



ALTERAÇÕES OXIDATIVAS EM ÓLEOS DE ALGODÃO, GIRASSOL E PALMA UTILIZADOS EM FRITURAS DE MANDIOCA PALITO CONGELADA

Mara da Silva CORSINI*
Neuza JORGE**

■ **RESUMO:** O presente trabalho teve como objetivo avaliar as alterações oxidativas produzidas nos óleos de algodão, girassol e palma, durante o processo de fritura descontínua de mandioca palito congelada. As frituras foram conduzidas em uma fritadeira elétrica doméstica, onde o óleo foi aquecido, à temperatura de 180°C, por 25 horas, com reposição de óleo fresco. Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos às análises de variância, em esquema fatorial, no delineamento inteiramente casualizado, de modo a determinar a influência dos fatores óleos e tempos de fritura sobre as alterações nos óleos e no produto. Os resultados mostraram que as menores alterações ocorreram para o óleo de palma, mais saturado. Para os óleos de algodão e girassol, mais insaturados, verificou-se que ao longo dos tempos de frituras ocorreu um aumento da formação dos compostos de degradação e diminuiu a estabilidade oxidativa. Apesar das diferenças na composição em ácidos graxos, os óleos estudados não apresentaram, em nenhuma análise, valores acima dos limites recomendados, independentemente do tempo de aquecimento.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Óleos vegetais; alterações oxidativas; estabilidade oxidativa; frituras.

INTRODUÇÃO

A fritura é um processo complexo no qual o alimento é submerso em óleo quente, que age como meio de transferência de calor, conferindo ao mesmo características sensoriais agradáveis de cor, sabor, textura e palatabilidade. Além dessas alterações positivas, também podem ocorrer reações, que modificam as qualidades funcionais e nutricionais do alimento podendo chegar a níveis em que não se consegue mais produzi-los com qualidade.^{26,32}

Durante o processo de fritura, os óleos e gorduras estão expostos à ação de três agentes que contribuem para comprometer sua qualidade e modificar sua estrutura: a umidade, proveniente dos alimentos, que é a causa da alteração hidrolítica; o oxigênio, que em contato com o óleo, por tempo prolongado, provoca a alteração oxidativa e, finalmente, a

elevada temperatura em que ocorre a operação, 180°C, provocando alteração térmica.¹³

A perda da estabilidade oxidativa de um óleo se deve às reações de oxidação dos lipídios. A oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo, reage com ácidos graxos insaturados. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação dos óleos são muito complexas gerando, em seus estágios mais avançados, produtos sensorialmente inaceitáveis.²¹

Os óleos e gorduras que tenham sofrido processo de oxidação tendem a escurecer, aumentar a viscosidade, incrementar a formação de espumas e desenvolver sabor e aroma indesejáveis.²⁹

No processo de fritura, as alterações físicas e químicas dos óleos e gorduras implicam na formação de compostos que podem trazer implicações nutricionais. Os principais riscos à saúde envolvidos no consumo de óleos aquecidos ou oxidados são a pré-disposição à aterosclerose e a ação mutagênica ou carcinogênica.¹⁹

Todas as alterações que ocorrem nos óleos de fritura têm sido medidas por numerosos métodos analíticos, como os tradicionais índices físicos e químicos: ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de iodo, cor, ponto de fumaça, viscosidade, dienos conjugados, entre outros.

Segundo Cella et al.,⁴ o acompanhamento dos espectros de absorção na faixa do ultravioleta das amostras de óleo fornece uma boa indicação das alterações que ocorrem durante o processo oxidativo, visto que o índice de peróxidos não reflete o aumento da degradação do óleo com o tempo de fritura. Por serem instáveis, os peróxidos são rapidamente formados e quebrados em moléculas menores, como aldeídos e cetonas. Porém, os dienos conjugados que se formam concomitantemente, permanecem no óleo de fritura.

Também são empregados os métodos que quantificam de forma direta os compostos de alteração originados durante o processo, entre os quais destaca-se a determinação de compostos polares totais por cromatografia em coluna, que tem sido reportada por vários autores como um dos melhores métodos da determinação do estado de alteração do óleo de fritura.^{4,5,16,31}

* Nutricionista - Curso de pós-graduação - UNESP - Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos - Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - 15054-000 - São José do Rio Preto - SP - Brasil.
** Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Unesp - 15054-000 - São José do Rio Preto - SP - Brasil.

O objetivo do presente estudo foi avaliar as alterações oxidativas produzidas nos óleos de algodão, girassol e palma, durante o processo de fritura descontínua de mandioca palito congelada.

MATERIAL E MÉTODOS

Processo de fritura

Foram utilizados, para os ensaios de fritura descontínua, três tipos de óleo: óleo de algodão refinado (OAR), óleo de girassol refinado (OGR) e óleo de palma refinado (OPR). Os óleos de algodão, girassol e palma apresentavam em sua composição os seguintes antioxidantes: Terc Butil Hidroquinona (TBHQ) e ácido cítrico; ácido cítrico; e Terc Butil Hidroquinona (TBHQ), ácido cítrico e metil silicone, respectivamente.

Os ensaios de fritura descontínua de mandioca palito congelada foram conduzidos em fritadeira elétrica, marca NKS home - Modelo DF-150/AL, com capacidade total de 1,5 litro.

Foram fritos 50 lotes de mandioca, com temperatura controlada a $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, independentemente do tipo de óleo, por cinco horas/dia, durante cinco dias consecutivos, totalizando 25 horas de fritura para cada tipo de óleo. Cada lote continha aproximadamente 250 gramas.

Durante o processo de fritura descontínua foram empregados intervalos de 30 minutos, sendo 5 minutos para o reaquecimento do óleo. Ao final de cada dia, foi realizada a filtragem do óleo, com o auxílio de um Passador Chinoy, para remoção dos resíduos formados. Ao longo dos processos de fritura foi necessário acrescentar um total de 1.650 mL de óleo de algodão, 1.800 mL de óleo de girassol e 1.850 mL de óleo de palma, para manter constante o nível da fritadeira, cuja relação superfície/volume foi de $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Amostras de óleo, com 50 mL, foram coletadas em diferentes intervalos de tempos: amostra inicial, ao final da primeira e a cada cinco frituras, ou seja, nos tempos 0; 0,5; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5 e 25 horas. Em seguida, as amostras foram armazenadas à temperatura de aproximadamente -20°C , para evitar qualquer alteração até a realização das análises.

Determinações analíticas

- *Medida da estabilidade oxidativa - Rancimat*

De acordo com Smouse,³⁴ a estabilidade do óleo consiste na sua resistência a alterações futuras. Nesta pesquisa, o método utilizado para determinar sua resistência foi o proposto pela AOCS Cd 12b-92.¹ O equipamento Rancimat, marca METROHM, modelo 743 foi usado para a realização das análises, nas seguintes condições: 3 gramas de óleo, temperatura da análise em 100°C e fluxo de ar em 20 L/h. Uma curva de condutividade elétrica x tempo é

automaticamente plotada com o decorrer da reação e do teste e o período de indução é determinado em horas.

- *Compostos polares totais*

Para a determinação dos compostos polares totais foi aplicado o método cromatográfico proposto por Dobarganes et al.¹¹ O teor de compostos polares, fração polar, foi calculado a partir dos triacilgliceróis não alterados, considerando que os compostos polares retidos estivessem incluídos na fração polar. Os resultados, obtidos mediante cromatografia em coluna, foram expressos em porcentagem.

- *Índice de peróxidos*

Denomina-se índice de peróxidos os miliequivalentes de oxigênio ativo contidos em um quilograma de óleo, calculado a partir do iodo liberado do iodeto de potássio, operando nas condições indicadas no método proposto pela AOCS Cd 8-53.¹

- *Dienos conjugados*

Este método determina dienos conjugados de ligações insaturadas presentes na matéria graxa, expressos como porcentagem de ácidos dienóicos conjugados. Para esta determinação foi utilizado o método AOCS Ti 1a-64,¹ empregando um Espectrofotômetro, da marca SHIMADZU, modelo UV Mini 1240.

Delineamento experimental

Os resultados obtidos das determinações foram submetidos à análise de variância para determinar a influência dos fatores sobre a alteração dos óleos aquecidos a elevadas temperaturas, em duas repetições. O experimento foi realizado em esquema fatorial 3×12 , com 3 tipos de óleos (OAR, OGR e OPR) e 12 tempos de fritura (0; 0,5; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5 e 25 horas), no delineamento inteiramente casualizado. As análises de variância e os testes de Tukey para as médias a 5% foram obtidos através do programa ESTAT - Sistema para Análises Estatísticas, versão 2.0.¹⁴

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 revela a composição em ácidos graxos dos óleos de algodão, girassol e palma. Observou-se que os óleos de algodão e girassol apresentam maiores valores para ácidos graxos poliinsaturados, sendo 52,80 e 60,67%. Já o óleo de palma, apresenta em sua composição um maior valor para os ácidos graxos saturados (48,21%). Verifica-se, também, que o óleo de palma apresenta um maior valor de ácidos graxos monoinsaturados (42,39%) quando comparado com os demais óleos.

Tabela 1 - Composição em Ácidos Graxos dos óleos iniciais utilizados no processo de fritura de mandioca palito congelada.

Ácidos Graxos (%)	OAR	OGR	OPR
Saturados	28,04	11,03	48,21
Monoinsaturados	16,78	27,23	42,39
Poliinsaturados totais	52,80	60,67	8,89
Ômega 3	0,12	0,19	0,22
Trans	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NI	2,36	1,08	0,55

OAR - óleo de algodão refinado, OGR - óleo de girassol refinado, OPR - óleo de palma refinado.
NI - Não Identificado.

Tabela 2 - Médias da estabilidade oxidativa para cada combinação de Óleos e Tempos de Fritura.

Tempos de Fritura (horas)	Tipos de Óleos		
	Algodão	Girassol	Palma
0	26,17 ^{aB}	10,43 ^{aC}	141,34 ^{aA}
0,5	21,97 ^{aB}	8,90 ^{aC}	134,09 ^{bA}
2,5	14,52 ^{bB}	7,55 ^{aC}	119,51 ^{cA}
5	12,39 ^{bB}	7,60 ^{aC}	110,86 ^{defA}
7,5	12,29 ^{bB}	7,41 ^{aC}	104,96 ^{fgA}
10	11,97 ^{bB}	7,75 ^{aB}	106,21 ^{efgA}
12,5	12,26 ^{bB}	7,06 ^{aC}	104,64 ^{gA}
15	11,20 ^{bB}	7,74 ^{aB}	104,04 ^{gA}
17,5	11,02 ^{bB}	7,33 ^{aB}	109,50 ^{efgA}
20	10,59 ^{bB}	7,28 ^{aB}	112,38 ^{deA}
22,5	10,43 ^{bB}	7,51 ^{aB}	110,96 ^{defA}
25	10,49 ^{bB}	7,30 ^{aB}	116,69 ^{cdA}

a, b... (coluna) - em cada Óleo, médias dos Tempos de Fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

A, B... (linha) - em cada Tempo de Fritura, médias dos Óleos seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Valores expressos em horas.

• *Medida da estabilidade oxidativa - Rancimat*

A estabilidade oxidativa está intimamente relacionada com o grau de insaturação do óleo. De acordo com a Tabela 2, observa-se, para os óleos iniciais, uma maior estabilidade oxidativa para o óleo de palma (141,34 horas), seguido dos óleos de algodão (26,17 horas), e girassol, (10,43 horas). Como a autoxidação é um processo que ocorre entre o oxigênio molecular e os ácidos graxos insaturados era de se esperar que a estabilidade oxidativa do óleo de palma, mais saturado, fosse bem superior à dos óleos de algodão e girassol, mais insaturados.

Jorge et al.¹⁷ e Barrera-Arellano et al.,² ao analisa-

rem a estabilidade oxidativa do óleo de girassol inicial, encontraram valores semelhantes ao apresentado neste estudo, 9,0 e 9,9 horas, respectivamente.

Depois de realizada a análise de variância para a medida da estabilidade oxidativa, verificou-se que o teste F foi significativo ($P < 0,01$) para a interação Óleos x Tempos de Fritura, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, mostrado na Tabela 2.

Os valores da estabilidade oxidativa diminuíram após o aquecimento dos óleos, contudo, observa-se que para o óleo de girassol não houve diferença significativa dos valores encontrados ao longo dos tempos de fritura.

Verifica-se, em relação aos tempos de fritura para cada óleo, que os valores da medida da estabilidade oxidativa para o óleo de algodão inicial e na primeira fritura, 0,5 horas, não diferiram entre si e diferiram significativamente dos demais tempos estudados. Para o óleo de girassol refinado, observa-se que os valores da estabilidade oxidativa mantiveram-se praticamente constantes, não havendo diferença significativa ao longo dos tempos de fritura. Já o óleo de palma refinado apresentou um comportamento instável ao longo dos tempos de fritura. Observa-se que os valores da estabilidade oxidativa foram diminuindo até as 15 horas de fritura, havendo diferença significativa entre as primeiras 5 horas. Nota-se, ainda, que não houve diferença significativa entre os tempos de fritura consecutivos a partir das 5 horas de fritura.

Para os óleos dentro de cada tempo de fritura, observa-se que houve diferença significativa, para os valores da estabilidade oxidativa, entre os três tipos de óleos nas frituras correspondentes aos tempos 0, 0,5, 2,5, 5, 7,5 e 12,5 horas. Nos demais tempos de fritura não houve diferença significativa entre os óleos de algodão e girassol, porém, ambos diferiram significativamente do óleo de palma refinado, o qual apresentou, em todos os tempos de fritura, maior estabilidade oxidativa.

Lima & Gonçalves²² verificaram, para o óleo de soja, que durante o processo de fritura, 44 horas à temperatura de 180°C, a estabilidade oxidativa do óleo manteve-se praticamente constante, ao contrário do que foi verificado no presente estudo. No entanto, este comportamento é justificável, pois, quando se fritam alimentos muito distintos, carne de frango, quibe, carne bovina, no mesmo óleo, a estabilidade torna-se uma medida muito complexa, pois, normalmente, solubilizam-se compostos do alimento que podem ter ao mesmo tempo ação pró e antioxidante, além de originar compostos mais saturados, que afetam diretamente a estabilidade oxidativa do óleo.

Steel,³⁵ ao analisar a estabilidade oxidativa dos blends de soja (gordura parcialmente hidrogenada de soja e óleo de soja) e algodão (gordura parcialmente hidrogenada de algodão e óleo de algodão), verificou maior estabilidade oxidativa para os *blends* mais saturados, ou seja, com maiores teores de gordura mais hidrogenada em sua composição.

Del Ré,⁹ ao estudar o comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas, utilizando dois produtos distintos (batata palito pré-frita congelada e produto carne empanado pré-frito congelado - *snacks*), observou que a estabilidade oxidativa durante a fritura de batatas foi menor que dos *snacks*, devido à quantidade de ácidos graxos saturados liberados nos óleos durante a fritura do produto carne empanado, reforçando que a estabilidade oxidativa está igualmente relacionada com o grau de insaturação do óleo ou gordura.

Os resultados obtidos em relação à estabilidade oxidativa indicaram que dentre os óleos estudados, o óleo de palma, por ser mais saturado, apresentou, ao longo do processo de fritura, maior estabilidade oxidativa e também menor perda da estabilidade após 25 horas de fritura. A

combinação das propriedades antioxidantes dos carotenóides, tocoferóis, tocotrienóis e da porcentagem de ácidos graxos saturados, aproximadamente 50%, confere ao óleo de palma uma maior estabilidade oxidativa quando comparado aos demais óleos vegetais.

Em princípio, esperava-se que o óleo de algodão fosse mais resistente à oxidação do que o óleo de girassol, pois é constituído por maior quantidade de ácidos graxos saturados e menor de ácidos graxos insaturados. No entanto, verificou-se que a perda da estabilidade ocorreu em menor proporção para o óleo de girassol, cujos valores mantiveram-se praticamente constantes, provavelmente devido à presença de maiores quantidades de tocoferol total e, principalmente, delta-tocoferol.

• *Compostos polares totais*

De acordo com os resultados obtidos para compostos polares totais, observa-se primeiramente, como mostra a Tabela 3, que os valores dos óleos iniciais, para os três óleos, encontram-se dentro dos limites estabelecidos para óleos refinados. Segundo Lumley,²³ o conteúdo de compostos polares totais em um óleo inicial, ou seja, sem aquecimento, deve oscilar entre 0,4 e 6,4%.

A determinação da quantidade total dos produtos de alteração, originados como consequência do processo, constitui a base das limitações de uso dos óleos existentes em alguns países, estabelecida em torno de 24 a 27% de compostos polares.¹²

Verifica-se, considerando o limite de descarte, que os óleos estudados apresentaram valores bem abaixo deste limite, sendo o maior valor médio encontrado de 15,17% de compostos polares totais para o óleo de algodão.

Alguns autores atribuem os baixos valores de compostos polares à constante reposição de óleo empregado nestes processos.^{5,7,9,27}

Neste trabalho, a reposição total foi de 1.650 mL para o óleo de algodão, 1.800 mL para o óleo de girassol e 1.850 mL para o óleo de palma, reposição necessária para restituir o óleo absorvido pelo alimento e manter constante a relação superfície/volume, que também contribuiu para os baixos níveis de compostos polares totais.

Warner et al.,³⁷ analisando o efeito da composição dos ácidos graxos em óleos de algodão e girassol com alto teor de ácido oléico em frituras de batatas *chips* e palito, observaram que a deterioração dos óleos usados para a fritura de batatas *chips* foi bem menor do que a dos óleos usados na fritura de batatas tipo palito, o que pode estar relacionado com a grande reposição de óleo na fritura de batata *chips*.

Após realizar a análise de variância para a determinação de compostos polares totais, utilizando os valores obtidos ao longo do período experimental de 25 horas, observou-se que o teste F foi significativo ($P < 0,01$) para a interação Óleos x Tempos de Fritura, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação.

Em relação aos tempos de fritura para cada óleo, observa-se que a porcentagem de compostos polares totais

Tabela 3 - Médias de compostos polares totais para cada combinação de Óleos e Tempos de Fritura.

Tempos de Fritura (horas)	Tipos de Óleos		
	Algodão	Girassol	Palma
0	5,32 ^{Fa}	2,41 ^{fB}	5,32 ^{bA}
0,5	5,85 ^{fA}	3,38 ^{fB}	4,88 ^{bAB}
2,5	7,05 ^{efA}	5,96 ^{eAB}	5,26 ^{bB}
5	9,40 ^{deA}	7,43 ^{deB}	5,64 ^{bC}
7,5	10,64 ^{cdA}	9,55 ^{cdA}	5,79 ^{bB}
10	11,79 ^{bcdA}	10,33 ^{bcA}	6,57 ^{abB}
12,5	12,64 ^{bcA}	11,86 ^{abcA}	6,57 ^{abB}
15	12,97 ^{abcA}	12,12 ^{abA}	8,75 ^{aB}
17,5	13,06 ^{abcA}	13,54 ^{aA}	6,22 ^{bB}
20	14,21 ^{abA}	13,66 ^{aA}	5,74 ^{bB}
22,5	14,04 ^{abA}	13,57 ^{aA}	6,13 ^{bB}
25	15,17 ^{aA}	14,20 ^{aA}	6,85 ^{abB}

a, b... (coluna) - em cada Óleo, médias dos Tempos de Fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

A, B... (linha) - em cada Tempo de Fritura, médias dos Óleos seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Valores expressos em porcentagem (%).

aumentou com o decorrer dos tempos de fritura para os óleos de algodão e girassol. Verifica-se, para o óleo de algodão refinado, que os valores de compostos polares nos tempos de fritura inicial e de 5 horas não diferiram entre si, e diferiram significativamente dos valores encontrados nos demais tempos de fritura. Nota-se, ainda, que o valor de compostos polares no tempo de fritura de 2,5 horas não diferiu significativamente dos valores encontrados nos tempos de fritura de 0; 0,5 e 5 horas.

Verifica-se, para o óleo de girassol refinado, que os valores de compostos polares totais nos tempos de fritura inicial e 0,5 hora não diferiram entre si, e diferiram significativamente nos demais tempos estudados. Nota-se, ainda, que o valor da porcentagem de compostos polares totais no tempo de fritura de 2,5 horas não diferiu significativamente do valor encontrado no tempo de fritura de 5 horas e diferiu de todos os demais tempos estudados. Observa-se, para análise de compostos polares totais, que o óleo de palma refinado apresentou um comportamento instável ao longo do período em estudo. Verifica-se que até as 15 horas de fritura não houve diferença significativa entre os diferentes valores consecutivos. Nota-se, também, que a partir das 17,5 horas de fritura os valores não diferiram entre si. No entanto, o valor encontrado no tempo de fritura de 15 horas, diferiu dos valores encontrados nos tempos de fritura 0; 0,5; 2,5; 5; 7,5; 17,5; 20 e 22,5 horas, apresentando valor superior.

Em relação aos óleos dentro de cada tempo de fritura, observa-se que a partir das 7,5 horas de fritura os valores de compostos polares totais dos óleos de algodão e girassol não diferiram significativamente entre si, e ambos diferiram dos valores encontrados para o óleo de palma. Este fato pode estar atribuído à diferença do grau de insaturação dos óleos analisados.

Dentre os óleos estudados, verifica-se que o óleo de palma refinado, por ser mais saturado, apresentou, ao longo do tempo de fritura, menor formação de compostos polares.

Resultados semelhantes ao presente trabalho foram encontrados por Del Ré, ⁹ ao estudar o comportamento de óleos vegetais poliinsaturados em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados, no qual observou um aumento dos valores de compostos polares ao longo dos tempos de fritura, independentemente do tipo de óleo. Verificou, ainda, que os óleos de fritura dos snacks apresentaram metade do valor de compostos polares formados quando comparados com os óleos de fritura das batatas, provavelmente, devido à composição natural em ácidos graxos saturados do produto cárneo, os quais passam a fazer parte do óleo de fritura, e também, devido ao fato dos produtos serem pré-fritos em gorduras hidrogenadas.

Resultados similares ao presente estudo também foram encontrados por Damy & Jorge, ⁸ ao estudarem o comportamento do óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada

durante o processo de fritura descontínua de batata chips, no qual verificaram um aumento dos valores de compostos polares ao longo dos tempos de fritura. Observaram, também, que o óleo de soja apresentou maiores alterações em relação à gordura vegetal hidrogenada.

Pantzaris,³⁰ ao analisar o comportamento de óleos monoinsaturados e poliinsaturados em processos de fritura, verificou que os óleos mais monoinsaturados, oleína de palma e óleo de oliva, apresentaram valores mais baixos de compostos polares totais do que o óleo de girassol e soja, mais poliinsaturados.

Através da determinação dos compostos polares no presente estudo, verificou-se que ocorreu um aumento destes compostos após o aquecimento dos óleos de algodão e girassol, devido ao fato de apresentarem em sua composição maiores quantidades de ácidos graxos poliinsaturados. Entre os óleos de algodão e girassol verificou-se que a formação dos compostos polares ocorreu em maior proporção para o óleo de girassol. O comportamento do óleo de palma, mais saturado, foi diferente dos demais óleos, pois os valores encontrados ao longo dos tempos de fritura mantiveram-se praticamente constantes, não havendo formação significativa desses compostos após seu aquecimento.

• Índice de peróxidos

O índice de peróxidos é um método químico utilizado para avaliar a formação de hidroperóxidos, que são os produtos primários da oxidação.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4 para o índice de peróxidos, nota-se que os valores das amostras iniciais encontram-se dentro das margens permitidas pelas normas que regulamentam a adequação de um óleo para o consumo no Brasil (portaria 270/05-ANVISA), que estabelece para os óleos de algodão, girassol e palma refinados 10 meq/kg para índice de peróxidos.³ Observa-se ainda que dentre os óleos estudados, o óleo de palma foi o que apresentou inicialmente menor índice de peróxidos (0,50 meq/kg).

O índice de peróxidos pode ser um indicativo de descarte do óleo de girassol quando atinge valores acima de 15 meq/kg.²⁹ Assim sendo, observa-se que nenhum dos valores encontrados neste estudo encontra-se acima desta recomendação.

Segundo alguns autores,^{6,20,27} há uma limitação na metodologia para determinação de peróxidos; essas substâncias, que vão sendo formadas durante o processo de fritura, aumentam seu peso molecular até que a estrutura se fracione em moléculas menores, que mesmo presentes no óleo, nem sempre são detectadas pela análise. Este fato ocorre principalmente em tempos de fritura mais elevados, fazendo com que este

Tabela 4 - Médias do índice de peróxidos para cada combinação de Óleos e Tempos de Fritura.

Tempos de Fritura (horas)	Tipos de Óleos		
	Algodão	Girassol	Palma
0	3,20 ^{dA}	3,40 ^{dA}	0,50 ^{dB}
0,5	5,30 ^{cB}	9,90 ^{aA}	1,00 ^{cdC}
2,5	8,70 ^{aA}	5,00 ^{cdB}	2,80 ^{bcC}
5	6,80 ^{abcA}	6,80 ^{bcA}	3,60 ^{abB}
7,5	7,00 ^{abcB}	8,68 ^{abA}	3,10 ^{bcC}
10	6,50 ^{bcA}	5,70 ^{cA}	3,50 ^{bbB}
12,5	5,89 ^{bcA}	5,69 ^{cA}	5,60 ^{aA}
15	6,60 ^{bcA}	6,10 ^{cA}	2,70 ^{bcB}
17,5	7,90 ^{abA}	6,39 ^{cbB}	2,70 ^{bcC}
20	7,80 ^{abA}	6,20 ^{cbB}	2,70 ^{bcC}
22,5	7,40 ^{abA}	5,30 ^{cdB}	2,40 ^{bcdC}
25	7,49 ^{abA}	6,50 ^{cA}	1,80 ^{bcdB}

a, b... (coluna) - em cada Óleo, médias dos Tempos de Fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05).

A, B... (linha) - em cada Tempo de Fritura, médias dos Óleos seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05).

Valores expressos em meq/kg.

índice não seja um bom indicador do estado de alteração do óleo, pois a velocidade de degradação é maior que a velocidade de formação dos peróxidos.

Realizou-se a análise de variância para a determinação do índice de peróxidos. O teste F foi significativo ($P < 0,01$) para a interação Óleos x Tempos de Fritura. Então, procedeu-se ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.

De acordo com a Tabela 4, os óleos de algodão, girassol e palma apresentaram um comportamento instável ao longo dos tempos de fritura, oscilando entre um aumento e uma diminuição.

Constata-se, pela Tabela 4, em relação aos óleos dentro de cada tempo de fritura, que houve diferença significativa entre o óleo de palma refinado com os demais óleos, em todos os tempos de fritura, com exceção ao valor correspondente a 12,5 horas de fritura, no qual os óleos não diferiram entre si. O óleo de palma apresentou os menores valores para índice de peróxidos em todos os tempos de fritura, resultado este, que pode ser atribuído ao seu maior grau de saturação.

Comportamento instável dos valores deste índice também foi observado por outros autores,^{18,25} ao estudarem as alterações de óleos vegetais em frituras descontínuas com diferentes relações superfície/volume.

Damy & Jorge,⁸ ao avaliarem o comportamento físico-químico do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua de batata *chips*, encontraram resultados similares ao deste

estudo, com valores de índice de peróxidos bem menores para a gordura vegetal hidrogenada, mais saturada, do que para o óleo de soja refinado, mais insaturado.

Masson et al.,²⁸ empregando vários óleos vegetais, também observaram valores baixos para os índices de peróxidos, confirmando mais uma vez que este não é um bom parâmetro para avaliar a deterioração do óleo pelo calor, já que durante o aquecimento, a decomposição de hidroperóxidos é mais rápida do que seu acúmulo.³⁶

Valores superiores foram encontrados por Malacrida & Jorge,²⁴ ao estudarem o comportamento da mistura de óleo de soja com azeite de dendê em frituras descontínuas de batatas chips, no qual verificaram, após 7,25 horas de fritura, valores para índice de peróxidos de 24,25 meq/kg e 35,13 meq/kg.

Ao comparar os valores encontrados para os óleos iniciais com os valores encontrados após o aquecimento dos óleos, constatou-se que ocorreu a formação de hidroperóxidos após o aquecimento. Mesmo apresentando comportamento instável ao longo dos tempos de fritura, verificou-se, entre o maior e o menor valores encontrados ao longo dos tempos de fritura, que a formação de hidroperóxidos ocorreu em maior porcentagem no óleo de palma, seguidos dos óleos de algodão e girassol.

• *Dienos conjugados*

A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, com conseqüente formação de dienos conjugados.³³

Tabela 5 - Médias dos valores de dienos conjugados para cada combinação de Óleos e Tempos de Fritura.

Tempos de Fritura (horas)	Tipos de Óleos		
	Algodão	Girassol	Palma
0	1,33 ^{dA}	0,51 ^{eB}	0,28 ^{aC}
0,5	1,38 ^{cdA}	0,73 ^{deB}	0,24 ^{aC}
2,5	1,60 ^{bcA}	0,95 ^{dB}	0,24 ^{aC}
5	1,70 ^{bA}	1,22 ^{cB}	0,27 ^{aC}
7,5	1,99 ^{aA}	1,50 ^{bB}	0,29 ^{aC}
10	2,11 ^{aA}	1,68 ^{abB}	0,30 ^{aC}
12,5	2,06 ^{aA}	1,78 ^{aB}	0,28 ^{aC}
15	2,19 ^{aA}	1,67 ^{abB}	0,27 ^{aC}
17,5	2,21 ^{aA}	1,76 ^{abB}	0,31 ^{aC}
20	2,19 ^{aA}	1,82 ^{aB}	0,30 ^{aC}
22,5	2,19 ^{aA}	1,87 ^{aB}	0,34 ^{aC}
25	2,16 ^{aA}	1,90 ^{aB}	0,33 ^{aC}

a, b... (coluna) - em cada Óleo, médias dos Tempos de Fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

A, B... (linha) - em cada Tempo de Fritura, médias dos Óleos seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$).

Valores expressos em porcentagem (%).

De acordo com a Tabela 5, observa-se, para os óleos iniciais, uma maior porcentagem de dienos conjugados para o óleo de algodão refinado (1,33%), seguido pelos óleos de girassol (0,51%) e palma (0,28%).

Após realizada a análise de variância para a determinação de dienos conjugados verificou-se que o teste F foi significativo ($P < 0,01$) para a interação Óleos x Tempos de Fritura, sendo então, necessário o desdobramento dessa interação.

A Tabela 5 também revela que em relação aos tempos de fritura para cada óleo, os valores de dienos conjugados aumentaram com o decorrer do tempo de fritura para o óleo de algodão refinado, não havendo diferenças significativas desses valores a partir das 7,5 horas de frituras.

Verifica-se que a análise de dienos conjugados para o óleo de girassol refinado mostrou um aumento desses compostos com o decorrer dos tempos de fritura, com uma pequena oscilação, não significativa dos valores, entre as frituras de 10 e 17,5 horas. Nota-se que a partir de 10 horas de fritura não há diferença significativa dos valores entre os tempos. Ao analisar o óleo de palma refinado, observa-se que os valores para dienos conjugados permaneceram praticamente constantes, não havendo diferença significativa

entre eles ao longo do período em estudo.

Os valores encontrados no presente estudo foram semelhantes aos descritos por diversos autores^{4,9,10,15,27} ao estudarem o comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas, nos quais observaram que a formação de dienos conjugados foi crescente durante o aumento do tempo de aquecimento, independente dos óleos utilizados.

Em relação aos óleos dentro de cada tempo de fritura, nota-se que há diferença significativa para os valores de dienos conjugados em todos os tempos, sendo os maiores valores encontrados para o óleo de algodão refinado, seguidos dos óleos de girassol e palma.

Ao analisar os resultados de dienos conjugados obtidos no presente trabalho, observou-se que para os três óleos estudados a porcentagem de dienos conjugados aumentou após o aquecimento dos óleos. Verificou-se, ainda, que dentre os óleos estudados, o óleo de algodão apresentou maior quantidade de dienos conjugados, em todos os tempos, seguidos dos óleos de girassol e palma.

Com a proposta de comparar os métodos aplicados foram determinados os coeficientes de correlação entre os testes analíticos realizados para cada óleo de fritura, considerando os três tipos de óleos e os 12 tempos de fritura.

Tabela 6 - Coeficientes de correlação entre os testes analíticos para cada tipo de óleo.

	MEO	CPT	IP	DC
Óleo de algodão refinado				
MEO	1,00			
CPT	-0,87**	1,00		
IP	-0,80**	0,54 ^{NS}	1,00	
DC	-0,89**	0,97**	0,58 ^{NS}	1,00
Óleo de girassol refinado				
MEO	1,00			
CPT	-0,79**	1,00		
IP	-0,21 ^{NS}	-0,05 ^{NS}	1,00	
DC	-0,82**	0,98**	0,01 ^{NS}	1,00
Óleo de palma refinado				
MEO	1,00			
CPT	-0,60*	1,00		
IP	-0,79**	0,29 ^{NS}	1,00	
DC	-0,35 ^{NS}	0,29 ^{NS}	0,03 ^{NS}	1,00

** teste significativo ($P < 0,01$)

* teste significativo ($P < 0,05$)

^{NS} teste não significativo ($P > 0,05$)

MEO medida da estabilidade oxidativa, CPT - compostos polares totais, IP - índice de peróxidos, DC - dienos conjugados.

De modo geral, observa-se, pela Tabela 6, que existe alta correlação entre os métodos utilizados. Entretanto, dentre os óleos, o óleo de algodão apresentou melhor coeficiente de correlação entre os diferentes métodos. Os valores de correlação inversa entre a medida da estabilidade oxidativa e a porcentagem de compostos polares, índice de peróxidos e dienos conjugados demonstram que, à medida que se formam os compostos de degradação, diminui a estabilidade oxidativa.

CONCLUSÃO

Apesar das diferenças na composição em ácidos graxos, os óleos estudados não apresentaram, após 25 horas de fritura, em nenhuma análise, valores superiores aos limites recomendados para utilização. Isto sugere que as condições estabelecidas no processo de fritura: tempo e temperatura de aquecimento, relação superfície/volume e reposição de óleo novo são seguras e não comprometem a qualidade do produto.

Dentre os óleos estudados, o de palma apresentou menor alteração após as frituras, fato este atribuído principalmente à sua maior composição em ácidos graxos saturados.

AGRADECIMENTOS

À Agropalma - Companhia Refinadora da Amazônia, localizada em Belém-PA, pela doação do óleo de palma refinado e à empresa DeMarch Ind. e Com. de Frutas LTDA, localizada em Jundiá-SP, pelo fornecimento da mandioca palito congelada.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Oxidative changes in cotton, sun flower and palm oils utilized in frozen cassava chips. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 17, n.1, p. 25-34, jan./mar. 2006.

■ **ABSTRACT:** The main purpose of this work was to determine the oxidative alterations that the cotton, sunflower and palm oils go through during the discontinued frying process of frozen cassava chips. The fryings were carried out using an electric household frying pan where the oil was heated up at 180°C, for 25 hours, by fresh oil replacement. The results obtained from the analytical determinations were submitted to variance analysis in a factorial scheme, employing the completely randomized statistical design, in order to determine the influence of the factors, oils and frying time, on the oils and product's alterations. The results showed that the lowest alterations occurred on the palm oil, the most saturated. For the most unsaturated, cotton and sunflower oils, it was found out during the frying times occurred an increasing on the degradation compounds buildup and a decreasing on the oxidative stability. Despite the fatty acids composition

differences, the oils studied did not show at any analysis, values higher than the limits ruled, regardless of the heating time.

■ **KEYWORDS:** Vegetable oils; oxidative alterations; oxidative stability; frying.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN OIL CHEMISTRY SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. Champaign, 1993. p. 1-2.
2. BARRERA-ARELLANO, D. et al. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidants content. **J. Sci. Food Agric.**, London, v. 82, p. 1696-1702, 2002.
3. BRASIL. Resolução de Diretoria Colegiada RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1.
4. CELLA, R. C. F. et al. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. **Ciênc. Tecnol. Alim.**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 111-116, 2002.
5. CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J. Quality control during repeated fryings. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 49, n. 3-4, p. 310-318, 1998.
6. CUESTA, C. et al. Modificaciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas: correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. **Rev. Agroquím. Tecnol. Alim.**, v. 31, n. 4, p. 523-531, 1991.
7. DAMY, P. C. **Alterações físico-químicas de óleo de soja e da gordura hidrogenada durante o processo de fritura descontínua de batatas**. 2001. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2001.
8. DAMY, P. C.; JORGE, N. Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. **Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 6, n. 2, p. 251-257, 2003.
9. DEL RÉ, P. V. **Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2003.
10. DEL RÉ, P. V. et al. Influência da relação superfície/volume em frituras de batata palito. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 62, n. 3, p. 213-219, 2003.
11. DOBARGANES, M. C. et al. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure Appl. Chem.**, Oxford, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

12. FIRESTONE, D. et al. Regulation of frying fats and oils. **Food Technol.**, Chicago, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991.
13. FRITSCH, C. W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Chicago, v. 58, n. 3, p. 272-274, 1981.
14. GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Nobel, 2000. 477 p.
15. JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. **Ciênc. Agrotecnol.**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1-7, 2005.
16. JORGE, N.; LOPES, M. R. V. Determinação de compostos polares totais em óleos de gorduras de frituras. **Hig. Alim.**, v. 19, n. 134, p. 46-50, 2005.
17. JORGE, N. et al. Influence of dimethylpolysiloxane addition to edible oils: dependence on the main variables of the frying process. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 47, n. 1-2, p. 14-19, 1996.
18. JORGE, N. et al. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Quím. Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.
19. KUBOW, S. Toxicity of dietary lipid peroxidation products. **Trends Food Sci. Technol.**, Cambridge, v. 1, n. 3, p. 67-71, 1990.
20. LIMA, J. R. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. 1994. 54 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
21. LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Avaliação analítica de óleos utilizados em processo de fritura. **Bol. Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Alim.**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 186-192, 1995.
22. LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.
23. LUMLEY, I. D. Polar compounds in heated oils. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. D. (Ed.). **Frying of foods: principles, changes, new approaches**. Chichester: Ellis Horwood, 1988. p.166-173.
24. MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê-óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 6, n. 2, p. 245-249, 2003.
25. MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja em frituras: efeitos da relação superfície/volume e do tempo de fritura. **Hig. Alim.**, v. 19, n. 129, p. 25-31, 2005.
26. MÁRQUEZ-RUIZ, G. et al. Evaluación nutricional de grasas termoxidadas y de frituras. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 41, p. 432-439, 1990.
27. MASSON, L. 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**, Sevilla, v. 48, n. 5, p. 273-281, 1997.
28. MASSON, L. et al. Fat deterioration in deep fat frying "french fries" potatoes at restaurant and food shop sector. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 50, n. 6, p. 460-468, 1999.
29. MONFERRER, A.; VILLALTA, J. La fritura desde un punto de vista práctico: I. **Alim. Equipos y Tecnol.**, v. 21, n. 3, p. 85-90, 1993.
30. PANTZARIS, T. P. Comparison of monounsaturated and polyunsaturated oils in continuous frying. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 49, n. 3-4, p. 319-325, 1998.
31. PÉREZ-CAMINO, M. C. et al. Alteración de grasas usadas en fritura: II. variables que influyen en el proceso en continuo y análisis real en freidoras industriales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 39, n. 1, p. 39-43, 1988.
32. POTTEAU, B. et al. Recherches sur la composition et les effets physiologiques de l'huile de soja chauffée et de différentes fractions obtenues à partir de cette huile. **Rev. Franç. Corps Gras**, Paris, v. 25, p. 234-245, 1978.
33. SILVA, F. A. M. et al. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.
34. SMOUSE, T. H. Factors affecting oil quality and stability. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. **Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods**. Champaign, IL: AOCS, 1995. p. 17.
35. STEEL, C. J. **Gorduras vegetais hidrogenadas: produtos da termoxidação e ação antioxidante dos tocoferóis**. 2002. 334 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
36. STEVENSON, S. G. et al. Quality control in the use of deep frying oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Chicago, v. 61, n. 6, p. 1102-1108, 1984.
37. WARNER, K. et al. Effect of fatty acid composition of oils on flavor and stability of fried foods. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Chicago, v. 74, n. 4, p. 347-356, 1997.