostra, a uma temperatura  $T_0$ . Quando fornecemos potência ao conjunto substrato+cadinho, através do laser de diodo, parte dessa energia é absorvida, aquecendo-os e ocasionando uma diferença de temperatura entre o conjunto e o reservatório térmico. Parte dessa energia é transferida para o reservatório, através dos fios que sustentam o substrato, do ar que envolve o mesmo e pela radiação térmica, de modo que, utilizando o princípio de conservação de energia, podemos escrever:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \tag{2.1}$$

Na qual:

P é a potência total absorvida;

*C* é a capacidade térmica do sistema substrato+cadinho;

*K* é a condutância efetiva total do sistema substrato+cadinho;

 $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre substrato+cadinho e o reservatório térmico.

Conforme o conjunto absorve energia, há também um aumento de  $\Delta T$  e, consequentemente, um aumento da quantidade de energia térmica transferida para o reservatório térmico. Após um tempo suficientemente longo, o sistema entra em um regime estacionário, e a energia absorvida é transferida ao reservatório sem produzir aumento de temperatura no conjunto substrato+cadinho. A partir deste instante a diferença de temperatura torna-se estável, e temos:

$$P = K\Delta T_{\rm max} \tag{2.2}$$

Se, nesse instante, interrompermos a incidência do laser, os fios de cobre conduzirão apenas a energia que ficou acumulada no substrato ( $C\Delta T$ ). Considerando P = 0 na equação (2.1) temos:

$$C\frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T = 0 \tag{2.3}$$

Á medida que os fios conduzem calor, a diferença de temperatura entre o conjunto e o reservatório diminui gradativamente até que  $T(t) = T_0$ , segundo a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{\rm max} e^{-t/\tau}$$
(2.4)

Na qual definimos o tempo de relaxação:

$$\mathcal{T} = \frac{C}{K} \tag{2.5}$$

Portanto, conhecendo a potência absorvida, e medindo a diferença de temperatura máxima  $\Delta T_{max}$ , obtemos a condutância térmica efetiva (*K*) usando a equação (2.2). Através do ajuste da curva  $\Delta T(t) \ge t$ , podemos obter o valor do tempo  $\tau$  e, usando as equações (2.2) e

(2.5) conseguimos determinar a capacidade térmica (*C*) do conjunto substrato+cadinho, dada por:

$$C = \mathcal{T}K = \frac{\mathcal{T}P}{\Delta T_{\max}}$$
(2.6)

Inserindo a amostra no cadinho, a capacidade térmica e o tempo de relaxação do novo sistema formado (substrato+cadinho+amostra) aumentarão. Curvas características de decaimento térmico dos sistemas substrato+cadinho e substrato+cadinho+amostra são mostradas na figura 2.4.



Figura 2.4 - Curvas características de decaimento térmico para os sistemas substrato+cadinho e substrato+cadinho+amostra

Através do ajuste numérico da curva de decaimento da temperatura do sistema substrato+cadinho+amostra, conseguimos obter os parâmetros  $\Delta T_{sistema}$  e  $\tau_{sistema}$ . Conhecidos esses parâmetros, bem como a capacidade térmica do conjunto substrato+cadinho, podemos determinar o calor específico da amostra, dado por:

$$C_{P_{amostra}} = \frac{C_{sistema} - C_{subs+cadinho}}{Massq_{amostra}} = \frac{\frac{P \cdot \tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P \cdot \tau_{subs+cadinho}}{\Delta T_{subs+cadinho}}}{Massq_{amostra}}$$
(2.7)

Para obtermos a potência absorvida, realizamos uma medida com uma amostra padrão de alumínio, de capacidade térmica conhecida. Usando a equação (2.7) obtemos:

$$P = \frac{C_{padrão}}{\left(\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}\right)}$$
(2.8)

Conhecendo a potência absorvida, a massa das amostras e, de posse das curvas de decaimento e excitação térmicas, determinamos o calor específico através da equação (2.7).

# 2.2.4. Índice de refração (*n*)

As medidas de índice de refração, em temperatura ambiente (25°C), foram realizadas utilizando um interferômetro de Michelson-Morley modificado, construído no laboratório do GEFF conforme figura 2.5.



Figura 2.5 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson-Morley modificado utilizado para as medidas do índice de refração

Nesta montagem, um feixe de luz emitido por um laser de He-Ne (marca Uniphase, modelo 1135P, potência máxima de 7 mW,  $\lambda = 632,8$  nm) é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes. Esses feixes percorrem os "braços" do interferômetro e em seguida interferem, originando um padrão de franjas que pode ser visualizado no anteparo. Amostras líquidas são acondicionadas em cubetas, confeccionadas mediante a fixação de duas lamínulas de vidro em um suporte metálico. A cubeta é fixada sobre uma mesa giratória, que permite a variação do ângulo de incidência da luz sobre ela, e depois inserida em um dos "braços" do interferômetro, orientada inicialmente de forma perpendicular em relação ao feixe. O feixe incide na cubeta com uma potência de, aproximadamente, 1,5 mW. Quando a cubeta e, portanto, a amostra, são giradas de um ângulo  $\theta$  (em relação à direção normal à superfície da amostra), provoca-se uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz.

A mudança no caminho óptico produz uma diferença de fase entre os feixes de luz, alterando o padrão de franjas de interferência no anteparo, que passa a alternar entre máximos e mínimos centrais. Esse deslocamento do padrão de franjas depende do ângulo  $\theta$  sob o qual a amostra é girada, do comprimento de onda  $\lambda$  da fonte de luz utilizada, da espessura *L* da amostra, da espessura *l* das paredes da cubeta (lamínulas), do índice de refração  $n_c$  das paredes da cubeta e, é claro, do índice de refração *n* da amostra. A relação entre o número de franjas deslocadas (*N*) e o ângulo  $\theta$  é dada pela equação:

$$N(\theta) = \frac{2L}{\lambda} \left( 1 - n - \cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta} \right) + \frac{4l}{\lambda} \left[ \frac{n_c \cos(\theta - \theta_1)}{\cos\theta_1} - n_c + 1 \right]$$
(2.9)

Na qual  $\theta_1$  é dado pela expressão:

$$\theta_{1} = \arg \operatorname{sen}\left(\frac{\operatorname{sen}\theta}{n_{c}}\right) \tag{2.10}$$

A partir dos dados experimentais construímos o gráfico do número de franjas *N versus*  $\theta$ , conforme o apresentado na figura 2.6.



Figura 2.6 – Número de franjas *vs* ângulo de rotação *θ*, para uma amostra de óleo de soja. A linha contínua representa o ajuste pela equação (2.9)

Com o ajuste da equação (2.9) aos dados experimentais obtemos o valor do índice de refração da amostra. O método possibilita a determinação de n com precisão da ordem de  $10^{-3}$ . Mais detalhes sobre a montagem e a teoria envolvida estão descritos no Apêndice A.1.

## 2.2.5. Coeficiente térmico do índice de refração (*dn/dT*)

As medidas do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT), em função da temperatura, foram realizadas utilizando a técnica interferométrica, baseada nas múltiplas reflexões em uma placa paralela. Esta técnica foi desenvolvida recentemente em nosso grupo e vem sendo aplicada, com sucesso, para medidas do dn/dT de diversos líquidos, e também nas medidas do dS/dT de vidros e cristais ópticos [116-118]. Para a realização das medidas, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo com 5 mm de espessura, da marca Hellma, cujas superfícies paralelas funcionam como semi–espelhos. A figura 2.7 ilustra o caminho óptico percorrido pelos feixes refletidos na primeira e segunda superfícies da cubeta:


Figura 2.7 – Ilustração do caminho óptico de dois feixes refletidos nas paredes da cubeta, considerando a contribuição da amostra

Onde *n* e  $n_c$  são os índices de refração da amostra e da cubeta, *L* e *l* são as espessuras da amostra e da cubeta, e  $\theta e \phi$  são os ângulos de refração. O diagrama da montagem utilizada é apresentado na figura 2.8.



Figura 2.8 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nas medidas do dn/dT, com detalhe das franjas de interferência no sensor

A fonte de luz utilizada na montagem foi um laser de He-Ne (marca Coherent, modelo 31-2033-000, potência nominal de 5 mW,  $\lambda = 632,8$  nm), de polarização randômica. O feixe de luz passa por uma lente convergente, com 10 cm de foco e fixada a 10 cm do laser, e incide expandido na amostra, que está posicionada a uma distância de, aproximadamente, 40 cm da lente. A amostra é colocada dentro de um forno resistivo e um controlador, da marca Lakeshore, modelo 340, realiza a variação de sua temperatura, usando como sensor um PT100 calibrado. O feixe incide quase perpendicular à amostra ( $\gamma \approx 0,8^{\circ}$  em relação à reta normal à superfície da amostra) e os feixes refletidos pelas superfícies da cubeta se sobrepõem,

originando franjas de interferência. O padrão de franjas passa por uma lente convergente, com 3 cm de foco, e incide expandido em um fotodiodo de silício, posicionado a uma distância de 25 cm da lente e com diâmetro ativo de 3 mm. Nesta configuração, o espaçamento resultante entre as franjas no fotodiodo é, aproximadamente, 10 mm, de modo que a diferença de intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida.

O aquecimento da amostra gera um deslocamento no padrão de franjas, associado à variação do índice de refração da amostra com a temperatura. O deslocamento das franjas produz variação da tensão nos terminais do fotodiodo, que é medida por meio de um nanovoltímetro da marca Keithley, modelo 2182. Os dados são armazenados num micro computador para posterior análise. Como a presença de correntes de ar próximo ao forno, durante a medida, pode provocar oscilações de temperatura na amostra, foi utilizado um *shield* para minimizar este efeito.

Para a montagem utilizada, e conforme se pode verificar na figura 2.7, a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na primeira e segunda superfícies da cubeta pode ser escrita como:

$$\Delta s = 2nL\cos\theta + 4n_c l\cos\phi = m\lambda \tag{2.11}$$

Derivando a equação (2.11) com relação à temperatura e considerando  $\theta \in \phi$  suficientemente pequenos, obtemos:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) + \left\{n\alpha_{c} + \frac{2l}{L}\left[\left(\frac{dn_{c}}{dT}\right) + n_{c}\alpha_{c}\right]\right\} = \frac{\lambda}{2L}\left(\frac{dm}{dT}\right)$$
(2.12)

Na equação (2.12) o termo dm/dT é obtido experimentalmente, e o termo entre colchetes depende das propriedades da cubeta (espessura *l*, índice de refração  $n_c$ , coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha_c$  e coeficiente térmico do índice de refração  $dn_c/dT$ ) e da amostra (espessura *L* e índice de refração *n*). Entretanto, para as amostras e cubetas utilizadas em nosso trabalho, o termo entre colchetes, da ordem de 10<sup>-7</sup>, é muito pequeno quando comparado ao primeiro termo da equação (2.12), da ordem de 10<sup>-4</sup>. Podemos, portanto, despreza-lo no cálculo do dS/dT, o que resulta:

$$\frac{dS}{dT} \approx \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right)$$
(2.13)

Mais detalhes sobre a montagem e teoria envolvidas estão descritos no Apêndice A.2.

## 2.2.6. Espectrometria de Lente Térmica

O efeito de lente térmica é gerado quando uma radiação laser, com perfil de distribuição de intensidade do tipo gaussiano, incide em um material e a fração de energia absorvida produz uma variação de temperatura radial  $\Delta T(r)$ . A variação de temperatura resulta, portanto, maior no centro do feixe (r = 0) do que na borda (r > 0), seguindo o perfil de distribuição de intensidade do laser. Essa variação de temperatura provoca uma mudança no índice de refração da região iluminada do material, proporcional a  $\Delta T(r)$ . Quando a frente de onda de um outro feixe laser atravessa a região aquecida, sofre um deslocamento de fase, provocando no feixe desse laser uma divergência ou convergência, de acordo com a natureza do material (figura 2.9). Este efeito é semelhante ao provocado por uma lente.



Figura 2.9 – Formação da lente térmica convergente ou divergente na amostra

Este efeito pode ser observado em sólidos, líquidos e gases, mesmo quando estes materiais são extremamente transparentes. Quando a variação do caminho óptico com a temperatura é positiva, temos a formação de uma lente térmica convergente, como ilustra a figura 2.10(a). Caso contrário, temos a formação de uma lente térmica divergente, conforme figura 2.10(b). Neste processo de interação da luz com a amostra, suas propriedades ópticas e térmicas são perturbadas e, consequentemente, podem ser estudadas.



Figura 2.10 – Transiente de sinal de lente térmica (a) convergente e (b) divergente



Na figura 2.11 temos a representação da montagem usada para as medidas de lente térmica. A configuração utilizada foi a de dois feixes no modo descasado.

Figura 2.11 – Diagrama esquemático da montagem de espectroscopia de lente térmica

Nesta configuração, dois feixes laser incidem na amostra a ser analisada, formando um pequeno ângulo entre eles. A amostra é colocada na posição de mínimo da cintura de um laser (Nd-YAG, marca Coherent, modelo Compass 315M,  $\lambda = 532$  nm, potência nominal máxima de 100 mW), denominado de excitação, com perfil gaussiano, de modo a provocar um gradiente de temperatura no material. Este gradiente de temperatura induz uma mudança no índice de refração da amostra, fazendo com que ela se comporte como uma lente. A formação desta lente afeta a propagação do feixe de um outro laser que atravessa a região (He-Ne, marca Melles Griot, modelo 25-LHP-213-249,  $\lambda = 632,8$  nm, potência nominal de 1 mW), denominado de prova, resultando em uma variação de sua intensidade *I*(*t*). No modelo para o modo descasado, desenvolvido por Shen *et al.* [119], a intensidade do laser de prova no centro do detector, em um campo distante, é expressa por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arc} \tan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \binom{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2$$
(2.14)

Na qual:

$$\theta = -\frac{PA_e L}{K\lambda_p} \left(\frac{dS}{dT}\right)_{LT}$$
(2.15)

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D} \tag{2.16}$$

Nas equações (2.14), (2.15) e (2.16), *m* e *V* são parâmetros geométricos da configuração experimental utilizada,  $t_c$  é um parâmetro relativo ao tempo de formação da lente térmica,  $\theta$  é o parâmetro que descreve a diferença de fase no centro do feixe de prova induzida pela formação da lente térmica, *P* é a potencia do laser de excitação,  $A_e$  é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser de excitação, *L* é a espessura da amostra, *K* é a condutividade térmica (W K<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>),  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do laser de prova,  $(dS/dT)_{LT}$  é o coeficiente térmico da variação do caminho óptico,  $\omega_{0e}$  é o raio do feixe de excitação na posição da amostra e *D* é a difusividade térmica (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>).

As variações de intensidade no detector, em função do tempo, foram adquiridas por meio de um osciloscópio digital da marca Tectronix, modelo TDS 210, e os dados transferidos a um microcomputador para análise. Analisando a resposta temporal da intensidade transmitida, do centro do laser de prova, podem-se medir propriedades termoópticas da amostra como, por exemplo, sua difusividade térmica. Pode-se, ainda, fixar as amostras em um reservatório térmico, com temperatura controlada, o que possibilita medidas de propriedades térmicas e ópticas em função da temperatura. Maiores detalhes sobre a teoria da espectrometria de lente térmica podem ser encontrados em diversas teses e trabalhos publicados pelo GEFF [120, 121].

Amostras líquidas são previamente acondicionadas em cubetas de quartzo, as quais determinam sua espessura. Nos transientes de lente térmica obtidos a partir desses materiais, entretanto, a fração da energia absorvida do feixe de excitação, além do aquecimento da amostra, provocou outros efeitos como, por exemplo, difusão de massa na amostra. Estes efeitos adicionais, por não estarem contemplados no modelo desenvolvido por Shen *et al.*, levaram à necessidade de adequação do modelo às condições experimentais encontradas. Maiores detalhes a respeito do modelo utilizado em nosso trabalho serão discutidos no capítulo 4.

### 2.2.7. Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise Termogravimétrica

As medidas de DSC e TGA foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Central de Análises Avançadas de Materiais (CAM), localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, empregando um sistema de análise térmica simultânea (STA 409 PG/4/G Luxx, marca Netzsch). A massa das amostras foi de 5,0 ( $\pm$ 0,2) mg em todas as medidas e as mesmas foram acondicionadas em cadinhos de PtRh.

Para as análises em função da temperatura, foi utilizado o intervalo de temperatura entre 25 e 800°C, com taxas de aquecimento de 10°C/min ou 2°C/min, em fluxo de N<sub>2</sub> (50 mL/min) ou de ar "seco" (40 mL/min de N<sub>2</sub> + 10 mL/min de O<sub>2</sub>).

Na determinação do tempo de oxidação induzida, o procedimento consistiu em inicialmente aquecer as amostras até 110°C, a uma taxa de 10°C/min e fluxo de  $N_2$  (50 mL/min). Esperou-se 10 minutos para garantir a estabilização da temperatura e, após este tempo, substituiu-se o fluxo de  $N_2$  por  $O_2$  (50 mL/min). As amostras permaneceram nesta condição durante toda a medida, a qual foi realizada no período máximo de 10 horas.

#### 2.2.8. Compostos polares totais

A determinação dos CPT foi realizada por meio do instrumento analisador Testo 265, o qual se baseia na determinação da constante dielétrica do meio. O equipamento fornece os valores dos CPT ( $\pm 2\%$ ) e da respectiva temperatura do óleo ( $\pm 1,5^{\circ}$ C), possibilitando medidas no intervalo de temperaturas entre 40 e 210°C.

Embora o método padrão para a determinação dos CPT seja a cromatografia clássica em coluna (cromatografia de adsorção), trabalhos realizados mostraram boa correlação entre os resultados obtidos por cromatografia e pelo instrumento analisador Testo 265 [122].

Para a realização das medidas, todas as amostras foram mantidas em estufa, a uma temperatura média de 60°C, durante 30 minutos. Uma a uma, as amostras foram retiradas da estufa e o sensor do equipamento foi submerso no óleo. As leituras dos CPT e da temperatura foram realizadas após estabilização do aparelho, aproximadamente 10 segundos após a imersão do sensor. Foram feitas 3 leituras para cada amostra e realizada a média.

# Capítulo 3 – Resultados e discussão

# 3.1. Óleos não aquecidos

Conforme descrito na seção 2.1.1 foram utilizados óleos de soja e girassol refinados cedidos pela empresa Cocamar Cooperativa Agroindustrial. Foram empregados óleos sem adição de antioxidantes, aqui designados pela sigla SA, e também óleos com adição dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ, nas dosagens utilizadas industrialmente, chamados de CA.

Os valores do índice de refração ( $\lambda = 632,8$  nm) e do calor específico, para a temperatura de 25°C, são apresentados na tabela 3.1, os quais apresentaram boa concordância com os encontrados na literatura [91, 123]. Pode-se observar que o índice de refração para o óleo de girassol apresenta valores ligeiramente maiores, no entanto, dentro da precisão da medida. Não foram detectadas diferenças significativas nesse parâmetro, tanto pela variedade do óleo como devido à presença dos antioxidantes. Com relação à variedade, este resultado já era esperado, uma vez que os óleos de soja e girassol apresentam composições em ácidos graxos muito semelhantes, com quantidades elevadas de ácidos graxos poliinsaturados. Relativamente aos antioxidantes, pôde-se verificar que as dosagens utilizadas industrialmente não produziram alterações, ao menos nestes parâmetros físicos. Isto é um fator positivo, uma vez que a ação do antioxidante deve se restringir, tanto quanto possível, à inibição ou diminuição das reações oxidativas, sem alteração das propriedades sensoriais e físico-químicas do óleo.

	n			$C_p (J/g \cdot K)$		
AMOSTRA	(±0,004)			(±0,02)		
	CA	SA	Literatura	CA	SA	Literatura
Óleo de soja	1,468	1,467	1,467	2,19	2,20	2,10
Óleo de girassol	1,474	1,475	1,469	2,18	2,19	2,20

Tabela 3.1 – Índice de refração e calor específico para os óleos de soja e girassol não aquecidos, medidos à temperatura de 25°C

Na figura 3.1 são apresentados os valores da densidade ( $\rho$ ) em função da temperatura para as amostras citadas anteriormente. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 0 e 90°C, com aquisições a cada 0,5°C. Como o erro desta medida é muito pequeno, da ordem de 10<sup>-5</sup>, o mesmo não foi representado no gráfico da figura, pois as diferenças entre densidades são muito maiores, da ordem de 10<sup>-3</sup>.



Figura 3.1 –  $\rho(T)$  para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes

Os valores obtidos de  $\rho$  apresentam boa concordância com os encontrados na literatura (~0,920 g/cm<sup>3</sup>) para temperaturas próximas a 20°C [123, 124], e diminuem linearmente com a temperatura, para os quatro óleos analisados. Apesar de muito próximas, pôde-se observar, devido à elevada precisão da medida, que os óleos de girassol, com e sem antioxidantes, apresentam densidades ligeiramente maiores que os óleos de soja, para as mesmas temperaturas. Embora apresentem composição em ácidos graxos com valores típicos muito semelhantes (tabela 1.2), esse resultado pode ser atribuído a pequenas diferenças nessa composição, mais especificamente das amostras de soja e girassol utilizadas. Quanto maior a quantidade de insaturações, mais rígidas são as estruturas moleculares dos ácidos graxos presentes e, portanto, mais difícil o agrupamento molecular. As distâncias interatômicas médias são maiores e temos, portanto, densidades menores.

Qualquer material, quando submetido a uma variação de temperatura (com pressão constante), sofre uma variação em seu volume, correspondente à variação de seu espaçamento interatômico médio. O coeficiente de expansão térmica volumétrica, definido como [125]:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$
(3.1)

é um fator de proporcionalidade que mede a razão entre a variação volumétrica e o volume inicial de um material, em dado intervalo de temperatura. De posse dos valores de  $\rho(T)$  e usando a equação (3.1), foram calculados os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$  em função da temperatura, para as amostras de óleo de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes, cujos resultados são mostrados na figura 3.2.



Figura 3.2 –  $\beta(T)$  para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes

Os valores de  $\beta$  aumentam com a temperatura para os quatro óleos analisados e apresentam boa concordância com os dados da literatura (~7,4x10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup>) para temperaturas em torno de 20°C [126]. Até a temperatura de aproximadamente 15°C as curvas da figura 3.2 apresentam uma inclinação mais acentuada, para todas as amostras. Isso pode ser atribuído ao fato de que todos os óleos foram, previamente ao início da medida, resfriados e mantidos a 0°C por algum tempo, até a estabilização da temperatura pelo equipamento. Embora acima de seu ponto de fusão, que é aproximadamente -15°C, nessa temperatura formam-se aglomerados sólidos em partes da amostra, pela condensação térmica do material. Com o aquecimento esses aglomerados são fundidos/liquefeitos nesta região de temperatura, gerando uma variação mais acentuada de  $\beta$ .

Analogamente aos resultados encontrados para  $n \in \rho$ , os valores de  $\beta$  também foram ligeiramente maiores para o óleo de girassol. A presença de antioxidantes na composição das amostras, nas duas variedades, não produziu alterações detectáveis nesse parâmetro. Analogamente ao gráfico de  $\rho(T)$ , também não foi representada a barra de erro no gráfico de  $\beta(T)$ , que é muito pequena relativamente à ordem de grandeza do parâmetro medido.

Utilizando a técnica de interferometria óptica, descrita na seção 2.2.5 e no apêndice A.2, determinamos o dn/dT em função da temperatura, no intervalo de temperatura entre 17 e 190°C. Os valores do dn/dT são apresentados na figura 3.3, na qual observam-se três regiões bem distintas: até a temperatura de aproximadamente 70°C os valores do dn/dT são muito próximos, dentro do erro estimado (±0,03x10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup>), e diminuem em módulo de forma semelhante, para os quatro óleos analisados; entre 70 e 110°C, o decréscimo é mais acentuado, para todas as amostras, com inclinações maiores para as amostras de óleo de

girassol; após 110°C a inclinação das curvas é mais suave, com o dn/dT assumindo valores em torno de -3,25x10<sup>-4</sup> K<sup>-1</sup> para todas as amostras.



Figura 3.3 – dn/dT(T) para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes; a taxa de aquecimento utilizada foi de 0,5°C/min

No intervalo entre 17 e 35°C temos ainda uma região onde a inclinação das curvas é mais acentuada que entre 35 e 70°C, com o surgimento de pequenos "picos", em torno de 30°C, para todas as amostras. Embora as taxas de aquecimento sejam diferentes nas duas medidas, os "picos" observados no dn/dT e o aumento acentuado de  $\beta$  são verificados na mesma região de temperatura.

Utilizando que o dn/dT pode ser expresso pela equação [116]:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\varphi - \beta), \qquad (3.2)$$

verifica-se que, como na maioria dos líquidos, o dn/dT dos óleos analisados é negativo, devido à predominância do termo  $\beta$  sobre o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica  $\varphi$ . Com o aquecimento das amostras o coeficiente  $\beta$  aumenta, como mostrado na figura 3.2, o que deveria tornar o dn/dT mais negativo, ou seja, aumentar o seu módulo. No entanto, observa-se a redução do módulo deste parâmetro, o que indica um crescimento maior dos valores de  $\varphi$ , relativamente à  $\beta$ , no intervalo de temperatura considerado.

O parâmetro  $\varphi$  descreve a variação térmica da polarizabilidade da amostra, que pode ser entendida como a resposta do material ao campo elétrico aplicado. Embora existam outros mecanismos responsáveis pela polarizabilidade total de um meio sujeito a um campo elétrico externo [116], na região de freqüência da radiação eletromagnética utilizada neste trabalho apenas a contribuição eletrônica da polarizabilidade é significativa. Conhecidos os parâmetros *n*,  $\beta$  e *dn/dT*, e manipulando a equação (3.2), foram calculados os valores de  $\varphi$  em função da temperatura, por meio da equação:

$$\varphi = \beta + \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \frac{dn}{dT}$$
(3.3)

Os valores obtidos de  $\varphi(T)$  para as amostras de óleo de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes, são apresentados na figura 3.4.



Figura 3.4 –  $\varphi(T)$  para os óleos de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes

Do ponto de vista microscópico, as alterações no valor do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica  $\varphi$ , com a temperatura, refletem todas as mudanças estruturais geradas no material durante seu aquecimento, como quebra de ligações e formação de novas moléculas. O número e forma das espécies polarizáveis, bem como os momentos de dipolo induzidos, são completamente alterados no material, provocando uma mudança do campo médio em seu interior e, para as amostras analisadas, produzindo um aumento significativo dos valores de  $\varphi$  no intervalo de temperatura analisado.

Conforme discussão anterior, os valores de  $\varphi$  apresentam um crescimento mais acentuado (~90%) que os valores de  $\beta$  (~3%), no intervalo de temperatura entre 20 e 90°C. As alterações observadas nos valores de  $\varphi$  foram maiores para o óleo de girassol, relativamente ao de soja, o que se justifica por sua maior susceptibilidade à degradação. Com relação à adição de antioxidantes, não foram detectadas alterações significativas neste parâmetro, dentro do erro estimado para o cálculo de  $\varphi$  (±0,04x10<sup>-4</sup>).

Com base nesta análise, podemos propor que a grande variação observada em dn/dT, na região próxima a 100°C, é conseqüência do crescimento do coeficiente térmico da polarizabilidade, devido ao processo de termoxidação. Infelizmente, nossas medidas de densidade estão limitadas à temperatura de 90°C, e não foi possível realizar o cálculo de  $\varphi$  para temperaturas maiores. Para um estudo complementar desta região, acima de 90°C, foram realizadas medidas de DSC/TG.

É importante lembrar que os processos oxidativos no óleo são dinâmicos e dependem de vários fatores, como relação superfície/volume, atmosfera utilizada e, principalmente, a taxa de aquecimento na qual o experimento é realizado. Nos experimentos de DSC/TG a quantidade de massa é muito menor (razão superfície/volume muito maior) e as taxas de aquecimento são muito maiores que, por exemplo, as utilizadas nas medias do dn/dT e, portanto, a análise deve se resumir a aspectos qualitativos.

Na figura 3.5 apresentamos os gráficos de DSC/TG para os diferentes tipos de óleos, cujas medidas foram realizadas com fluxo de "ar seco" e taxa de aquecimento de 10°C/min. Pode-se observar a presença de vários picos exotérmicos para temperaturas maiores que 250°C, temperatura que também coincide com o início da perda de massa. Estes picos são resultados de vários processos decorrentes da degradação final do material e combustão dos subprodutos formados.



Figura 3.5 – DSC/TG para os óleos de soja e girassol, com e sem antioxidantes, em fluxo de "ar seco", com taxa de aquecimento de 10°C/min; no detalhe a variação no DSC associada à oxidação

Para a região entre 165 e 195°C observa-se uma variação no gráfico de DSC para a qual não foi observada variação em TG, e que pode estar associado ao processo de oxidação. Para checar esta hipótese repetimos o experimento com as mesmas condições, entretanto, utilizando fluxo de Nitrogênio. O resultado, para a amostra de óleo de soja SA, é apresentado na figura 3.6, na qual reproduzimos, para comparação, o gráfico da medida realizada em fluxo

de "ar seco". Conforme pode-se observar, a medida realizada em Nitrogênio (sem a presença de Oxigênio) não apresenta a variação no DSC no intervalo entre 165 e 195°C, mostrando que esta se deve ao processo de oxidação.



Figura 3.6 – Comparação entre as medidas de DSC para o óleo de soja, sem antioxidantes, em fluxo de "ar seco" e Nitrogênio

Pode-se verificar também que, nas medidas realizadas em fluxo de Nitrogênio os picos decorrentes dos processos da degradação final (associados à perda de massa no TG) são endotérmicos, pois, neste caso, não temos o Oxigênio necessário para o processo de combustão.

Retornando à figura 3.5, verifica-se que a forma da curva do DSC na região associada à oxidação (entre 165 e 195°C) tem um comportamento semelhante ao crescimento mais acentuado observado entre 70 e 110°C nos dados do dn/dT. Para os óleos de girassol este processo ocorre a temperaturas ligeiramente inferiores no DSC, relativamente aos óleos de soja, o que também foi observado nas medidas do dn/dT. No entanto, os intervalos de temperatura nos quais esses efeitos ocorrem são muito diferentes para as duas técnicas, o que pode ser devido às diferentes condições experimentais, principalmente às taxas de aquecimento diferenciadas.

Para checar esta hipótese foi realizada uma medida de DSC a 2°C/min, cujo gráfico é mostrado na figura 3.7, na qual pode-se observar que o efeito da oxidação se desloca para temperaturas inferiores. Infelizmente, devido a limitações experimentais, não foi possível realizar a medida de DSC a  $0,5^{\circ}$ C/min, para uma melhor comparação com os dados do dn/dT. Foi realizado também um estudo de tempo de oxidação induzida (O.I.T.), o qual foi efetivado à temperatura de 110°C, temperatura imediatamente acima da variação observada no dn/dT.

Neste estudo, a amostra é aquecida até a temperatura de interesse em atmosfera inerte, Nitrogênio em nosso caso, e após atingir o equilíbrio térmico inicia-se o fluxo de Oxigênio. Monitorando o sinal de DSC em função do tempo determina-se o tempo necessário para iniciar a oxidação da amostra.



Figura 3.7 – DSC para o óleo de girassol, sem antioxidantes, com diferentes taxas de aquecimento

A figura 3.8 apresenta o resultado para o tempo de oxidação induzida da amostra de óleo de girassol sem antioxidantes, onde se obteve um O.I.T de 185 minutos. Para efeito de comparação, foi realizado um experimento em condições semelhantes, entretanto, mantendo a amostra em fluxo de Nitrogênio durante toda a isoterma. Neste caso, não foi observada nenhuma variação no sinal de DSC, comprovando que o pico observado para a amostra em fluxo de Oxigênio é devido ao processo de oxidação.



Figura 3.8 – Isotermas de DSC, em função do tempo, para o óleo de girassol, sem antioxidantes, na temperatura de 110°C

Com base nestes estudos de DSC/TG, sugerimos que a variação observada no dn/dT, no intervalo de temperatura entre 70 e 110°C, é decorrente do processo de oxidação.

# 3.2. Óleos termoxidados

A partir dos óleos de soja e girassol, com e sem antioxidantes, foram preparadas amostras submetidas ao processo de termoxidação, conforme descrito na seção 2.1.2.1. Foram preparadas amostras com 5, 10, 15, 20, 25 e 30 horas ininterruptas de termoxidação. A figura 3.9 apresenta os resultados obtidos para o índice de refração (n) das amostras termoxidadas dos óleos de (a) soja e (b) girassol, com e sem adição de antioxidantes.



Figura 3.9 – n dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, para a temperatura de 25°C

Conforme pode-se verificar, o índice de refração aumenta com o tempo de termoxidação para as duas variedades de óleo utilizadas, com um comportamento próximo da linearidade, dentro do erro estimado. Esse comportamento aproximadamente linear observado para n pode ser atribuído, em grande parte, às condições muito bem controladas no preparo das amostras (temperatura, relação superfície/volume e aquecimento contínuo). O aumento de n se justifica pelas mudanças na composição do óleo, devido aos novos compostos originados nas diversas reações, que culmina na alteração de diversas propriedades físico-químicas do mesmo. Assim, as mudanças observadas nas amostras com o tempo de aquecimento, como escurecimento progressivo, aumento da viscosidade e produção de odores desagradáveis, são os reflexos da produção de dímeros, polímeros, produtos voláteis, como os aldeídos e cetonas, entre outros.

A presença de antioxidantes na composição não produziu variações perceptíveis neste parâmetro, tanto para as amostras de óleo de soja como de girassol. Entretanto, a termoxidação induziu alterações maiores nos valores de *n* das amostras de girassol (~2,4%) do que nas amostras de soja (~1,6%). Isto já era esperado, uma vez que a susceptibilidade à oxidação é proporcional ao grau de insaturação do óleo vegetal. Conforme tabela 1.3, o óleo de girassol apresenta maior teor de ácidos graxos poliinsaturados (~69%) que o óleo de soja (~61%). O óleo de soja, por sua vez, possui uma quantidade maior de ácidos graxos saturados (~15%) que óleo de girassol (~11%), sendo mais resistente às alterações oxidativas.

Na figura 3.10 são apresentados os resultados obtidos para o calor específico ( $C_p$ ) das amostras termoxidadas dos óleos de soja (figura 3.10a) e girassol (figura 3.10b), com e sem antioxidantes.



Figura 3.10 –  $C_P$  dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, para a temperatura de 25°C

Os valores de  $C_p$  não apresentaram variações consideráveis, dentro do erro estimado, em função do tempo de exposição à temperatura e ao oxigênio atmosférico. Também não foram observadas diferenças neste parâmetro devido à variedade do óleo ou presença de antioxidantes em sua composição.

Este comportamento de  $C_p$  reflete o fato de que, para temperatura ambiente, o calor específico destes óleos é descrito pelo modelo termodinâmico clássico,  $C_p \sim f (N_a \cdot K_B/2)$ , no qual f é o número de graus de liberdade do sistema. Os processos decorrentes da termoxidação, bem como os produtos resultantes do mesmo, afetam muito pouco a configuração termodinâmica do sistema, de modo que, na média, o número de graus de liberdade permanece praticamente inalterado, fazendo com que o calor específico não apresente variações mensuráveis.

No entanto, o calor específico descreve a variação da energia interna do sistema com a temperatura, de modo que sua medida pode nos dar informações valiosas sobre as alterações sofridas pelo composto durante o aquecimento ou em processos dinâmicos, onde ocorram variações desta energia interna, resultado de transições estruturais e quebra de cadeias (com liberação ou absorção de energia). Para verificar estas variações no calor específico é necessária a medida no método dinâmico (DSC), as quais serão discutidas posteriormente.

Na figura 3.11 são apresentados os valores da densidade ( $\rho$ ) em função da temperatura para as amostras de óleo de soja termoxidadas, sem (figura 3.11a) e com (figura 3.11a) antioxidantes.



Figura 3.11 – Densidade  $\rho(T)$  para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Os valores de  $\rho$  diminuíram linearmente com a temperatura para todas as amostras, no intervalo de temperatura da medida. Em função do tempo de termoxidação, verifica-se o aumento nos valores de  $\rho$ , para os dois tipos de amostras, com e sem antioxidantes.

Com a evolução das reações de degradação, as quebras de ligações duplas originam moléculas mais saturadas, facilitando o agrupamento espacial. A quantidade de espécies por unidade de volume cresce na composição do óleo, resultando no aumento da densidade. Para as amostras de óleo de girassol foram observadas alterações similares, conforme mostram os gráficos da figura 3.12.



Figura 3.12 – Densidade  $\rho(T)$  para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Analogamente ao comportamento do índice de refração, as alterações foram maiores para o óleo de girassol do que para o óleo de soja, conforme pode-se observar na figura 3.13, onde são apresentados os valores de  $\rho$  para a temperatura de 25°C.



Figura 3.13 – Densidade  $\rho$  dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, para a temperatura de 25°C

Observando o comportamento de  $\rho$  para as amostras de óleo de soja, com e sem antioxidantes, parece haver um indício da ação desses produtos na redução das alterações, principalmente para maiores tempos de aquecimento. Entretanto, nos óleos de girassol as alterações nos valores de  $\rho$  foram maiores para as amostras com antioxidantes.

Com os valores de  $\rho(T)$ , e usando a equação (3.1), foram calculados os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$  em função da temperatura. Os gráficos da

figura 3.14 apresentam os valores de  $\beta(T)$  para as amostras de óleo de soja termoxidadas, sem e com adição de antioxidantes, respectivamente.



Figura 3.14 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta(T)$  para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Em uma primeira interpretação, observa-se que o coeficiente de expansão térmica volumétrica diminui com o estado de degradação para todas as amostras analisadas, com e sem antioxidantes. Como o grau de saturação e a densidade aumentam com o tempo de termoxidação, devido a todo o rearranjo espacial do meio, as distâncias intermoleculares diminuem, gerando um aumento na intensidade das forças de atração. As variações volumétricas resultam menores para um mesmo gradiente de temperatura, acarretando uma diminuição dos valores de  $\beta$ .

Nos gráficos de  $\beta(T)$ , entretanto, podem-se observar regiões de comportamento notadamente diferenciado, relativamente ao tempo de aquecimento das amostras. Para amostras com menores tempos de aquecimento (até 10 horas), observa-se inicialmente uma região com crescimento mais acentuado de  $\beta$ , até uma determinada temperatura limite, que aumenta com o tempo de termoxidação de cada amostra.

Como as amostras são resfriadas previamente à medida, esta região pode corresponder ao intervalo no qual a parte condensada do material é liquefeita pela taxa de aquecimento imposta pelo equipamento. Quanto maior o tempo de termoxidação, mais densas as amostras e maior a temperatura necessária para a conclusão dessa fase do processo. A partir daí observa-se outra região, onde os valores de  $\beta$  aumentam com a temperatura a uma taxa menor, porém similar, para todas as amostras. Para amostras com tempos maiores de termoxidação (acima de 10 horas), observa-se ainda uma região, no início da medida, onde os valores de  $\beta$  oscilam entre máximos e mínimos até atingir um padrão bem comportado de crescimento. Em óleos submetidos a períodos de aquecimento dessa ordem, temos um aumento acentuado da viscosidade, principalmente devido ao avanço das alterações térmicas, com as reações de polimerização. Nesses materiais, quando resfriados, surgem aglomerações de partículas que, para serem desfeitas, demandam temperaturas proporcionais ao seu grau de polimerização.

Assim, conforme pode-se observar na figura 3.14, a temperatura a partir da qual os valores de  $\beta$  crescem, ordenadamente, aumenta com o tempo de aquecimento. Um comportamento similar foi observado para as amostras de óleo de girassol termoxidadas, com e sem antioxidantes, cujos valores de  $\beta(T)$  são apresentados na figura 3.15.



Figura 3.15 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta(T)$  para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Pode-se verificar que as alterações nos valores de  $\beta$  em função do tempo de termoxidação também foram maiores para as amostras de girassol do que para as de óleo de soja. Isto pode ser melhor observado na figura 3.16, onde são apresentados os valores de  $\beta$  para a temperatura de 50°C, tanto das amostras de óleo de soja como de girassol termoxidadas, com e sem antioxidantes.



Figura 3.16 – Coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$  dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, para a temperatura de 50°C

Como as alterações são maiores nas amostras de óleo de girassol, pode-se esperar que o mesmo resulte mais saturado que o óleo de soja, com um ponto de fusão também maior. Assim, nos gráficos de  $\beta(T)$  verifica-se que as temperaturas necessárias para liquefazer as partes solidificadas dentro do material são maiores para as amostras de óleo de girassol do que para as de soja. Com relação à adição de antioxidantes, as alterações observadas nos valores de  $\beta$  foram muito pequenas para as duas variedades de óleo analisadas.

Na figura 3.17 são apresentados os valores medidos do dn/dT em função da temperatura para as amostras de óleo de soja termoxidadas, sem adição de antioxidantes.



Figura 3.17 - dn/dT(T) para os óleos de soja termoxidados, sem adição de antioxidantes

Como dn/dT depende de  $n, \beta \in \varphi$  (equação 3.2), o gráfico da figura 3.17 demonstra que as variações nestes parâmetros e, consequentemente, no dn/dT, acontecem a taxas diferentes, dependendo da região de temperatura analisada. De forma geral, entretanto, a variação do dn/dT evidencia que o parâmetro  $\varphi$  apresenta uma alteração maior que  $\beta$  com o tempo de aquecimento das amostras.

Para o intervalo de temperaturas entre 18 e 70°C, os valores de dn/dT mostram uma tendência de aumento com o processo de termoxidação, no entanto, esta variação encontra-se dentro do erro estimado. Na região entre 70 e 110°C, entretanto, pode-se observar uma tendência de aumento, ou diminuição em módulo, mais acentuada do dn/dT(T) em função do tempo de aquecimento das amostras. Amostras mais degradadas apresentam variações maiores no valor do dn/dT nessa região, nas condições experimentais da medida (taxa de aquecimento de 0,5°C/min, cubeta de 5mm). Para temperaturas superiores a 110°C os valores do dn/dT, embora continuem aumentando, atingem patamares notadamente diferenciados em função do estado de degradação das amostras.

Um comportamento semelhante foi observado no gráfico de dn/dT(T) das amostras de óleo de soja termoxidadas com adição de antioxidantes, conforme pode-se observar nos gráficos da figura 3.18.



Figura 3.18 – dn/dT(T) para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Analogamente aos resultados obtidos para os parâmetros n,  $\beta \in \rho$ , as alterações nos valores do dn/dT para as amostras de óleo de girassol, principalmente à temperaturas acima de 110°C, foram maiores que para as amostras de óleo de soja, conforme pode-se observar na figura 3.19. De modo geral, entretanto, o comportamento da curva de dn/dT(T) foi similar para as duas variedades de óleo analisadas, com e sem adição de antioxidantes.



Figura 3.19 – dn/dT(T) para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Com os valores de *n*, dn/dT(T),  $\beta(T)$ , e usando a equação (3.3), foram calculados os valores de  $\varphi(T)$  para as amostras de óleo termoxidadas. Na figura 3.20 são representados os valores de  $\varphi(T)$  para as amostras de óleo de soja termoxidadas, sem adição de antioxidantes.



Figura 3.20 –  $\varphi(T)$  para os óleos de soja termoxidados, sem adição de antioxidantes

Conforme pode-se observar, os valores de  $\varphi$  aumentam com a temperatura e também com o tempo de aquecimento das amostras, no intervalo de temperaturas considerado. Como o processo de termoxidação implica numa série de reações térmicas e oxidativas, novas moléculas, de vários tamanhos e configurações espaciais, são originadas na composição do óleo. Como exemplos podem ser citados os ácidos graxos livres, dímeros, polímeros, monômeros cíclicos, e também os produtos primários e secundários da oxidação. Temos, portanto, a formação de novos e diferentes momentos de dipolo induzidos, alterando completamente a polarizabilidade e o campo elétrico médio dentro do material. O parâmetro  $\varphi$  reflete todas essas mudanças, aumentando significativamente com a temperatura (~90%).

No gráfico de  $\varphi(T)$  temos uma região de crescimento mais acentuado, entre 18 e 30°C, que corresponde à região onde  $\beta(T)$  também tem um aumento mais intenso, e onde aparecem os pequenos "picos" no gráfico de dn/dT(T). Entre 30 e 75°C os valores de  $\varphi$  aumentam numa taxa similar para as várias amostras e, acima de 75°C, o parâmetro tende a crescer mais abruptamente, o que concorda com o comportamento de dn/dT nessa região de temperatura.

Apesar de conhecidos os valores de dn/dT até a temperatura de 190°C, foi possível determinar o parâmetro  $\varphi$  somente até a temperatura de 90°C, pois o equipamento utilizado na medida de  $\rho(T)$  apresenta essa limitação. Também é interessante lembrar que, além de outras condições experimentais, as taxas de aquecimento usadas nas medidas de  $\rho(T)$  e dn/dT(T) são diferentes. Assim, as alterações observadas em  $\beta$ , dn/dT e  $\varphi$  não devem ocorrer, necessariamente, nas mesmas temperaturas.

Na figura 3.21 são apresentados os valores de  $\varphi(T)$  das amostras de óleo de soja termoxidadas, com e sem antioxidantes.



Figura 3.21 –  $\varphi(T)$  para os óleos de soja termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Conforme pode-se verificar, a presença de antioxidantes não reduziu as alterações dos valores de  $\varphi$ , pelo menos até a região de temperatura abaixo de 75°C. A partir daí, o parâmetro  $\varphi$  apresenta uma tendência de crescimento mais acentuado para as amostras, justamente na região de temperatura onde temos também uma variação muito grande do dn/dT. Para uma análise mais criteriosa seria importante determinar os valores de  $\varphi$  para o mesmo intervalo de temperaturas do dn/dT. O mesmo comportamento foi observado para as amostras de óleo de girassol, conforme pode-se verificar na figura 3.22.



Figura 3.22 –  $\varphi(T)$  para os óleos de girassol termoxidados, (a) sem e (b) com adição de antioxidantes

Na figura 3.23 temos os valores de  $\phi$  para a temperatura de 50°C, em função do tempo de aquecimento das amostras de óleo de soja e girassol, com e sem adição de antioxidantes.



Figura 3.23 –  $\phi$  dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, para a temperatura de 50°C

Nestes gráficos pode-se visualizar de forma mais clara o aumento deste parâmetro (~35%), para a referida temperatura, em função do tempo de aquecimento das amostras. Em relação aos demais parâmetros analisados, o coeficiente térmico da polarizabilidade foi o que apresentou a maior alteração com o processo de termoxidação. Este parâmetro, que domina o termo do dn/dT, talvez seja o que melhor retrate o que acontece durante a degradação do óleo, ou seja, a mudança de composição do material mediante a formação de inúmeros novos compostos (produtos da hidrólise, oxidação e polimerização).

### 3.3. Técnicas convencionais

Além da análise dos parâmetros mencionados anteriormente, também foram utilizadas técnicas convencionais, já estabelecidas e amplamente descritas na literatura como efetivas no estudo da degradação em óleos vegetais.

## **3.3.1. FTIR-ATR**

A espectroscopia de absorção no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) vem sendo, nos últimos anos, muito utilizada no estudo de óleos e gorduras comestíveis. Mediante a identificação de grupos funcionais e modos vibracionais típicos de moléculas constituintes do óleo, bem como das alterações desenvolvidas, diversos trabalhos foram realizados sobre a quantificação de insaturações *trans*, composição em ácidos graxos, e também sobre a determinação do grau de oxidação lipídica [127-129].

Em nosso trabalho, os espectros de absorção na região do infravermelho médio foram obtidos usando um espectrofotômetro por Transformada de Fourier no modo ATR, descrito na seção 2.2.2. O volume de óleo depositado na janela de ZnSe do acessório ATR foi de 200  $\mu$ L, para todas as amostras de soja e girassol, com e sem antioxidantes. A aquisição dos espectros foi realizada na região de freqüência entre 4000 e 650 cm<sup>-1</sup>, com média de 64 varreduras, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e velocidade do espelho do interferômetro de 1,27 cm/s.

A figura 3.24 apresenta o espectro de absorção da amostra de óleo de girassol não termoxidada e sem adição de antioxidantes.



Figura 3.24 - Espectro FTIR/ATR do óleo de girassol não termoxidado, sem antioxidantes

Dentro da região de freqüência analisada, foram identificados os principais picos característicos dos óleos vegetais. Para uma melhor visualização, e também por não

apresentar picos de absorção relevantes, o eixo das abscissas foi interrompido entre 2800 e 1800 cm<sup>-1</sup>. Espectros análogos ao da figura 3.24 também foram observados para os óleos de soja.

No intervalo de freqüência entre 3100 e 2750 cm<sup>-1</sup>, os picos assinalados são atribuídos a vibrações de estiramento nas ligações carbono-hidrogênio (C–H). Em 3008 cm<sup>-1</sup>, temos uma banda de absorção atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação C–H presente em grupos insaturados (=CH) na configuração *cis*. Em 2954 cm<sup>-1</sup>, a banda de absorção é atribuída aos modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C–H presentes no grupo funcional CH<sub>3</sub>. São também detectadas, nas freqüências de 2925 e 2854 cm<sup>-1</sup>, vibrações das ligações C–H presentes no grupo funcional CH<sub>2</sub>, que vibram nos modos de estiramento simétrico e assimétrico [127, 129].

No intervalo de freqüência entre 1800 e 1600 cm<sup>-1</sup>, os picos são atribuídos a vibrações de estiramento entre duplas ligações. Temos, nesta região, o pico em 1745 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao modo vibracional de estiramento da carbonila (C=O) presente nas moléculas do triacilglicerol [128].

Na região entre 1500 e 1300 cm<sup>-1</sup>, os modos vibracionais detectados são de deformação, atribuídas aos grupos funcionais  $CH_2 e CH_3$ . Assim, é verificado o pico em 1462 cm<sup>-1</sup>, devido a vibrações de deformação assimétrica dos grupos  $CH_2 e CH_3$ , e o pico em 1377 cm<sup>-1</sup>, atribuído especificamente ao grupo  $CH_2$ .

Entre 1250 e 700 cm<sup>-1</sup> encontra-se a região conhecida como "impressão digital". Para as amostras analisadas, importantes mudanças são descritas na literatura para as bandas detectadas nesta região, tanto nos valores de freqüência, como nas intensidades de absorção. Os picos em 1238 e 1161 cm<sup>-1</sup>, por exemplo, são ambos atribuídos ao modo vibracional de estiramento da ligação C–O e ao modo vibracional de deformação de grupos CH<sub>2</sub>. Essas bandas são relacionadas ao grau de saturação do óleo, que deve aumentar com a evolução das alterações degradativas, à medida que duplas ligações vão sendo quebradas. Em 1119 e 1099 cm<sup>-1</sup>, as vibrações são também de estiramento da ligação C–O, sendo que em 1119 cm<sup>-1</sup> a absorção é inversamente proporcional ao grau de saturação do óleo.

A banda em 967 cm<sup>-1</sup>, amplamente utilizada em trabalhos sobre oxidação de óleos, é associada ao modo vibracional de deformação de grupos C–H presentes em cadeias insaturadas na configuração *trans*. Com a produção de isômeros *trans*, principalmente sob altas temperaturas, este pico tem um aumento pronunciado em óleos super-utilizados.

Finalmente, o pico em 723 cm<sup>-1</sup> é atribuído à sobreposição do modo vibracional de deformação tipo balanço, do grupo  $CH_2$ , com o modo vibracional de deformação fora do plano molecular, em ligações C–H de moléculas contendo dienos conjugados.

A figura 3.25 ilustra os modos vibracionais de estiramento, simétrico e assimétrico, e de deformação, no plano e fora do plano molecular, aos quais se atribuem as bandas de absorção mencionadas anteriormente.



Figura 3.25 – Representação dos modos vibracionais das moléculas encontradas nos óleos de soja e girassol

Embora a evolução dos processos degradativos promova alterações em todos os picos citados anteriormente, o método de investigação mais utilizado consiste em monitorar e quantificar as variações na posição e na intensidade da absorbância da banda em 967 cm<sup>-1</sup>, associada à formação de grupos insaturados na configuração *trans*. Estes isômeros são produzidos em fases do refino e em processos de hidrogenação de óleos, mas, principalmente, sob condições de estresse térmico, como aquecimentos ou processos de fritura. Este procedimento foi adotado pela AOCS – *American Oil Chemists' Society*, que inclui a espectroscopia no infravermelho como uma das metodologias padrão de identificação de óleos comestíveis super-utilizados [90].

À medida que o óleo é alterado, durante uma fritura ou aquecimento, temos um aumento progressivo de insaturações *trans*, concomitantemente à diminuição de insaturações *cis*. Como a banda em torno de 3008 cm<sup>-1</sup> é atribuída à presença de grupos insaturados na configuração *cis*, ocorre uma diminuição na intensidade deste pico. Esta banda, entretanto, é mais utilizada em estudos sobre a composição dos óleos, uma vez que a quase totalidade de insaturações em óleos não aquecidos encontra-se na configuração *cis*. Também são

mencionados na literatura, em função do estado de degradação do óleo, deslocamentos na posição das bandas em 967 cm<sup>-1</sup> e 3008 cm<sup>-1</sup> [127].

A figura 3.26 apresenta as bandas de absorção, nas duas regiões mencionadas anteriormente, para as amostras de óleo de soja termoxidadas e com adição de antioxidantes. Comportamento similar foi verificado nos espectros das amostras sem antioxidantes. A simples observação das intensidades de absorbância, porém, fornece apenas uma noção qualitativa do tipo de alteração produzida.



Figura 3.26 – Bandas de absorção em (a) 967 cm<sup>-1</sup> e (b) 3008 cm<sup>-1</sup> dos óleos de soja termoxidados e com adição de antioxidantes

Para as amostras de óleo de girassol foram observadas alterações semelhantes, para as amostras com e sem antioxidantes. A figura 3.27 mostra os espectros de absorção das amostras de óleo de girassol termoxidadas e sem antioxidantes.



Figura 3.27 – Bandas de absorção em (a) 967 cm<sup>-1</sup> e (b) 3008 cm<sup>-1</sup> dos óleos de girassol termoxidados e sem adição de antioxidantes

Apesar de mais pronunciadas em 967 cm<sup>-1</sup>, mudanças na intensidade e posição das bandas também podem ser verificadas em 3008 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, da maneira como são apresentadas nas figuras 3.26 e 3.27, as duas bandas observadas trazem contribuições, na intensidade e posição, das diversas bandas adjacentes do espectro. Assim, foi feita a deconvolução do espectro, em torno das bandas de interesse, a fim de isolar somente a contribuição das bandas centradas em 967 e 3008 cm<sup>-1</sup> (figura 3.28).



Figura 3.28 – Deconvolução das bandas de absorção em torno de (a) 967 cm<sup>-1</sup> e (b) 3008 cm<sup>-1</sup>, para o espectro do óleo de soja não aquecido, sem adição de antioxidantes

A figura 3.29 apresenta os resultados obtidos para os óleos de girassol termoxidados e com antioxidantes.



Figura 3.29 – Bandas de absorção deconvoluídas em (a) 967 cm<sup>-1</sup> e (b) 3008 cm<sup>-1</sup> dos óleos de girassol termoxidados e com adição de antioxidantes

O cálculo da área das bandas possibilita uma análise quantitativa da degradação em função do tempo de termoxidação. Os gráficos das figuras 3.30 e 3.31 apresentam os valores

calculados das áreas, em função do tempo de termoxidação, para as amostras de soja e girassol, respectivamente, com e sem antioxidantes.



Figura 3.30 – Áreas das bandas de absorção em (a) 967 cm<sup>-1</sup> e (b) 3008 cm<sup>-1</sup> dos óleos de soja termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

Pode-se observar um crescimento significativo (~40%) e aproximadamente linear da área da banda em 967 cm<sup>-1</sup>. Esse resultado apresenta boa concordância com a variação observada no coeficiente térmico da polarizabilidade. Paralelamente à formação de isômeros *trans*, diversas outras reações se processam no óleo, alterando a quantidade e configuração espacial das espécies polarizáveis no interior do material, gerando o aumento dos valores de  $\varphi$ . A variação das áreas para a banda em 3008 cm<sup>-1</sup> ocorre numa taxa muito menor (~7%).



Figura 3.31 – Áreas das bandas de absorção em (a) 967 cm<sup>-1</sup> e (b) 3008 cm<sup>-1</sup> dos óleos de girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

Para as amostras de girassol, as alterações observadas foram maiores, nas duas regiões, relativamente às amostras de soja. A espectroscopia no infravermelho médio reforça,

portanto, os resultados obtidos através das demais técnicas, mostrando a maior susceptibilidade à degradação do óleo de girassol. Com relação aos antioxidantes, pode-se verificar que a adição destes produtos não reduziu a magnitude das alterações, dentro do erro estimado, relativamente às amostras sem antioxidantes, para as duas variedades de óleo utilizadas.

### **3.3.2.** Compostos polares totais

As medidas de CPT foram realizadas por meio do instrumento analisador Testo 265, o qual se baseia na determinação da constante dielétrica do meio. O equipamento fornece os valores dos CPT ( $\pm 2\%$ ) e da respectiva temperatura do óleo ( $\pm 1,5^{\circ}$ C), possibilitando medidas no intervalo de temperatura entre 40 e 210°C. O método padrão para a determinação dos CPT é a cromatografia clássica em coluna (cromatografia de adsorção), porém, o procedimento é trabalhoso e extremamente moroso, demandando pessoal treinado. Ademais, trabalhos realizados mostraram boa correlação entre os resultados obtidos por cromatografia clássica em coluna (a constante de solutor) e constante de temperatura de temperatura de solutor de temperatura entre do correlação entre os resultados obtidos por cromatografia clássica em coluna e o instrumento analisador Testo 265 [122].

Para a realização das medidas, todas as amostras foram mantidas em estufa, a uma temperatura média de 60°C, durante 30 minutos. Uma a uma, as amostras foram retiradas da estufa e o sensor do equipamento foi submerso no óleo. As leituras dos CPT e da temperatura foram realizadas após estabilização do aparelho, aproximadamente 10 segundos após a imersão do sensor. Foram feitas 3 leituras para cada amostra e realizada a média.

A figura 3.32 apresenta os valores dos CPT (%) para as amostras de óleo de soja e girassol termoxidadas, com e sem adição de antioxidantes.



Figura 3.32 – Compostos polares totais, medidos com o instrumento analisador Testo 265, dos óleos de soja e girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

Como a fração polar inclui todos os compostos de alteração, temos um aumento mais acentuado deste parâmetro, relativamente aos outros analisados, em função do tempo de aquecimento das amostras. Conforme esperado, as alterações foram maiores para o óleo mais insaturado, no caso, o óleo de girassol. É importante frisar que, embora apresentem boa correlação, os valores absolutos dos CPT obtidos por meio do equipamento Testo 265 são diferentes dos obtidos por cromatografia clássica em coluna. Assim, o valor entre 24 e 27% de CPT, adotado em muitos países como limite para descarte de óleos e gorduras de fritura, é o obtido por meio da cromatografia clássica em coluna.

Por representar a alteração total desenvolvida no óleo, independentemente das inúmeras variáveis envolvidas, o valor dos compostos polares totais é considerado o mais eficiente parâmetro de avaliação dos óleos e gorduras comestíveis. Os parâmetros físicos utilizados no presente trabalho, entretanto, também fornecem uma visão global do estado degradativo do material, mostrando potencial como ferramenta de análise. Para melhor ilustrar este fato, as figuras 3.33 a 3.36 relacionam os valores medidos dos CPT, normalizados, com os valores obtidos para os demais parâmetros utilizados neste trabalho. A figura 3.33, por exemplo, relaciona os valores normalizados dos CPT com o índice de refração, para os óleos de soja e girassol termoxidados, com e sem antioxidantes, submetidos a 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 horas de termoxidação, respectivamente.



Figura 3.33 – Índice de refração *vs* CPT normalizados para os óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

Pode-se verificar que a evolução dos valores de *n* apresenta boa concordância com as alterações globais detectadas por meio dos CPT. O aumento do índice de refração se justifica pelas mudanças na composição do óleo, devido aos novos compostos originados nas diversas reações, culminando na alteração de suas propriedades. Assim, diversos efeitos perceptíveis,

como o escurecimento, aumento da viscosidade e produção de odores desagradáveis, são reflexos da produção de dímeros, polímeros e produtos voláteis, como os aldeídos e cetonas.

Comportamentos similares foram observados para os demais parâmetros utilizados. A figura 3.34 relaciona os valores da densidade, para a temperatura de 50°C, e dos CPT normalizados, para as mesmas amostras. O comportamento obtido, aproximadamente linear, revela a excelente correlação entre estes dois parâmetros.



Figura 3.34 – ρ, para a temperatura de 50°C, vs CPT normalizados para os óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

A figura 3.35 relaciona os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$ , para a temperatura de 50°C, e dos CPT normalizados, para as amostras mencionadas anteriormente.



Figura 3.35 – β, para a temperatura de 50°C, vs CPT normalizados para os óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

Com as reações de degradação temos um aumento na saturação do material, facilitando o agrupamento espacial e aumentando a quantidade de espécies por unidade de volume na composição do óleo. Esse rearranjo espacial produz um aumento na intensidade das forças de atração intermoleculares, diminuindo os valores de  $\beta$ . Analogamente à densidade, observa-se uma boa correlação entre os valores de  $\beta$  e dos CPT, principalmente para as amostras de soja.

A figura 3.36 apresenta os valores dos CPT normalizados e do coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica  $\varphi$ , para a temperatura de 50°C.



Figura 3.36 – φ vs CPT normalizados, para a temperatura de 50°C, dos óleos de (a) soja e (b) girassol termoxidados, com e sem adição de antioxidantes

O parâmetro  $\varphi$  foi o que apresentou a maior variação (~35%) devido ao processo de termoxidação, dentre todas as técnicas não convencionais utilizadas, apresentando também ótima correlação com os CPT. Embora a variação dos CPT tenha sido muito maior, o coeficiente térmico da polarizabilidade parece retratar de forma muito apropriada o que é a degradação lipídica, ou seja, alteração da composição de um material pela formação de novos compostos. O conhecimento acerca de como e por que se desenvolvem os processos de alteração (hidrolítica, térmica e oxidativa), assim como a identificação dos produtos gerados, torna evidente a importância deste parâmetro na avaliação da degradação dos óleos vegetais.

### 3.3.3. Tempo de oxidação induzida (O.I.T.)

Mediante os resultados apresentados até o momento é possível verificar que, nem as técnicas propostas no trabalho, nem a técnicas aqui denominadas convencionais, possibilitaram a detecção, considerando as incertezas experimentais, dos antioxidantes presentes da composição das amostras, bem como de seu efeito inibidor da degradação.

Isto pode ser atribuído, principalmente, ao fato que os antioxidantes (naturais ou sintéticos) atuam mais efetivamente no processo de oxidação que ocorre durante o aquecimento, inibindo ou diminuindo a velocidade das reações. Assim, para observar a presença e eficiência destes compostos, faz-se necessária a realização de um experimento no qual possamos acompanhar as alterações enquanto elas se processam.

Conforme mencionado na discussão sobre os resultados do calor específico, este parâmetro pode nos fornecer a variação da energia interna do material decorrente de processos como quebra de ligações, quebra e formações de cadeias, etc. Para uma análise mais efetiva, entretanto, é necessário uma medida dinâmica do processo. Para este fim, foi realizado um estudo do tempo de oxidação induzida (O.I.T.) utilizando o DSC.

Neste experimento a amostra é aquecida até a temperatura de interesse, em atmosfera inerte e, após atingir o equilíbrio térmico, inicia-se o fluxo de Oxigênio e acompanha-se a evolução temporal do sinal de DSC. Conforme verificado nos dados do dn/dT, este parâmetro apresenta uma variação mais acentuada para temperaturas próximas a 100°C, à qual foi atribuído o início do processo de oxidação da amostra. Baseados neste resultado foi escolhida a temperatura de 110°C para realização das medidas de O.I.T.

Nas figuras 3.37 e 3.38 são apresentadas as medidas de O.I.T. para as amostras de óleo de soja termoxidadas, sem e com antioxidantes, respectivamente. O tempo de oxidação induzida foi definido como o tempo de *onset* na curva de DSC.



Figura 3.37 – Isotermas de DSC, em função do tempo, na temperatura de 110°C, para os óleos de soja SA


Figura 3.38 – Isotermas de DSC, em função do tempo, na temperatura de 110°C, para os óleos de soja CA

Na figura 3.39 são apresentados os tempos de *onset* (O.I.T.) obtidos para as amostras de óleo de soja, com e sem antioxidantes, através da medida de DSC.



Figura 3.39 - Tempos de oxidação induzida para os óleos de soja, com e sem antioxidantes

Pode-se verificar que os valores obtidos para o O.I.T. foram notadamente superiores para as amostras com antioxidantes, relativamente às sem antioxidantes, para todos os tempos de termoxidação das amostras. Isto é uma evidência da eficácia destes compostos durante a dinâmica do processo de oxidação, o que não foi constatado através dos demais parâmetros utilizados no trabalho.

Conforme mencionado na seção 1.4, as alterações térmicas e oxidativas estão não apenas inter-relacionadas, mas também superpostas. Desta forma, o aquecimento produz mais compostos de degradação nas amostras sem antioxidantes do que nas com antioxidantes. Estes compostos, por sua vez, são mais susceptíveis a novas alterações térmicas e oxidativas, durante o aquecimento, do que quando estão esterificados com o glicerol na composição do óleo. Consequentemente, gera-se um efeito cascata que resulta em uma maior taxa de decomposição para as amostras sem antioxidantes.

Entretanto, é importante destacar que os resultados obtidos por meio desta medida são extremamente dependentes do tipo de óleo utilizado, bem como das condições experimentais. Quaisquer alterações na quantidade de massa, fluxo de ar, temperatura (no caso de isotermas) ou taxa de aquecimento utilizadas conduzem a resultados absolutos totalmente diferentes. Assim, conforme mencionado na seção 1.6.7, os resultado obtidos não devem ser entendidos em termos de valores absolutos, mas sim como parâmetros úteis de comparação entre diferentes amostras.

## 3.4. Óleos utilizados em processos de fritura

Uma vez observadas as alterações ocorridas nas amostras devido ao processo de termoxidação, foram também realizadas frituras, utilizando dois tipos de alimento e uma variedade de óleo, a fim de verificar a parcela hidrolítica da degradação. Dessa forma, usando o óleo de girassol refinado, com adição dos antioxidantes ácido cítrico e TBHQ, foram realizadas, separadamente, frituras de batata e carne de frango nas condições descritas na seção 2.1.2.2. Como o tempo total de fritura foi o mesmo (6,5 horas) em todas as operações, também foram preparadas amostras de óleo degradadas por termoxidação durante esse mesmo período de tempo.

A figura 3.40 apresenta os resultados obtidos para o índice de refração das amostras de óleo de girassol submetidas à fritura de (a) 10, 20 e 30 lotes de batata, e (b) 5, 10 e 15 lotes de carne de frango. Também foram inseridos no gráfico os valores de n das amostras de óleo não aquecidas e uma linha representando o efeito da termoxidação.



Figura 3.40 – n dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 25°C, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Conforme pode-se verificar, para as amostras submetidas à fritura de 10 lotes de batata e 5 de frango, o índice de refração inicialmente diminui com a inserção do alimento na composição do óleo, para os dois tipos de alimento utilizados, contrariamente ao efeito produzido pela termoxidação para este parâmetro. Isso pode ser melhor entendido analisando o caso da batata, cujo soluto desprendido durante a fritura se constitui, majoritariamente, de água. Como o valor de n da água (1,333) é menor que o do óleo de girassol (1,471), quando realizamos a fritura de 10 lotes de batata, apesar do efeito termoxidativo estar presente, temos uma diminuição do índice de refração do óleo, relativamente à amostra somente termoxidada,

pela inserção da água na composição do óleo. É interessante notar que o valor de *n*, para 10 lotes de fritura de batata, torna-se menor inclusive que o da amostra não aquecida.

Entretanto, com a introdução de mais umidade, mediante a fritura de um número maior de lotes de batata, o índice de refração aumenta, ao invés de continuar diminuindo. Uma possível explicação seria o fato de que, possivelmente, tenhamos uma saturação na quantidade de água "ligada" no óleo, após um determinado número de lotes de batata. A partir de então, todo soluto liberado do alimento é também expulso do óleo sob a forma de vapor, já que a temperatura empregada no processo (180°C) foi muito maior que a temperatura de ebulição da água. Apesar de não permanecer ligada ao óleo, toda essa quantidade de umidade excedente acelera as reações de hidrólise, aumentando a acidez do óleo.

Conforme mencionado na seção 1.4, as alterações hidrolíticas, térmicas e oxidativas, encontram-se não apenas inter-relacionadas como também superpostas. Assim, os compostos originados na hidrólise são mais susceptíveis às alterações térmicas e oxidativas do que quando estão esterificados com o glicerol. Desta forma, o efeito termoxidativo será maior nas amostras de óleo com 20 e 30 lotes de fritura de batata, relativamente às com 10 lotes, resultando no aumento observado de n, já que este é o efeito da termoxidação para este parâmetro. Para as amostras de óleo usadas nas frituras de carne de frango, o processo ocorre de maneira semelhante, porém, como o soluto desprendido do frango contém menos água e mais gordura, a diminuição inicial do índice de refração, para 5 lotes de frango, foi menor que para 10 lotes de batata.

Na figura 3.41 são apresentados os resultados obtidos para o calor específico ( $C_p$ ) destas amostras, na temperatura de 25°C.



Figura 3.41 – C<sub>P</sub> dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 25°C, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Os resultados obtidos para o  $C_p$  também indicam essa "saturação" na quantidade de água ligada ao óleo, mencionada anteriormente. Uma vez que o calor específico da água (~4,18 J/g·K) é, aproximadamente, o dobro do medido para os óleos (~2,19 J/g·K) [123], poderíamos esperar um aumento no valor de  $C_p$  com o número de lotes de fritura. Entretanto, os valores de  $C_p$  não apresentaram variações consideráveis, dentro do erro estimado, nem pela quantidade de lotes de fritura, nem pelo tipo de alimento.

Na figura 3.42 são apresentados os valores da densidade em função da temperatura para as amostras de óleo de girassol, com antioxidantes, submetidas a frituras de batata, no intervalo de temperatura (a) entre  $0 e 90^{\circ}$ C e (b) entre  $20 e 30^{\circ}$ C.



Figura 3.42 –  $\rho(T)$  dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de batata, para os intervalos de temperatura entre (a) 0 e 90°C e (b) 20 e 30°C

Contrariamente ao índice de refração, os valores de  $\rho$  aumentam devido à contribuição do alimento no processo de degradação. Entretanto, como a densidade da água (~0,998 g/cm<sup>3</sup>), para a temperatura de 20°C, é maior que a do óleo (~0,920 g/cm<sup>3</sup>), pode-se usar o mesmo raciocínio. O processo de termoxidação produz o aumento de  $\rho$ , em relação ao óleo não aquecido, conforme observado na figura 3.42. A introdução da umidade produz um aumento adicional, verificado já para a amostra submetida à fritura de 10 lotes de batata. Depois, para quantidades maiores de lotes de fritura, teremos mais umidade no meio, catalisando as reações e ampliando o efeito termoxidativo. Dessa forma, observa-se o crescimento dos valores de  $\rho$  para as amostras com 20 e 30 lotes de batata.

Um comportamento similar foi observado para as amostras de óleo utilizadas nas frituras de carne de frango, conforme pode-se verificar nos gráficos da figura 3.43, onde temos os valores de  $\rho$  no intervalo de temperatura (a) entre 0 e 90°C e (b) entre 20 e 30°C.



Figura 3.43 –  $\rho(T)$  dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de frango, para os intervalos de temperatura entre (a) 0 e 90°C e (b) 20 e 30°C

A umidade da carne de frango é rica em gordura saturada, a qual é desprendida do alimento e incorporada ao óleo durante a fritura. Essa gordura aumenta o grau de saturação do óleo, produzindo um maior aumento nos valores de  $\rho$ , relativamente à fritura de batata. Porém, a partir de 5 lotes de frango, parece haver uma "saturação", na composição do óleo, da gordura incorporada do alimento. Assim, temos uma alteração acentuada de  $\rho$ , já para 5 lotes de frango, e depois pequenos aumentos devido a um número maior de reações hidrolíticas, catalisadas pela gordura adicional. Esse efeito pode ser melhor visualizado na figura 3.44, onde são apresentados os valores de  $\rho$ , para a temperatura de 25°C, das amostras de óleo de girassol usadas nas frituras de (a) batata e (b) frango.



Figura 3.44 –  $\rho$  dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 25°C, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Com os valores de  $\rho(T)$ , e usando a equação (3.1), foram calculados os valores do coeficiente de expansão térmica volumétrica  $\beta$  em função da temperatura. A figura 3.45 apresenta os valores de  $\beta(T)$  para as amostras submetidas a frituras de (a) batata e (b) carne de frango.



Figura 3.45 –  $\beta(T)$  dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

A contribuição do alimento na alteração total do óleo pode ser identificada também neste parâmetro. Com o aumento da densidade, verificam-se variações mais pronunciadas nos valores de  $\beta(T)$  para as amostras utilizadas nas frituras de carne de frango. Para os óleos utilizados nas frituras de batata, observa-se uma tendência de diminuição com o número de frituras, que pode ser devido ao aumento da saturação do óleo com o decorrer das reações. A partir de 20 lotes de fritura de batata, surgem oscilações nos valores de  $\beta$ , entre máximos e mínimos, no intervalo de temperaturas entre 0 e 20°C, possivelmente pela liquefação do material parcialmente condensado.

Para as amostras usadas nas frituras de frango, a diminuição de  $\beta(T)$  foi mais acentuada, relativamente à fritura de batata. Entretanto, os valores de  $\beta(T)$  diminuíram, já para 5 lotes de frango, e não apresentaram maiores variações com o número de frituras. No intervalo de temperatura entre 0 e 20°C, as oscilações nos valores de  $\beta$  também foram maiores, ocorrendo em todas as amostras, provavelmente devido ao tipo de gordura desprendida do frango, que induz a formação de regiões com aglomeração de partículas, mais difíceis de serem desfeitas dentro do óleo pelo aquecimento.

Na figura 3.46 são apresentados os valores de  $\beta$ , para a temperatura de 50°C, das amostras de óleo de girassol usadas nas frituras de (a) batata e (b) frango. Conforme discussão

precedente, o efeito hidrolítico se deu no sentido de ampliar as alterações desencadeadas pelo efeito termoxidativo, ou seja, diminuir ainda mais o parâmetro  $\beta$ .



Figura 3.46 –  $\beta$  dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 50°C, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Na figura 3.47 são apresentados os valores do dn/dT em função da temperatura para as amostras de óleo usadas nas frituras de batata.



Figura 3.47 – dn/dT(T) dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de batata

Pode-se observar que os valores do dn/dT, das amostras submetidas a frituras, não apresentaram alterações significativas, dentro do erro estimado, em relação às amostras somente termoxidadas. Como o dn/dT depende dos parâmetros n,  $\beta \in \varphi$ , é interessante notar que estes apresentaram, devido ao processo de fritura, diferentes tipos de variação, relativamente às observadas no processo de termoxidação. Os valores de n, por exemplo, diminuíram com a introdução do alimento, ao passo que cresceram com a termoxidação. Já os valores de  $\beta$  diminuíram ainda mais com a introdução do alimento, ampliando o efeito da termoxidação. Assim, o comportamento do dn/dT resulta da combinação dos comportamentos destes parâmetros e do coeficiente térmico da polarizabilidade, para o caso das frituras, o qual veremos mais adiante. Essa combinação de fatores produz valores de dn/dT(T) muito parecidos entre as amostras somente termoxidadas e as usadas em frituras de batata.

Para as amostras de óleo usadas nas frituras de frango foram observadas mudanças similares, conforme pode-se observar na figura 3.48.



Figura 3.48 – dn/dT(T) dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de frango

No entanto, na região próxima a 100°C observa-se uma variação mais acentuada para os óleos utilizados nas frituras de frango que para os utilizados nas frituras de batata.

Com os valores de *n*, dn/dT(T),  $\beta(T)$ , e usando a equação (3.3), foram calculados os valores de  $\varphi(T)$ , representados na figura 3.49, para as amostras de óleo de girassol, com antioxidantes, empregadas nas operações de fritura de batata.



Figura 3.49 –  $\varphi(T)$  para os óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de batata

Conforme pode-se observar, temos um comportamento de  $\varphi$  semelhante ao verificado para o parâmetro *n*. Com a introdução da umidade, os valores de  $\varphi$  apresentam uma diminuição acentuada (~20%) em relação à amostra termoxidada, já para o óleo usado na fritura de 10 lotes de batata. Esse fato pode ser melhor compreendido ao observarmos a figura 3.50, onde são apresentados os valores de  $\varphi$  para os óleos não aquecido e termoxidado durante 6,5 horas, e para a água destilada.



Figura 3.50 –  $\varphi(T)$  para o óleo de girassol não aquecido, termoxidado durante 6,5 horas, e para a água destilada

No intervalo de temperatura analisado, os valores de  $\varphi$  para a água destilada são bem menores que os do óleo não aquecido e também que os do termoxidado. Com a adição da umidade, possivelmente a porção de água "ligada" ao óleo produza o efeito observado de redução do parâmetro  $\varphi$ . Porém, após a entrada de certa quantia de umidade, ou certo número de lotes de fritura, talvez tenhamos uma saturação na quantidade de água "ligada" e, a partir de então, toda umidade liberada da batata seja expulsa do óleo sob a forma de vapor. Durante o tempo em que permanece dentro do óleo, entretanto, essa umidade acelera as alterações hidrolíticas que, por sua vez, aumentam as alterações térmicas e oxidativas.

Como o efeito termoxidativo produz um aumento dos valores de  $\varphi$ , até determinada quantia de umidade teremos uma diminuição de  $\varphi$  e, a partir de então, o valor do parâmetro tende a crescer. Esse comportamento de  $\varphi$  foi verificado nas amostras de óleo usadas para as frituras de batata. O decréscimo mais acentuado de  $\varphi$  ocorreu para 10 lotes de batata, a partir do qual o parâmetro apresenta aumento com o número de lotes de fritura. Para as amostras de óleo utilizadas nas frituras de carne de frango foram observadas alterações similares, conforme pode-se verificar na figura 3.51.



Figura 3.51 –  $\varphi(T)$  para os óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de frango

Uma vez que a umidade absorvida da carne de frango é muito diferente da batata, apresentando menos água e mais gordura, a diminuição inicial dos valores de  $\varphi$ , para 5 lotes de frango, é bem menor que para 10 lotes de batata. De forma geral, porém, o parâmetro comporta-se de forma análoga, para os dois tipos de alimento. Na figura 3.52 temos os valores de  $\varphi$ , para a temperatura de 50°C, das amostras de óleo de girassol usadas nas frituras de (a) batata e (b) frango. O parâmetro  $\varphi$ , conforme ilustra a figura 3.52, tem um comportamento muito semelhante ao observado para o índice de refração.



Figura 3.52 –  $\varphi$  dos óleos de girassol, com antioxidantes, para a temperatura de 50°C, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Das técnicas convencionais mencionadas na seção 3.3, foram medidos os espectros infravermelhos usando a técnica FTIR-ATR, e os compostos polares totais das amostras utilizadas em frituras. Os espectros de absorção no infravermelho, entretanto, não

apresentaram diferenças significativas, em função do número de lotes de fritura, na posição e intensidade de absorbância das bandas mencionadas na seção 3.3.1. As figuras 3.53 e 3.54 apresentam os valores calculados das áreas, em função da quantidade de alimento frito, para as bandas de absorção em torno de 967 e 3008 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.



Figura 3.53 – Áreas das bandas de absorção, em 967 cm<sup>-1</sup>, dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango



Figura 3.54 – Áreas das bandas de absorção, em 3008 cm<sup>-1</sup>, dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Dentro do erro estimado no cálculo das áreas, não foram observadas alterações significativas, ao menos para estas bandas de absorção, geralmente utilizadas na avaliação da degradação lipídica. As bandas em 967 e 3008 cm<sup>-1</sup> são associadas à quantidade de grupos insaturados *trans* e *cis* na composição do óleo, respectivamente.

A mudança de configuração *cis-trans* é atribuída, principalmente, ao estresse térmico imposto às matérias graxas, conforme verificado na análise dos espectros das amostras termoxidadas. Para o caso das frituras, entretanto, como todas as amostras foram aquecidas durante o mesmo período de tempo total, é razoável entender que, apenas a introdução da umidade dos alimentos na composição do óleo, não promova alterações nessas bandas, especificamente. Como cada tipo de alimento libera umidades de composição diferente, faz-se necessário uma análise mais detalhada, para futuros trabalhos, de outras bandas de absorção, que possivelmente podem ser criadas ou deslocadas no espectro dos óleos.

Utilizando o instrumento analisador Testo 265, foram realizadas medidas dos CPT, nas condições experimentais descritas na seção 3.3.2. A figura 3.55 apresenta os valores dos CPT para as amostras de óleo de girassol, com antioxidantes, em função do número de frituras de (a) batata e (b) frango.



Figura 3.55 – CPT, medidos com o instrumento analisador Testo 265, dos óleos de girassol, com antioxidantes, submetidos a frituras de (a) batata e (b) carne de frango

Conforme mostra a figura, os valores dos CPT apresentaram alterações maiores para os óleos utilizados em frituras de frango. A introdução da gordura animal, mesmo em pequenas quantidades, como para 5 lotes de frango, já promove um acentuado aumento no valor dos CPT que, a partir de então, cresce de forma mais sutil. Para a umidade da batata, as alterações nos valores dos CPT acontecem de modo mais gradual, com um comportamento aproximadamente linear.

Os resultados obtidos mostram que as alterações hidrolíticas, ocasionadas pela umidade dos alimentos, constituem uma parcela importante da alteração total produzida nos óleos vegetais. A maioria dos parâmetros analisados, para as amostras termoxidadas, apresentou alterações pela fritura dos alimentos, como o crescimento significativo observado para os CPT, considerado um dos mais adequados índices de avaliação. Entretanto, dada a complexidade das interações envolvidas no processo, é difícil quantificar de forma isolada a influência do alimento sobre a degradação total do óleo. Desta forma, é importante frisar que os resultados obtidos para os tipos de alimento, temperatura e demais condições experimentais utilizadas, não podem ser extrapoladas para outras situações. As alterações no óleo devido à fritura dependem de uma série de fatores e, portanto, seu entendimento demanda maiores estudos, com mais variedades de óleo e tipos de alimento, além de condições diferenciadas de fritura.

# Capítulo 4 – Medidas de espectrometria de Lente Térmica

### **4.1. Resultados preliminares**

Foram realizadas medidas de LT para todas as amostras de óleo analisadas, com e sem adição de antioxidantes, utilizando a montagem experimental ilustrada na figura 2.11, da seção 2.2.6. Entretanto, os transientes obtidos apresentaram um comportamento diferente do previsto segundo o modelo desenvolvido por Shen *et al.* [119]. O gráfico da figura 4.1 apresenta um transiente de LT para o óleo de soja não aquecido, sem antioxidantes, e o ajuste obtido por meio do modelo anteriormente citado, em tempo curto (t < 800 ms).



Fig. 4.1 – Transiente de LT e ajuste para o óleo de soja não aquecido, sem antioxidantes,  $P_e = 26$ mW, tempo de exposição = 9 s, m =20,92 e V = 9,69

Esse modelo prevê que toda a energia absorvida pela amostra, do feixe de excitação, é convertida em calor, produzindo o efeito de lente térmica. Dessa forma, a intensidade do laser de prova I(t), no centro do detector, é dada pela equação (2.14):

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{arc} \tan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1 + 2m)^2 + V^2 \right] \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}$$

2

Os resultados obtidos, entretanto, sinalizam que parte dessa energia é utilizada para promover outros efeitos na amostra. Pedreira *et al.* [130] desenvolveram um modelo para uma situação em que parte da energia absorvida pela amostra induz a ocorrência de reações fotoquímicas no material, gerando alterações no coeficiente de absorção óptica da amostra. A análise desse efeito conduziu a uma nova expressão para a intensidade do laser de prova:

$$I_{FR}(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta_{eq} + (\theta - \theta_{eq}) e^{-K_T t}}{2} \operatorname{arc} \tan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1 + 2m)^2 + V^2 \right] (\frac{t_c}{2t}) + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 (4.1)$$

Na qual  $\theta_{eq} = \theta \frac{c_e}{c_0}$ , sendo  $c_e$  a concentração relativa de equilíbrio e  $c_0$  a concentração

relativa inicial dos centros absorvedores. O termo  $K_T$  é uma constante dada pela soma da taxa de reação fotoquímica com a taxa de reposição dos centros absorvedores, devido ao processo de difusão de massa, e o índice *FR* faz alusão à foto-reação induzida no material.

No caso das amostras analisadas em nosso trabalho, entretanto, outros fenômenos também poderiam induzir o comportamento observado na figura 4.1 como, por exemplo, um gradiente de concentração gerado pelo gradiente térmico, o que ocasionaria uma variação do índice de refração local.

O óleo é uma poli-mistura de diferentes moléculas, constituído majoritariamente de triacilgliceróis formados por inúmeros e diversificados ácidos graxos. Além disso, com a evolução de seu estado de degradação, sua composição é gradualmente alterada pelo surgimento de compostos de alteração hidrolítica, térmica e oxidativa. É razoável, portanto, afirmar que, pela incidência do laser de excitação, o perfil de temperatura gerado produza uma migração molecular diferenciada, em função das diversas configurações e tamanhos das espécies moleculares, gerando um gradiente de concentração induzido pelo gradiente de temperatura. Isto pode alterar as propriedades termo-ópticas da amostra naquela região.

Considerando este efeito, da variação na concentração do material gerado pelo fluxo de massa, Malacarne *et al.* têm trabalhado no desenvolvimento de uma nova expressão de ajuste para variação temporal da intensidade do laser de prova no centro do detector [131]. A seguir serão descritos alguns detalhes do tratamento matemático utilizado na determinação da intensidade do laser de prova I(t), no centro do detector, considerando este efeito adicional.

### 4.2. Procedimentos para a determinação da intensidade *I(t)* do laser de prova

A intensidade I(t) do laser de prova, no centro do detector, é determinada por

$$I(t) = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2,$$
(4.2)

na qual  $Z_1 + Z_2$  é a distância do foco do laser de prova ao detector, e  $U(Z_1 + Z_2, t)$  é a variação temporal da amplitude complexa do feixe de prova no centro do detector, dada pela expressão:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left[-(1 + iV)g - i\phi(g, t)\right] dg , \qquad (4.3)$$

com

$$g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2 \quad e \quad C = B \frac{i \pi \omega_{1p}^2}{\lambda_p Z_2} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_p} Z_2\right)$$
(4.4)

O deslocamento de fase  $\phi(r,t)$  do feixe de prova que atravessa a amostra, de espessura L, gerado pelo efeito de lente térmica, vem da equação

$$\phi(r,t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \left(\frac{dn}{dT}\right) \int_0^L \left[\Delta T(r,z,t) - \Delta T(0,z,t)\right] dz$$
(4.5)

Como  $\phi(r,t)$  é uma função de T(r,z,t), para a determinação da intensidade I(t) do laser de prova, no centro do detector, precisamos determinar, respectivamente, T(r,z,t),  $\phi(r,t) \in I(t)$ .

### 4.2.1. Perfil de temperatura na amostra

O perfil de temperatura na amostra, devido à incidência do laser de excitação, é descrito pela equação de difusão:

$$\partial_t T(r,z,t) - D\nabla^2 T(r,z,t) = Q(r,z,t).$$
(4.6)

Na qual  $D = \frac{k}{\rho C_p}$  é a difusividade térmica, k é a condutividade térmica,  $\rho$  é a

densidade e  $C_p$  o calor específico da amostra.

Considera-se as condições iniciais e de contorno:

$$\partial_{z}T(r,z,t)\Big|_{z=0} = \partial_{z}T(r,z,t)\Big|_{z=L} = 0, \quad T(\infty,z,t) = 0 \quad \text{e} \quad T(r,z,0) = 0$$
(4.7)

No caso de amostras com baixa absorção óptica, o termo de fonte Q(r,t), induzido pelo laser de excitação, é independente de *z* e dado por:

$$Q(r,t) = Q_0 e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}$$
(4.8)

$$Q_0 = \frac{2P_e A_e \varphi}{\rho C_p \pi \omega^2} = \frac{P_e A_e \varphi}{2\pi K_{th} t_e}$$
(4.9)

com

na qual  $\omega$  é o raio do feixe de excitação, na posição da amostra,  $P_e$  é a potência do laser de excitação,  $A_e$  é o coeficiente de absorção óptica da amostra, no comprimento de onda do laser de excitação e  $\varphi$  é a fração de energia convertida em calor.

Devido à condição de fluxo nulo e à simetria cilíndrica do termo de fonte, a equação de difusão se reduz a uma equação unidimensional

$$\partial_t T(r,t) - D(\partial_{r,r} + r^{-1}\partial_r)T(r,t) = Q(r,t)$$
(4.10)

Usando propriedades da transformada de Laplace, a equação de difusão resulta

$$s \cdot T(r,s) - D(\partial_{r,r} + r^{-1}\partial_r)T(r,s) = \frac{Q(r)}{s}$$

$$(4.11)$$

Usando ainda a transformada de Hankel para a variável r:

$$f(\alpha) = H\{f(r)\} = \int_{0}^{\infty} f(r) \cdot J_{0}(\alpha r) r \, dr$$
(4.12)

$$f(r) = H^{-1}{f(\alpha)} = \int_0^\infty f(\alpha) \cdot J_0(\alpha r) \alpha \, d\alpha \tag{4.13}$$

a qual apresenta a propriedade

$$\{\partial_{r,r} + r^{-1}\partial_r\}f(r) = \int_0^\infty \left[-\alpha^2 f(\alpha)\right]\alpha \, d\alpha = H^{-1}\{-\alpha^2 f(\alpha)\} \tag{4.14}$$

a equação de difusão pode ser escrita como

$$s T(\alpha, s) + D \alpha^2 T(r, s) = \frac{Q(\alpha)}{s}$$
(4.15)

cuja solução, no espaço de Laplace-Hankel, se reduz a

$$T(\alpha, s) = \frac{Q(\alpha)}{\left(s + D\alpha^2\right)}$$
(4.16)

onde

$$Q(\alpha) = Q_0 \int_0^\infty e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}} J_0[\alpha r] r \, dr = Q_0 \frac{\omega^2}{4} e^{-\frac{1}{8}\omega^2 \alpha^2}$$
(4.17)

Aplicando a transformada inversa de Laplace na equação (4.16) obtemos:

$$T(\alpha,t) = Q(\alpha) \int_0^t e^{-D\alpha^2 \tau} d\tau$$
(4.18)

$$Q(\alpha) = Q_0 \frac{\omega^2}{4} e^{\frac{1}{8}\omega^2 \alpha^2} \quad e \quad Q_0 = \frac{2 P_e A_e \varphi}{\rho C_p \pi \omega^2}$$
(4.19)

Fazendo a transformada inversa de Hankel

$$T(r,t) = \int_0^\infty T(\alpha,t) J_0(\alpha r) \alpha \, d\alpha \tag{4.20}$$

com a temperatura, no espaço de Hankel-*t*, dada pela equação (4.18), e realizando a integração em  $\alpha$ , obtemos:

$$T(r,t) = Q_0 \int_0^t \left[ \frac{\frac{e^{-2r^2/\omega^2}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_c}\right)}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_c}\right)} \right] d\tau = Q_0 \left[ \frac{t_c}{2} \left( Ei \left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) - Ei \left(-\frac{2r^2t_c}{\omega^2(2t+t_c)}\right) \right) \right] \quad (4.21)$$

na qual

que é a expressão utilizada para o perfil de temperatura na amostra, devido à incidência do feixe de excitação [119]. No caso em que a absorção óptica não for suficientemente pequena, foi demonstrado [132] que podemos usar a seguinte expressão para a temperatura:

$$T(r, z, t) = T(r, t) e^{-A_e z}$$
(4.22)

Utilizando a expressão acima na equação da fase (4.5), substituindo na equação (4.3), e usando a mesma aproximação introduzida por Shen *et al.* (desprezando o termo de ln), obtemos a expressão para a intensidade do laser de prova:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta_{ef}}{2} \operatorname{arc} \tan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1 + 2m)^2 + V^2 \right] {\binom{t_c}{2t}} + 1 + 2m + V^2}} \right] \right\}^2$$
(4.23)

na qual

No caso de poli-misturas, o gradiente radial de temperatura pode induzir variações na concentração do material, conforme tratamento matemático descrito a seguir.

 $\theta_{ef} = \theta \frac{\left(1 - e^{-A_e L}\right)}{A_e L}$ 

#### 4.2.2 – O efeito de difusão de massa no interior da amostra

Consideremos a expressão para a variação relativa de concentração c(r,z,T), descrita pela equação de difusão para o fluxo de massa [133]

$$\partial_t c(r,z,t) - D_m \nabla^2 c(r,z,t) = S_T \overline{c} (1 - \overline{c}) D_m \nabla^2 T(r,t)$$
(4.25)

na qual  $D_m$  é o coeficiente de difusão de massa,  $S_T = D/D_m$  é a razão entre os coeficientes de difusão térmico e de massa, e  $\overline{c}$  a concentração média inicial.

Considerando o tempo característico de difusão de massa, relacionada ao raio do feixe

de excitação 
$$\omega$$
,  $t_m = \frac{\omega^2}{4D_m} >> t_c$ , e que  $t >> t_c$ , podemos substituir  $\nabla^2 T(r, t)$  pela solução

estacionária da equação de difusão térmica.

Para amostras com baixa absorção óptica, e desprezando efeitos de superfície, a equação de difusão para o fluxo de massa, em coordenadas cilíndricas, resulta:

$$\partial_{t}c(r,t) - D_{m}\left(\partial_{r,r} + r^{-1}\partial_{r}\right)c(r,t) = -S_{T}\overline{c}\left(1 - \overline{c}\right)D_{m}\frac{Q(r,t)}{D}$$
(4.26)

que é, formalmente, igual à equação (4.10).

(4.24)

A solução equivalente ao problema da difusão térmica, é dada por:

$$c(r,t) = -S_{T}\overline{c}\left(1-\overline{c}\right)\frac{D_{m}}{D}Q_{0}\int_{0}^{t}\left[\frac{e^{\frac{-2r^{2}/\omega^{2}}{\left(1+\frac{2r}{t_{m}}\right)}}}{\left(1+\frac{2r}{t_{m}}\right)}\right]d\tau$$

$$(4.27)$$

## 4.2.3. Diferença de fase $\phi$ gerada no laser de prova

Considerando agora os 2 efeitos, o gradiente térmico e o de concentração, a frente de onda do laser de prova, depois de atravessar a amostra, emerge distorcida com um deslocamento de fase dado por:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L \left[ \Delta n(r, z, t) - \Delta n(0, z, t) \right] dz$$
(4.28)

Para o caso de baixa absorção óptica, temos:

$$\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_p} \Big[ \Delta n(r,t) - \Delta n(0,t) \Big] = \frac{2\pi L}{\lambda_p} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right) \Big[ T(r,t) - T(0,t) \Big] + \frac{2\pi L}{\lambda_p} \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right) \Big[ c(r,t) - c(0,t) \Big]$$
(4.29)

onde as expressões, para temperatura e concentração, foram anteriormente definidas por:

$$T(r,t) = Q_0 \int_0^t \left[ \frac{\frac{e^{-2r^2/\omega^2}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right] d\tau$$

$$(4.21)$$

$$c(r,t) = -S_{T}\overline{c}\left(1-\overline{c}\right)\frac{D_{m}}{D}Q_{0}\int_{0}^{t}\left[\frac{\frac{e^{-2r^{2}/\omega^{2}}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_{m}}\right)}}{\left(1+\frac{2\tau}{t_{m}}\right)}\right]d\tau \qquad (4.27)$$

Introduzindo as variáveis  $g = \frac{r^2}{\omega_{1P}^2}$  e  $m = \left(\frac{\omega_{1P}}{\omega}\right)^2$ , e definindo

$$\theta_{th} = -\frac{P_e A_e L}{K_{th} \lambda_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) \quad e \quad \Theta_m = S_T \overline{c} \left(1 - \overline{c}\right) \frac{P_e A_e L}{K_{th} \lambda_p} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) \tag{4.30}$$

teremos uma nova expressão para a diferença de fase φ:

$$\phi = \frac{\theta_m}{t_c} \int_0^t \left[ \frac{1 - e^{\overline{\left(\frac{1+2\tau}{t_c}\right)}}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_c}\right)} \right] d\tau + \frac{\Theta_m}{t_m} \int_0^t \left[ \frac{1 - e^{\overline{\left(\frac{1+2\tau}{t_m}\right)}}}{\left(1 + \frac{2\tau}{t_m}\right)} \right] d\tau$$
(4.31)

## 4.2.4 – Intensidade I(t) do laser de prova no centro do detector

Conforme discussão precedente, a intensidade do sinal do laser de prova, no centro do detector, é obtida pela equação (4.2):

$$I(t) = \left| U(Z_1 + Z_2, t) \right|^2$$

com  $U(Z_1 + Z_2, t)$  dado pela equação (4.3):

$$U(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp\left[-(1 + iV)g - i\phi(g, t)\right] dg$$

Usando a aproximação empregada por Shen *et al.* [119],  $\exp(-i\phi) \approx 1 - i\phi$ , e a diferença de fase  $\phi$  da equação (4.31), a intensidade I(t) do laser de prova, no centro do detector, resulta

$$I_{DM}(t) = I_0 \left( 1 - \frac{\theta_{th}}{2} \operatorname{arc} \tan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \left( \frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] - \frac{\Theta_m}{2} \operatorname{arc} \tan \left[ \frac{2mV}{\left[ (1+2m)^2 + V^2 \right] \left( \frac{t_m}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right] \right)^2$$
(4.32)

que é a expressão utilizada para o ajuste dos transientes de LT em nosso trabalho, considerando o efeito de difusão de massa no material. O índice *DM* faz alusão à difusão de massa induzida no material.

### 4.3. Resultados

Para o ajuste dos transientes de LT foram utilizados os três modelos anteriormente citados usando as equações (2.14), (4.1) e (4.32), e os parâmetros da configuração experimental:  $\omega_{oe} = 160 \ \mu m$ ,  $\omega_{op} = 75,1 \ \mu m$ ,  $\omega_{1p} = 732 \ \mu m$ ,  $Z_1 = 27,13 \ cm e \ Z_{cp} = 2,80 \ cm$ . As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os transientes obtidos para as amostras de óleo de soja sem adição de antioxidantes, não aquecida e termoxidadas por 15 e 30 horas, respectivamente.



Figura 4.2 – Transiente de LT e ajustes para o óleo de soja não aquecido, sem antioxidantes,  $P_e = 26$  mW, tempo de exposição = 9 s, m =20,92 e V = 9,69



Figura 4.3 – Transiente de LT e ajustes para o óleo de soja termoxidado por 15 horas, sem antioxidantes,  $P_e = 26$  mW, tempo de exposição = 9 s, m =20,92 e V = 9,69

Para o ajuste por meio do modelo de Shen *et al.* foram utilizados transientes com tempo curto de exposição da amostra ao feixe de excitação, a fim de minimizar, tanto quanto possível, o efeito de difusão de massa e/ou demais efeitos que pudessem provocar alterações no transiente. Entretanto, mesmo utilizando este artifício, os valores obtidos para a difusividade térmica, para todas as amostras, foram de  $1,25(\pm0,05)\times10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s, maiores que os encontrados na literatura (~1x10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/s), obtidos por outras técnicas [134, 135].



Figura 4.4 – Transiente de LT e ajustes para o óleo de soja termoxidado por 30 horas, sem antioxidantes,  $P_e = 26$  mW, tempo de exposição = 9 s, m =20,92 e V = 9,69

Não foram verificadas mudanças nos valores da difusividade térmica dos óleos analisados em função do tempo de termoxidação das amostras, ou do número de frituras a que foram submetidas, nem devido à presença ou ausência de antioxidantes em sua composição.

Pode-se ainda observar, nas figuras 4.2 a 4.4, que os outros dois modelos, que levam em conta os efeitos de reação fotoquímica e difusão de massa, ajustaram bem as curvas experimentais em toda sua extensão, com um tempo de exposição de 9 s. O valor da difusividade térmica obtida por meio dessas novas equações de ajuste, para todas as amostras, diminuiu para  $1,00(\pm0,05)\times10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s, apresentando melhor concordância com os dados da literatura.

Embora possuam significados físicos diferentes, do ponto de vista matemático os dois modelos ajustam igualmente os dados experimentais. É importante ressaltar que, no caso da reação fotoquímica analisada por Pedreira *et al.*, também ocorre difusão de massa da espécie absorvente para a região iluminada da amostra, realimentando a reação. Essa difusão de massa altera localmente a concentração da mistura e, possivelmente, provoca mudanças tanto no coeficiente de absorção óptica como no dn/dT da amostra. Naquele caso, com a interrupção do feixe de excitação as reações tinham fim e a intensidade do feixe de prova retornava ao seu valor inicial, conforme observado na figura 4.5.



Figura 4.5 – Transientes de LT para uma concentração de 8 ppb da espécie absorvente,  $P_e = 500 \text{ mW}$ , (a) com uma excitação óptica e (b) com duas excitações ópticas [120]

No caso dos óleos vegetais, que são poli-misturas, nada impede que possam estar ocorrendo reações fotoquímicas de degradação do material, induzidas pelo laser de excitação. Entretanto, após a interrupção do feixe de excitação, a intensidade do laser de prova retorna acima do valor inicial, mostrando que o efeito não é, somente, de reação fotoquímica, e que o efeito de difusão de massa deve ainda estar acontecendo (figura 4.6). A determinação da intensidade do laser após o desligamento do laser de excitação pode, dessa forma, trazer maiores informações a respeito dos efeitos ocorridos, e tem sido objeto de estudo.



Figura 4.6 – Transiente de LT para o óleo de soja não aquecido, sem antioxidantes,  $P_e = 26$  mW, tempo de exposição = 15 s, m =20,92 e V = 9,69

Um modelo que contempla os dois efeitos, tanto de reação fotoquímica como de difusão de massa, também tem sido testado. Entretanto, como o número de parâmetros ajustáveis é grande, não foram obtidos, por enquanto, resultados satisfatórios.

## Conclusão e perspectivas

Neste trabalho foram utilizadas técnicas denominadas "não convencionais" para o estudo e monitoramento da degradação de óleos vegetais. Embora, na prática, se observem os efeitos sobrepostos dos três principais agentes desencadeadores de alterações no óleo, foi realizado um estudo de forma a isolar, tanto quanto possível, os mecanismos de ação de cada um deles. Com este fim, as amostras foram submetidas a ensaios de temoxidação e fritura, sob condições experimentais controladas. Esta abordagem se mostrou bastante adequada para o entendimento das causas e efeitos das principais transformações desenvolvidas no material.

Para as amostras submetidas a ensaios de termoxidação, foram observadas alterações, com o tempo de aquecimento, na maioria dos parâmetros utilizados para a análise, como o índice de refração, densidade, coeficiente de expansão térmica volumétrica e coeficiente térmico do índice de refração. A maior variação (~35%), entretanto, foi observada para o coeficiente térmico da polarizabilidade eletrônica, que é o parâmetro que melhor retrata as alterações no material decorrentes da formação de novos compostos.

Os resultados obtidos apresentaram excelente correlação com a medida dos compostos polares totais, considerado um dos mais adequados índices de avaliação, mostrando a potencialidade destes parâmetros termo-ópticos como ferramenta para detecção e monitoramento das alterações térmicas e oxidativas. Além disso, as técnicas utilizadas apresentam vantagens, em relação às demais, por serem técnicas rápidas, de custo relativamente baixo e que, contrariamente às técnicas de análises químicas, não exigem preparo e dissolução de amostras.

As técnicas utilizadas no trabalho não se mostraram sensíveis à presença e eficácia dos antioxidantes presentes na composição das amostras. Mesmo por meio de técnicas convencionais, como o FTIR e a medida de compostos polares totais, não foram observadas mudanças significativas, dentro do erro estimado, relativamente aos resultados obtidos para as amostras sem antioxidantes. Somente na medida do O.I.T., realizada no DSC, foi verificado o efeito dos antioxidantes. Entretanto, como os valores obtidos dependem extremamente das condições experimentais e do tipo de óleo utilizado, bem como de seu estado inicial, a medida tem apenas efeito comparativo, mostrando-se mais adequada ao estudo da eficiência destes antioxidantes, mas não como uma técnica para controle e monitoramento da qualidade (degradação) dos compostos graxos.

Os mesmos parâmetros foram analisados para as amostras degradadas durante os ensaios de fritura. Alterações mais acentuadas foram identificadas em óleos submetidos a

frituras de carne de frango, relativamente à batata. Entretanto, embora a contribuição da umidade do alimento aumente as alterações observadas em alguns parâmetros, em outros as mudanças se processam em sentido contrário ao da termoxidação, como é o caso do índice de refração. Dada a complexidade do processo de fritura, mais estudos se fazem necessários, com emprego de outros tipos de óleo e alimentos, bem como condições experimentais diferentes.

As medidas de espectrometria de Lente Térmica revelaram a necessidade de um modelo mais adequado para a análise dos óleos vegetais. Os efeitos observados na medida alteram o comportamento dos transientes de modo que, mesmo utilizando tempos curtos de exposição, os valores obtidos para os parâmetros característicos desta técnica podem apresentar variações significativas e levar a interpretações errôneas. Isto pode ser observado no caso da difusividade térmica, que apresentou valores discrepantes com os encontrados na literatura, por meio de outras técnicas. Os dois novos modelos testados, que consideram os efeitos de reação fotoquímica e difusão de massa na amostra, ajustam-se igualmente aos dados experimentais, não permitindo uma interpretação conclusiva sobre qual o mecanismo físico responsável pelo efeito espúrio observado nos transientes, permanecendo este como objeto de estudos futuros.

# APÊNDICE

# A – Interferometria óptica

# A.1 – Índice de refração

A interferometria óptica é um ramo da física que se utiliza do fenômeno da interferência luminosa para a determinação de várias outras grandezas físicas. Uma das primeiras aplicações diretas da técnica interferométrica foi a medida do índice de refração de sólidos, líquidos e gases. Atualmente, diversos equipamentos são utilizados para a medida do índice de refração como, por exemplo, o refratômetro de Abbe. As técnicas interferométricas, entretanto, possibilitam a medida de altos índices de refração (acima de 1,7), além de permitirem medidas em vários comprimentos de onda.

Para as medidas do índice de refração realizadas neste trabalho, em temperatura ambiente (25°C), foi utilizado um interferômetro de Michelson-Morley, construído no laboratório do GEFF, ilustrado na figura A1.



Figura A1 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson-Morley

Na montagem, um feixe de luz laser (He-Ne,  $\lambda = 632,8$  nm) é dividido em dois ao passar por um divisor de feixes. Os feixes originados percorrem os dois "braços" do interferômetro, de comprimentos  $d_1$  e  $d_2$ , e em seguida interferem, originando um padrão de franjas. Temos máximos de interferência no padrão formado quando a diferença de caminho óptico entre os feixes obedece a equação:

$$\Delta S = m\lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, ...) \tag{A.1}$$

A ausência de luz, ou a interferência destrutiva, é obtida quando é satisfeita a equação:

$$\Delta S = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \tag{A.2}$$

Como, em nosso trabalho, as amostras eram líquidas, estas foram acondicionadas em cubetas, confeccionadas mediante a fixação de duas lamínulas de vidro em um suporte metálico. A cubeta foi fixada sobre uma mesa giratória, que permitia a variação do ângulo de incidência da luz sobre ela, e depois inserida em um dos "braços" do interferômetro, posicionada inicialmente de forma perpendicular ao feixe, conforme figura A2.



Figura A2 – Diagrama esquemático do interferômetro de Michelson-Morley modificado utilizado nas medidas do índice de refração

Ao girarmos a cubeta e, portanto, a amostra, de um ângulo  $\theta$  (em relação à direção normal à superfície da amostra), ocorre uma mudança no caminho óptico percorrido pela luz. Esta mudança no caminho óptico gera uma diferença de fase entre os feixes, alterando o padrão de franjas de interferência no anteparo, com alternância entre máximos e mínimos centrais. O procedimento experimental consiste na contagem do número de franjas deslocadas mediante a variação do ângulo de incidência, e da construção do gráfico de  $N(\theta)$  versus  $\theta$ . Usando uma equação de ajuste, que relaciona o número de franjas deslocadas, ou a diferença de caminho óptico, com o ângulo  $\theta$ , determinamos o índice de refração da amostra.

Inicialmente determinamos a diferença de caminho óptico gerada pela rotação da amostra, de um ângulo  $\theta$ , em relação a uma posição de referência que, no nosso caso, é a posição inicial, ou seja, a posição na qual o ângulo entre a luz e a direção normal à superfície da cubeta é zero. Quando a amostra é girada, observa-se uma variação no padrão de franjas de interferência formado no anteparo, segundo a equação:

$$\Delta S_{\mu} - \Delta S_{\mu} = \lambda \Delta m, \text{ com } \Delta m = N$$
(A.3)

na qual:

- ΔS<sub>θ</sub> é a diferença de caminho óptico (em relação ao ar) para um ângulo θ entre o feixe incidente e a direção normal à cubeta;
- $\Delta S_0$  é a diferença de caminho óptico (em relação ao ar) para um ângulo nulo entre o feixe incidente e a direção normal à cubeta (posição inicial da amostra);
- λ é o comprimento de onda da radiação incidente;
- $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3,...$  é o número de ordem das franjas de interferência;
- *N* é o número de franjas deslocadas no anteparo.

A figura A3 ilustra o caminho óptico de um feixe que atravessa a cubeta contendo a amostra, e de outro feixe que percorre apenas o ar (caminho óptico de referência). O ângulo de incidência entre a luz e a direção normal à primeira superfície da cubeta é  $\theta$ , a espessura da amostra é *L*, as espessuras das paredes da cubeta são  $l_1$  e  $l_2$ , e os índices de refração do ar, da cubeta e da amostra são  $n_0$ ,  $n_c$  e *n*, respectivamente. Os índices 1 e 2 referem-se às duas paredes da cubeta, com espessuras supostamente diferentes, e o índice 0 refere-se ao ar.



Figura A3 – Ilustração do feixe laser (a) atravessando a cubeta e amostra e (b) percorrendo o caminho óptico de referência

A diferença de caminho óptico correspondente ao ângulo de giro  $\theta$  é obtida pela diferença entre o caminho óptico do feixe que atravessa a cubeta com amostra, e o que percorre o "braço" de referência, conforme a equação:

$$\Delta S_{\theta} = S_{cub+amostra} - S_{referência} \tag{A.4}$$

Podemos escrever:

$$\Delta S_{\theta} = \left[2nd + 2n_{c}(d_{c1} + d_{c2})\right] - \left[2n_{0}d_{0} + 2n_{0}(d_{0c1} + d_{0c2})\right]$$
(A.5)

Utilizando a figura A4:



Figura A4 – Ilustração do caminho óptico do feixe laser ao atravessar (a) a parede da cubeta e (b) a amostra

E usando as relações trigonométricas adequadas, verifica-se que:

$$d = \frac{L}{\cos \theta_2} \qquad d_{c1} = \frac{l_1}{\cos \theta_1} \qquad d_{c2} = \frac{l_2}{\cos \theta_1}$$
(A.6)

e

$$d_{0} = \frac{L\cos(\theta - \theta_{2})}{\cos\theta_{2}} \qquad d_{0c1} = \frac{l_{1}\cos(\theta - \theta_{1})}{\cos\theta_{1}} \qquad d_{0c2} = \frac{l_{2}\cos(\theta - \theta_{1})}{\cos\theta_{1}}$$
(A.7)

Substituindo as relações de (A.6) e (A.7) em (A.5) temos que:

$$\Delta S_{\theta} = \frac{2L}{\cos\theta_2} \left[ n - \cos(\theta - \theta_2) \right] + \frac{2(l_1 + l_2)}{\cos\theta_1} \left[ n_c - \cos(\theta - \theta_1) \right]$$
(A.8)

Na posição inicial da cubeta, quando  $\theta = \theta_1 = \theta_2 = 0$ , a equação (A.8) resulta:

$$\Delta S_{0} = 2L(n-1) + 2(l_{1} + l_{2})(n_{c} - 1)$$
(A.9)

Substituindo as equações (A.8) e (A.9) em (A.3) temos:

$$N(\theta, \theta_1, \theta_2) = \frac{2L}{\lambda} \left[ \frac{n - \cos(\theta - \theta_2)}{\cos \theta_2} - n + 1 \right] + \frac{2(l_1 + l_2)}{\lambda} \left[ \frac{n_c \cos(\theta - \theta_1)}{\cos \theta_1} - n_c + 1 \right]$$
(A.10)

O ângulo  $\theta_1$  é determinado diretamente pela lei de Snell:

$$\theta_1 = \arcsin\left(\frac{\sin\theta}{n_c}\right)$$
 (A.11)

Verifica-se que, na equação (A.10), o termo

$$F(\theta, \theta_2) = \frac{2L}{\lambda} \left[ \frac{n - \cos(\theta - \theta_2)}{\cos \theta_2} - n + 1 \right]$$
(A.12)

refere-se às propriedades da amostra, enquanto o termo adicional equivale à contribuição das paredes da cubeta, nas medidas de amostras líquidas. Para a determinação completa da equação de ajuste  $N(\theta)$ , resta encontrar o valor da variável desconhecida  $\theta_2$ . Usando a propriedade trigonométrica:

$$\cos(\theta - \theta_2) = \cos\theta\cos\theta_2 + \sin\theta\sin\theta_2 \qquad (A.13)$$

e também a lei de Snell, considerando ainda que  $n_0 \approx 1$  (índice de refração do ar), verificamos que:

$$sen \theta_2 = \frac{sen \theta}{n} \qquad \cos \theta_2 = \frac{\sqrt{n^2 - sen^2 \theta}}{n} \tag{A.14}$$

Substituindo (A.13) e (A.14) em (A.12), resulta que:

$$F(\theta) = \frac{2L}{\lambda} \left( 1 - n - \cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta} \right)$$
(A.15)

Esta equação corresponde à função de ajuste utilizada na determinação do índice de refração de materiais sólidos, onde o emprego de cubetas não se faz necessário e, neste caso,  $F(\theta) = N(\theta)$ . Substituindo a equação (A.15) em (A.10), temos a equação de ajuste para amostras líquidas:

$$N(\theta) = \frac{2L}{\lambda} \left( 1 - n - \cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta} \right) + \frac{2(l_1 + l_2)}{\lambda} \left[ \frac{n_c \cos(\theta - \theta_1)}{\cos\theta_1} - n_c + 1 \right]$$
(A.16)

Onde  $\theta_1$  é conhecido, de acordo com a equação (A.11). Para cubetas cujas paredes têm espessuras iguais, a equação (A.16) se reduz a:

$$N(\theta) = \frac{2L}{\lambda} \left( 1 - n - \cos\theta + \sqrt{n^2 - \sin^2\theta} \right) + \frac{4l}{\lambda} \left[ \frac{n_c \cos(\theta - \theta_1)}{\cos\theta_1} - n_c + 1 \right]$$
(A.17)

a qual foi utilizada para ajustar os dados experimentais obtidos nas medidas das amostras líquidas em nosso trabalho. De posse dos valores de *N* para cada ângulo  $\theta$ , do comprimento de onda  $\lambda$ , e conhecendo previamente algumas propriedades da cubeta (*l* e *n*<sub>c</sub>) e da amostra (*L*), empregamos a equação (A.17) para efetuar o ajuste, deixando *n* como parâmetro ajustável.

A figura A5 apresenta um exemplo do ajuste obtido para uma medida realizada no óleo de soja.



Figura A5 – Número de franjas vs ângulo de rotação θ, para uma amostra de óleo de soja. A linha contínua representa o ajuste pela equação (A.17)

Previamente à medida de qualquer amostra, foram realizadas medidas do índice de refração da água destilada, usada nesta técnica como amostra padrão. Tal procedimento possibilitava a otimização do alinhamento óptico da montagem, fundamental para obtenção de bons resultados. A figura A6 apresenta o gráfico do número de franjas em função do ângulo  $\theta$  para a água destilada.



Figura A6 – Número de franjas vs ângulo de rotação *θ*, para a água destilada

Mediante o ajuste da equação (A.17) aos dados experimentais, obtivemos n = 1,335 (±0,002) para o índice de refração da água destilada, o que demonstra boa concordância com o valor encontrado na literatura (1,333) [136].

# A.2 – Coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT)

As medidas do coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) em função da temperatura foram realizadas baseando-se na técnica da interferometria óptica por múltiplas reflexões. Consideremos inicialmente o caso de duas reflexões adjacentes em uma placa plana, com faces paralelas, transparente, isotrópica, com índice de refração uniforme e iluminada por um feixe de luz S monocromático, ilustrada na figura A7.



Figura A7 – Placa plana paralela, iluminada por um feixe de luz monocromático, ilustrando a reflexão, refração e formação de franjas de interferência em um ponto P

Quando o feixe incide na primeira superfície da placa (ponto A), uma parte é refletida e a outra é refratada, atravessando a placa e incidindo na segunda superfície (ponto B). Na segunda superfície, novamente, parte do feixe é refratada e sai da placa, e parte é refletida, retornando à primeira superfície (ponto C), onde o processo se repete mais uma vez, e a parte do feixe refratada se propaga paralelamente à primeira reflexão.

A diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na primeira e segunda superfícies da placa, ilustrados na figura, é dada por:

$$\Delta s = n \left( \overline{AB} + \overline{BC} \right) - n_0 \overline{AN} \tag{A.18}$$

Onde *n* e  $n_0$  são os índices de refração da placa e do meio, respectivamente. Usando a espessura *L* da placa e os ângulos  $\theta \in \phi$ , podemos escrever:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{L}{\cos\phi} \tag{A.19}$$

$$AN = AC \, \mathrm{sen}\,\theta = 2L\mathrm{tg}\,\phi\,\mathrm{sen}\,\theta \tag{A.20}$$

E da lei de Snell:

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n}{n_0}\operatorname{sen}\phi\tag{A.21}$$

Substituindo as equações (A.19), (A.20) e (A.21) em (A.18), obtemos a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos:

$$\Delta s = 2nL\cos\phi \tag{A.22}$$

Temos máximos de intensidade no padrão de franjas no caso particular em que:

$$2nL\cos\phi = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda$$
  $(m = 0, \pm 1, \pm 2,...)$  (A.23)

e mínimos de intensidade quando:

$$2nL\cos\phi = m\lambda$$
 (*m* = 0, ±1, ±2,...) (A.24)

Na realidade, quando o feixe *S* incide na placa, temos a ocorrência de múltiplas reflexões em suas superfícies, originando uma série de feixes com amplitude decrescente, conforme ilustra a figura A8.



Figura A8 – Placa plana paralela, iluminada por um feixe de luz monocromático, ilustrando a reflexão de múltiplos feixes e formação de franjas de interferência no ponto P

Como estes feixes, que emergem da primeira superfície da placa, apresentam diferença de fase no ponto P, temos a formação de franjas de interferência. Assim, a diferença de caminho óptico a ser considerada inclui todas as possíveis combinações entre os feixes originados pelas múltiplas reflexões.

Conforme já demonstrado em outros trabalhos [116, 118], embora as intensidades resultantes no padrão de franjas formado apresentem alterações, as posições dos máximos e mínimos, com relação à fase, permanecem inalteradas. Este fato é de fundamental importância, pois os valores de dn/dT são obtidos considerando apenas a posição dos máximos e mínimos de intensidade. Desta forma, podemos considerar o modelo de reflexão de dois feixes, cujo tratamento matemático é mais simples, e aplicar os resultados mesmo para sistemas que apresentem múltiplas reflexões.

Em nosso trabalho as amostras de óleo foram colocadas em cubetas de quartzo, com 5 mm de espessura, cujas paredes paralelas funcionam de modo idêntico às superfícies da placa paralela na figura A8. A figura A9 ilustra o caminho óptico percorrido pelos feixes refletidos na primeira e segunda paredes de uma cubeta:



Figura A9 – Ilustração do caminho óptico dos feixes refletidos, considerando as contribuições da amostra e das paredes da cubeta

Na figura,  $n \in n_c$  são os índices de refração,  $L \in l$  são as espessuras da amostra e cubeta, respectivamente. O ângulo de incidência do feixe na cubeta é  $\gamma$ , e  $\theta \in \phi$  são os ângulos de refração. Analogamente ao caso da placa paralela, a diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos na primeira e segunda paredes da cubeta pode ser escrita como:

$$\Delta s = 2nL\cos\theta + 4n_c l\cos\phi = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \tag{A.25}$$

na qual *m* é o número de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) equivalente à distância  $\Delta s$ . Para um ângulo de incidência pequeno e, consequentemente, para ângulos de refração ainda menores, podemos escrever:

$$s = nL + 2n_c l = \frac{\lambda}{2} \left( m + \frac{1}{2} \right) \tag{A.26}$$

onde  $s = \Delta s/2$ . Derivando esta equação em relação à temperatura, e dividindo por *L*, obtemos:

$$\frac{1}{L}\left(\frac{ds}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) + n\frac{1}{L}\left(\frac{dL}{dT}\right) + \frac{2l}{L}\left(\frac{dn_c}{dT}\right) + \frac{2n_c}{L}\left(\frac{dl}{dT}\right) = \frac{\lambda}{2L}\left(\frac{dm}{dT}\right)$$
(A.27)

Definindo o coeficiente térmico do caminho óptico  $\left(\frac{dS}{dT}\right) = \frac{1}{L}\left(\frac{ds}{dT}\right)$ , podemos

$$\left(\frac{dS}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) + n\frac{1}{L}\left(\frac{dL}{dT}\right) + \frac{2l}{L}\left(\frac{dn_c}{dT}\right) + \frac{2n_c l}{Ll}\left(\frac{dl}{dT}\right) = \frac{\lambda}{2L}\left(\frac{dm}{dT}\right)$$
(A.28)
O termo  $\alpha_c = \frac{1}{l} \left( \frac{dl}{dT} \right)$  é o coeficiente linear de expansão térmica da cubeta na direção do feixe laser incidente. Como a espessura da amostra é delimitada pelas paredes da cubeta,

sua expansão também é limitada pela expansão da cubeta, portanto, podemos escrever que

 $\frac{1}{L}\left(\frac{dL}{dT}\right) = \alpha_c$ . A equação (A.28) resulta:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right) = \left(\frac{dn}{dT}\right) + \left\{n\alpha_{c} + \frac{2l}{L}\left[\left(\frac{dn_{c}}{dT}\right) + n_{c}\alpha_{c}\right]\right\} = \frac{\lambda}{2L}\left(\frac{dm}{dT}\right)$$
(A.29)

O termo entre colchetes depende das propriedades da cubeta (espessura *l*, índice de refração  $n_c$ , coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha_c$  e coeficiente térmico do índice de refração  $dn_c/dT$ ) e da amostra (espessura *L* e índice de refração *n*). Entretanto, para as amostras e cubetas utilizadas em nosso trabalho, este termo, que é da ordem de 10<sup>-7</sup>, é muito pequeno quando comparado ao coeficiente térmico do índice de refração das amostras analisadas, da ordem de 10<sup>-4</sup>. Desprezando o termo no cálculo, obtemos:

$$\frac{dS}{dT} \approx \frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2L} \left(\frac{dm}{dT}\right)$$
(A.30)

Assim, o coeficiente térmico do índice de refração (dn/dT) resulta proporcional ao termo dm/dT, que é obtido experimentalmente através da montagem utilizada na medida, apresentada na figura A10.



Figura A10 – Diagrama esquemático da montagem utilizada nas medidas do dn/dT, com detalhe das franjas de interferência no sensor

Nesta montagem, utilizamos como fonte de luz um laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm), de polarização randômica. O feixe do laser passa por uma lente convergente, com 10 cm de foco

e fixada a 10 cm do laser, e incide expandido na cubeta com amostra, que está posicionada a uma distância de, aproximadamente, 40 cm da lente. O feixe incide quase perpendicular à amostra ( $\gamma \approx 0.8^{\circ}$ ), de forma que os feixes refletidos pelas superfícies da cubeta se sobrepõem, originando franjas de interferência.

O padrão de franjas passa por uma lente convergente, com 3 cm de foco, e incide expandido em um fotodiodo de silício, com diâmetro ativo de 3 mm e posicionado a uma distância de 25 cm da lente. O espaçamento resultante entre as franjas no fotodiodo é, aproximadamente, 10 mm, permitindo que a diferença de intensidade entre máximos e mínimos seja bem definida.

Como a cubeta é colocada dentro de um forno resistivo, o aquecimento controlado da amostra produz o deslocamento do padrão de franjas e, consequentemente, temos uma variação da tensão nos terminais do fotodiodo. Os valores de tensão, e as respectivas temperaturas, são medidos e armazenados, permitindo a construção de um interferograma, como o apresentado na figura A11, usando como amostra a água destilada.



Figura A11 – Interferograma para a água destilada

A água destilada foi utilizada nesta técnica como amostra padrão. Como o valor de dn/dT para a água é conhecido, sua medida possibilitava a calibração do aparato instrumental. Mediante o gráfico da figura A11, determinamos as temperaturas dos máximos e mínimos de intensidade m(T). Esses valores são apresentados na figura A12, para a água destilada.



Figura A12 – Máximos e mínimos de interferência (*m*) em função da temperatura para a água destilada

Conhecendo a temperatura dos máximos e mínimos, podemos obter o dm/dT em função da temperatura. Conforme verificado anteriormente, o dm/dT é proporcional ao dn/dT, o qual pode ser calculado através da equação (A.30). A figura A13 apresenta um gráfico de dn/dT, em função da temperatura, para a água destilada.



Figura A13 – Gráfico de dn/dT em função da temperatura para a água destilada

Para a temperatura de 30°C, obtivemos o valor de  $-0.95(\pm 0.03) \cdot 10^{-4}$  K<sup>-1</sup> para a água destilada, em boa concordância com o valores encontrados na literatura [136, 137]. O método possibilita a determinação de dn/dT com precisão da ordem de  $10^{-6}$ . O procedimento descrito foi realizado para todas as amostras analisadas no trabalho.

## **Referências bibliográficas**

- 1. H. Lawson, *Food oils and fats: technology, utilization and nutrition*, New York: Chapman & Hall, (1995).
- 2. H. D. Belitz and W. Grosch, *Química de los alimentos*, 2<sup>a</sup> ed, Zaragoza: Acribia, (1985).
- 3. W. S. M. Souza, Termoxidação de gorduras animais, Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- 4. L. Masson, P. Robert, M. Izaurieta *et al.*, *Fat deterioration in deep fat frying french fries potatoes at restaurant and food shop sector*. Grasas y Aceites, **50**(6): 460-468, 1999.
- 5. M. C. Dobarganes and G. Márquez-Ruiz, *Calidad de las grasas de fritura en el sector de restauración de Andalucía.* Grasas y Aceites, **46**(2): 115-120, 1995.
- 6. G. Varela and B. Ruíz-Roso, *Frying process in the relation fat/degenerative diseases*. Grasas y Aceites, **4**(3-4): 359-365, 1998.
- 7. D. Firestone, *Worldwide regulation of frying fats and oils*. Inform, **4**(12): 1366-1371, 1993.
- 8. N. Jorge, *Alterações em óleos de fritura*. Higiene Alimentar, **11**(52): 15-22, 1997.
- 9. P. C. Damy and N. Jorge, *Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua*. Brazilian Journal of Food Technology, **6**(2): 251-257, 2003.
- P. V. Del Ré, Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados, Mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2003.
- 11. M. R. V. Lopes, Estudo comparativo entre métodos analíticos tradicionais e testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade dos óleos e gorduras de fritura, Mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2002.
- 12. E. A. A. Sanibal and J. Mancini-Filho, *Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura*. Food Ingredients South American, **18**: 64-71, 2002.
- S. G. Stevenson, M. Vaisey-Genger and N. A. M. Eskin, *Quality control in the use of deep frying oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **61**(6): 1102-1108, 1984.
- 14. M. C. Dobarganes, J. Velasco and A. Dieffenbacher, *Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats.* Pure and Applied Chemistry, **72**(8): 1563-1575, 2000.
- 15. J. V. Visentainer and M.R.B. Franco, *Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação*, São Paulo: Varela, (2006).
- 16. IEA Instituto de Economia Agrícola. Disponível em: <<u>http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=9167></u>. Acesso em 05 de março de 2009.
- 17. USDA United States Department of Agriculture. Disponível em: <<u>http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2008/Dec/oilseedsfull1208.pdf></u>. Acesso em 10 de março de 2009.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Projeções do Agronegócio -Brasil - 2008/09 a 2018/19. Disponível em: <<u>http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/MENU\_LATERAL/AG</u>

<u>RICULTURA PECUARIA/PROJECOES AGRONEGOCIO/PROJE%C7%D5ES%2</u> <u>0D0%20AGRONEG%D3CIO%202008-2019%20%20RESUMO.PDF></u>. Acesso em 12 de março de 2009.

- 19. ABIOVE Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Disponível em: <<u>http://www.abiove.com.br/></u>. Acesso em 12 de março de 2009
- 20. J. McMurry, *Química Orgânica*, 4<sup>a</sup> ed, Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., (1997).
- 21. E. Moretto and R. Fett, *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*, São Paulo: Livraria Varela, (1998).
- 22. M. E. Shils, *Tratado de nutrição moderna na saúde e doença*, São Paulo: Manole, (2002).
- 23. M. Castro-González, *Ácidos grasos omega 3: beneficios y fuentes*. Interciência, **27**(3): 1-17, 2002.
- 24. S. Ziller, *Grasas y aceites alimentarios*, Zaragoza: Editorial Acribia, (1994).
- 25. F. D. Gunstone, *Fatty acid and lipid chemistry*, London: Chapman & Hall, (1996).
- 26. A. A. Faria, M. I. G. Leles, M. Ionashiro *et al.*, *Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA*. Eclética Química, **27**: 111-119, 2002.
- 27. S. Y. Reda and P. I. B. Carneiro, *Óleos e gorduras: aplicações e implicações*. Revista Analytica, **27**: 60-67, 2007.
- M. Lolos, V. Oreopoulou and C. Tzia, Oxidative stability of potato chips: effect of frying oil type, temperature and oxidants. Journal of Science of Food and Agriculture, 79: 1524-1528, 1999.
- 29. V. L. Chiara, R. Sichieri and T. S. F. Carvalho, *Teores de ácidos graxos trans de alguns alimentos comsumidos no Rio de Janeiro*. Revista de Nutrição, **16**(2): 227-233, 2003.
- 30. J. L. Sebédio, A. Bonpunt, A. GRandgirard *et al.*, *Deep fat frying of frozen prefried french fries: Influence of the amount of linoleic acid in the frying medium*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, **38**(9): 1862-1867, 1990.
- 31. O. R. Fennema, *Food Chemistry*, New York, 1985.
- 32. I. Karabulut, M. Kayahan and S. Yaprak, *Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation*. Food Chemistry, **81**(3): 453-456, 2003.
- 33. M. Tasan and M. Demirci, *Trans FA in sunflower oil at different steps of refining*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **80**(8): 825-828, 2003.
- M. S. Corsini and N. Jorge, Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. Alimentos e Nutrição, 17(1): 25-34, 2006.
- 35. F. P. Moraes and L. M. Colla, *Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde.* Revista Eletrônica de Farmácia, **3**(2): 109-122, 2006.
- K. A. Youdim, A. Martin and J.A. Joseph, *Essential fatty acids and the brain: possible health implications*. International Journal of Developmental Neuroscience, 18(4): 383-399, 2000.
- ANVISA. Disponível em: <<u>http://www.anvisa.gov.br/e-legis></u>. Acesso em 07 de março de 2009.
- G. Varela, O. Moreiras-Varela and B. Ruíz-Roso, Utilización de algunos aceites em frituras repetidas: Câmbio em las grasas y análisis sensorial de los alimentos fritos. Grasas y Aceites, 34(2): 101-107, 1983.
- 39. S. Paul and G. S. Mittal, *Regulation of the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil frying*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, **37**(7): 635-662, 1997.

- 40. V. L. Chiara, R. Silva, R. Jorge *et al.*, *Ácidos graxos trans: doenças cardiovasculares e saúde materno infantil.* Revista de Nutrição, **15**(3): 341-349, 2002.
- 41. J. A. T. Quijano, *Óleo de palma: um produto premium.* Revista Óleos & Grãos, **30**: 30-39, 1999.
- 42. E. Moretto, R. Fett and L. V. Gonzaga, *Introdução à Ciência de Alimentos*, Florianópolis: UFSC, (2002).
- 43. R. M. Pozo-Díez, Estudio del processo de fritura de alimentos frescos y congelados prefritos. Comportamiento del aceite de semilla de girassol de alto contenido en ácido oleico, Doutorado, Facultad de Farmacia, Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá de Henares, 1995.
- 44. A. Monferrer and J. Villalta, *La fritura desde un punto de vista práctico (II)*. Alimentación, Equipos y Tecnología, **21**(4): 87-91, 1993.
- 45. A. Romero, C. Cuesta and F. Sánchez-Muniz;, *Does frequent replenishment with fresh monoenoic oils permit the frying of potatoes indefinitely?* Journal of Agriculture and Food Chemistry, **47**: 1168-1173, 1999.
- 46. M. S. Corsini, Medidas dos teores de tocoferóis e estabilidade oxidativa em óleos de fritura, Mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2004.
- 47. M. C. Pérez-Camino, G. Márquez-Ruiz, A. Salgado-Raposo et al., Alteración de grasas usadas en fritura: Correlación entre índices analíticos y métodos de avaluación directa de compuestos de degradación Grasas y Aceites, **39**(2): 72-76, 1988.
- 48. P. J. White, *Métodos para medir los cambios en los aceites de fritura por inmersión en grasas*. Alimentaria, **9**: 81-87, 1991.
- 49. C. W. Fritsch, *Measurements of frying fat deterioration: a brief review*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **58**(3): 272-274, 1981.
- 50. A. Monferrer and J. Villalta, *La fritura desde un punto de vista práctico (I)*. Alimentación, Equipos y Tecnología, **21**(3): 85-90, 1993.
- 51. P. R. C. Neto, Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja, Doutorado, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- D. Gonçalves, Oligomerização catalítica de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de soja, Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1975.
- 53. J. B. Meltzer, E. N. Frankel, T. R. Bessler *et al.*, *Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **58**(7): 779-784, 1981.
- 54. J. A. Rojo and E. Perkins, *Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats: Determination and structural study.* Journal of the American Oil Chemists' Society, **64**(3): 414-421, 1987.
- 55. J. L. Sebédio, C. Septier and A. Grandgirard, *Fractionation of commercial frying oil* simples using Sep-Pak Cartridges. Journal of the American Oil Chemists' Society, **63**(12): 1541-1543, 1987.
- J. R. Lima and L. A. Gonçalves, Avaliação analítica de óleos utilizados em processo de fritura. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciências e Tecnologia de Alimentos, 29(2): 186-192, 1995.
- 57. L. A. Borgo and W. M. C. Araújo, *Mecanismos dos processos de oxidação lipídica*. Higiene Alimentar, **19**(130): 50-58, 2005.
- 58. M. C. F. Toledo, W. Esteves and E. M. Hartmann, *Eficiência de antioxidantes em óleo de soja*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, **5**(1): 1-11, 1985.

- 59. V. C. Ramalho, Ação antioxidante do α-tocoferol e extrato de alecrim em óleo de soja submetido à termoxidação, Mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2005.
- 60. E. N. Frankel, *Recent advances in lipid oxidation*. Journal of Science of Food and Agriculture, **54**(4): 495-511, 1991.
- 61. W. W. Nawar, *Chemical changes in lipids produced by thermal processing*. Journal of Chemical Education, **61**: 299-303, 1984.
- 62. J. M. A. Araújo, *Química de alimentos: teoria e prática*, 2<sup>a</sup> ed, Viçosa: UFV, (1999).
- 63. G. Varela, A. E. Bender and I. D. Morton, *Frying of food: principles, changes, new approaches*, New York: John Wiley, (1988).
- 64. E. Fedeli, *The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: G. Varela, A. E. Bender, I. A. Morton (Ed.). Frying of food: principles, changes, new approaches,* Chichester: Ellis Horwood, (1988).
- 65. C. C. Akoh and D. B. Min, *Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology*, New York: Marcel Dekker, (1997).
- 66. R. M. G. C. Cintra, Efeito Antioxidante de especiarias avaliação da salsa (*Petroselium sativum Hoffm*), cebolinha verde (*Allium shoenoprasum L.*), orégano (*Origanum vulgare L.*) e alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*), Doutorado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- 67. F. A. M. Silva, M. F. M. Borges and M. A. Ferreira, *Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante*. Química Nova, **22**(1): 94-103, 1999.
- 68. G. Márquez-Ruiz, M. M. Polvillo, N. Jorge *et al.*, *Influence of used frying oil quality and natural tocopherol content on oxidative stability of fried potatoes*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **76**(4): 421-425, 1999.
- 69. C. T. Ho, T. Osawa, T. M. Huang *et al.*, *Food phytochemicals for cancer prevention*, Washington, 1994.
- 70. D. L. Madhavi and D. K. Salunkhe, *Antioxidants. In: J. Maga, A. T. Tu (Ed.). Food additive toxicology*, New York: Marcel Dekker, (1995).
- 71. M. Namiki, *Antioxidants antimutagens in food*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, **29**(4): 273-300, 1990.
- 72. D. E. Pratt, Antioxidants: technical and regulatory considerations. In: A. E. Bailey. Bailey's industrial oil & fat products, 5<sup>a</sup> ed, Vol. 3, New York: John Wiley, (1996).
- 73. V. C. Ramalho and N. Jorge, *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. Química Nova, **29**(4): 755-760, 2006.
- 74. D. F. Buck, *Antioxidants in soya oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **58**(3): 275-278, 1981.
- 75. A. E. Bailey, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5<sup>a</sup> ed., vol. 3, New York, 1996.
- 76. K. Omura, Antioxidant synergism between butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. Journal of the American Oil Chemists' Society, **72**(12): 1565-1570, 1995.
- 77. M. H. Chahine and R.F. Macneill, *Effect of stabilization of crude whale oil with tertiary butylhydroquinone and other antioxidants upon keeping quality of resultant deodorized oil. A feasibility study.* Journal of the American Oil Chemists' Society, **51**(3): 37-41, 1974.
- 78. R. F. Almeida-Doria and M. A. B. Regitano-D'Arce, *Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, **20**(2): 01-14, 2000.
- 79. A. A. Botterweck, H. Verhagen, R. A. Boldbohm et al., Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from

analyses in the netherlands cohort study. Food and Chemical Toxicology, **38**(7): 599-605, 2000.

- 80. R. A. Ferrari, *Componentes minoritários de óleos vegetais*. Óleos e Grãos: 20-28, 2001.
- M. Coatanea, A. Darchen and D. Hauchard, *Eletroanalysis at ultramicroelectrodes of oils and fats application to the determination of vitamin E.* Sensors and Actuators B, 76: 539-544, 2001.
- 82. A. B. Valenzuela, J. Sanhueza and S. Nieto, *Natural antioxidants in functional foods: from food safety to health benefits.* Grasas y Aceites, **54**: 295-303, 2003.
- ABIA Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação, Compêndio da Legislação de Alimentos: Consolidação das Normas e Padrões de Alimentos, 7<sup>a</sup> ed., vol. 1, São Paulo, 1999.
- 84. M. Nogala-Kalucka, J. Korczak, M. Dratwia et al., Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during acelerated tests. Food Chemistry, **93**: 227-235, 2005.
- 85. S. Presa-Owens, M. C. López-Sabater and M. Rivero-Urgell, *Shelf-Life Prediction of an Infant Formula Using an Accelerated Stability Test (Rancimat).* Journal of Agricultural and Food Chemistry, **43**(11): 2879-2882, 1995.
- 86. AOCS American Oil Chemist's Society, *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*, Champaign, (1995).
- 87. IAL Instituto Adolfo Lutz, Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3ª ed, Vol. 1, São Paulo: IMESP, (1985).
- 88. S. Y. Reda, Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico, Mestrado, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.
- L. Masson, P. Robert, N. Ramero et al., Comportamiento de aceites poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. Grasas y Aceites, 48(5): 273-281, 1997.
- 90. AOCS American Oil Chemist's Society, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, (1990).
- 91. N. Jorge, B. B. P. Soares, V. M. Lunardi *et al.*, *Alterações físico-químicas dos óleo de girassol, milho e soja em frituras*. Química Nova, **28**(6): 947-951, 2005.
- 92. S. W. Huang, A. Hopia, K. Schwarz *et al.*, *Antioxidant activity of alpha-tocopherol and Trolox in different lipid substrates: Bulk oils vs oil-in-water emulsions*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **44**(2): 444-452, 1996.
- 93. S. Srinivasan, Y. L. L. Xiong and E. A. Decker, *Inhibition of protein and lipid* oxidation in beef heart surimi-like material by antioxidants and combinations of pH, NaCl, and buffer type in the washing media. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **44**(1): 119-125, 1996.
- 94. L. M. C. Quinteiro and R. Vianni, *Características e estabilidade de óleos de soja*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, **15**(1): 29-36, 1995.
- 95. AOCS American Oil Chemist's Society, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, (1993).
- 96. R. W. Owen, R. Haubner, W. Mier *et al.*, *Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes.* Food and Chemical Toxicology, **41**(5): 703-717, 2003.

- 97. C. J. Steel, Gorduras vegetais hidrogenadas: produtos da termoxidação e ação antioxidante dos tocoferóis, Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- 98. E. A. A. Sanibal and J. Mancini-Filho, *Frying oil and fat quality measured by chemical, physical, and test kit analyses.* Journal of the American Oil Chemists' Society, **81**(19): 847-852, 2004.
- 99. C. Gertz, *Routine analysis of deep-frying fats and oils*. Lipid Technology, **13**(2): 44-47, 2001.
- 100. A. L. G. Degani, Q. B. Cass and P. C. Vieira, *Cromatografia: um breve ensaio*. Química Nova na Escola, **7**: 21-25, 1998.
- 101. B. Gil, Y. J. Cho and S.H. Yoon, *Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis.* Food Science and Technology, **37**(6): 657-661, 2004.
- 102. N. Jorge, P. C. Damy, M. S. Corsini *et al.*, *Medidas da estabilidade oxidativa e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras*. Revista do Instituto Adolfo Lutz, **64**(2): 162-166, 2005.
- 103. J. A. Garcia-Mesa, M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel, *Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, **70**(3): 245-247, 1993.
- 104. S. E. Hill, A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. Inform, 5(1): 104-109, 1994.
- C. C. Akoh, Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability index method. Journal of the American Oil Chemists' Society, 71(2): 211-216, 1994.
- 106. AOCS American Oil Chemist's Society, Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, (1996).
- L. J. Malcolmson, M. Vaisey-Genger, R. Przybylski et al., Sensory stability of canola oil: present status of shelf life studies. Journal of the American Oil Chemists' Society, 71(4): 435-440, 1994.
- 108. F. Gutiérrez-Rosales, *Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M.) y el método Rancimat.* Grasas y Aceites, **40**(1): 1-5, 1989.
- 109. A. V. B. Moreira and J. Mancini-Filho, *Atividade antioxidante das especiarias mostarda, canela e erva-doce em sistemas aquoso e lipídico*. Journal of the Brazilian Society of Food and Nutrition, **25**: 31-46, 2003.
- 110. R. Antoniassi, *Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras*. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, **19**(2): 353-380, 2001.
- 111. D. Giron, *Thermal analysis and calorimetric methods in the characterization of polymorphs and solvates*. Thermochimica Acta, **248**: 1-59, 1995.
- 112. K. C. D. Souza, Preparação e caracterização de estruturas polimórficas da tolbutamida e nifedipina, Mestrado, Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.
- 113. A. G. Souza, J. C. O. Santos, M. M. Conceição *et al.*, *A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, **21**(2): 265-273, 2004.
- D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, 5<sup>a</sup> ed, Porto Alegre: Bookman, (2002).
- A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento et al., Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 304(1-3): 299-305, 2002.

- 116. J. Mura, Espectroscopia de lente térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- 117. A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd3+, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- 118. O. A. Sakai, Estudo das propriedades termo-ópticas de materiais vítreos e monocristalinos em função da temperatura, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- 119. J. Shen, Theoretical modelling of photothermal lens spectrometry and its experimental applications, Doutorado, Department of Instrumentation and Analytical Science, University of Manchester, Manchester, 1993.
- 120. P. R. B. Pedreira, Desenvolvimento de um protótipo de Lente Térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em condições transitórias em tempo real, Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
- 121. S. M. Lima, J. A. Sampaio, T. Catunda *et al.*, *Mode-mismatched thermal lens* spectrometry for thermo-optical properties measurement in optical glasses: a review. Journal of Non-Crystalline Solids, **273**(1-3): 215-227, 2000.
- 122. A. A. C. Tanamati, Instabilidade oxidativa do óleo de soja submetido à fritura de alimentos congelados, Doutorado, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- 123. J. N. Coupland and D. J. McClements, *Physical Properties of Liquid Edible Oils*. Journal of the American Oil Chemist's Society, **74**(12): 1559-1564, 1997.
- 124. G. Zhang, Y. Ni, J. Churchill *et al.*, *Authentication of vegetable oils on the basis of their physico-chemical properties with the aid of chemometrics*. Talanta, **70**(2): 293-300, 2006.
- 125. R. C. C. Leite and A. R. B. Castro, *Física do Estado Sólido*, São Paulo: Editora Edgard Blucher, (1978).
- 126. C. A. Canciam, *Predição do coficiente de expansão térmica do óleo de algodão*. Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., **11**(3): 27-31, 2005.
- 127. M. D. Guillén and N. Cabo, Usefulness of the frequency data of the Fourier transform infrared spectra to evaluate the degree of oxidation of edible oils. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **47**(2): 709-719, 1999.
- 128. N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki *et al.*, *Applications of Fourier transfominfrared spectroscopy to edible oils*. Analytica Chimica Acta, **573-574**: 459-465, 2006.
- 129. M. D. Guillén and N. Cabo, Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. Journal of the Science of Food and Agriculture, **80**: 2028-2036, 2000.
- 130. P. R. B. Pedreira, L. R. Hirsch, J. R. D. Pereira *et al.*, *Real-time quantitative investigation of photochemical reaction using thermal lens measurements: Theory and experiment.* Journal of Applied Physics, **100**(044906): 1-7, 2006.
- 131. L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina *et al.*, *Thermal lens study of photochemical reaction kinetics*. in production.
- 132. M. P. Belançon, Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos, Mestrado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- 133. R. Rusconi, L. Isa and R. Piazza, *Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, **21**(3): 605-616, 2004.

- 134. J. A. Balderas-López and A. Mandelis, *Self-consistent photothermal techniques: Application for measuring thermal diffusivity in vegetable oils.* Review of Scientific Instruments, **74**(1): 700-702, 2003.
- 135. D. Dadarlat, C. Neamtu, M. Streza *et al.*, *Highly accurate photopyroelectric measurement of thermal diffusivity of vegetable oils*. European Journal of Lipid Science and Technology, **111**(2): 148-154, 2009.
- 136. M. Daimon and A. Masumura, *Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region*. Applied Optics, **46**(18): 3811-3820, 2007.
- 137. N. Arnaud and J. Georges, *Investigation of the thermal lens effect in water–ethanol mixtures: composition dependence of the refractive index gradient, the enhancement factor and the Soret effect.* Spectrochimica Acta Part A, **57**: 1295-1301, 2001.