

Medidas da estabilidade oxidativa e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras

Measurement of oxidative stability and total polar compounds in refined soybean oil and hydrogenated vegetable fat during frying procedure

RIALA6/1034

Neuza JORGE^{1*}; Patrícia de Carvalho DAMY²; Mara da Silva CORSINI³; Patrícia Vieira DEL RÉ²

* Endereço para correspondência: ¹ Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rua Cristóvão Colombo, 2265 – Jardim Nazareth. CEP 15054-000 – São José do Rio Preto – SP. e-mail: njorge@eta.ibilce.unesp.br

² Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos – IBILCE – UNESP

³ Aluna de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos – IBILCE – UNESP

Recebido: 14/11/2003 – Aceito para publicação: 11/07/2005

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a medida da estabilidade oxidativa e a alteração total do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada durante a fritura de batatas *chips*, às temperaturas de 170 e 180°C. As frituras foram feitas em fritadeira doméstica, em que o óleo foi aquecido por 7,5 horas, com reposição de óleo fresco. Nas amostras obtidas durante o processo de fritura foram analisados: medida da estabilidade oxidativa (horas) e compostos polares totais (%). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos às análises de variância, empregando um esquema fatorial, no delineamento inteiramente casualizado. Constatou-se uma redução do período de indução, conforme o aumento do tempo de aquecimento, independentemente dos tipos de óleo e das temperaturas. Destaca-se, ainda, que os valores do período de indução foram maiores nas frituras com gordura vegetal hidrogenada do que os valores obtidos nas frituras com óleo de soja refinado, o que pode ser atribuído ao baixo grau de insaturação da gordura vegetal hidrogenada. Verificou-se que as amostras apresentaram valores de compostos polares totais abaixo do limite, exigido pela legislação (24-27%), para descarte para óleos de fritura e que pode ter ocorrido em função da baixa relação superfície/volume e também pela constante reposição de óleo fresco. **Palavras-Chave.** estabilidade oxidativa, compostos polares totais, óleo de soja, gordura vegetal hidrogenada.

ABSTRACT

The purpose of this study was to determine the oxidative stability and the total changes in both refined soybean oil and hydrogenated vegetable fat during frying process of chipped potatoes, at temperatures of 170 and 180°C. The frying procedures were carried out in a household frying-pan, where the oil was heated for up to 7.5 hours with periodical addition of fresh oil. In oil samples collected during the frying process, the oxidative stability measurement (hours), and the total polar compounds (%) were determined. Results from these analytical determinations were submitted to variance analysis, using a factorial system, in a thoroughly randomized design. A shortening of induction period was noticed according to the increase in heating period of time whatever the oil types and temperatures were used. It is noteworthy to mention that the induction period values were higher in frying processes with hydrogenated vegetable fat than those observed in refined soybean oil, which can be attributed to the lower grade of unsaturation in hydrogenated vegetable fat. It was observed that the samples presented total polar compounds values below than the discarding limit for frying oils according to the legislation (24-27%), which may be due to the low surface/volume ratio, and also for frequent replacing with fresh oil.

Key Words. oxidative stability, total polar compounds, soybean oil, hydrogenated vegetable fat.

INTRODUÇÃO

Durante o processo de fritura, os óleos e gorduras estão expostos à ação de agentes que contribuem para diminuir sua qualidade e modificar sua estrutura. O nível de alteração depende, sobretudo, das características do alimento, da absorção de ar e da temperatura utilizada e, como conseqüência, a degradação logicamente será tanto maior quanto mais prolongado é o período de utilização do óleo e/ou gordura e quanto maior sua insaturação¹.

O aumento do tempo de aquecimento se traduz, logicamente em um incremento do nível de alteração², porém sua principal conseqüência é a diferente composição quantitativa dos compostos de alteração. O tempo de permanência do produto na fritadeira para atingir o desenvolvimento da cor e textura adequada, coagulação de proteínas, desidratação parcial, gelificação de amidos, etc., depende da temperatura utilizada, porque a temperatura e o tempo de aquecimento são variáveis dependentes entre si.

A influência da temperatura sobre a alteração foi demonstrada por muitos autores^{3,4}, os quais constataram que a partir de aproximadamente 200°C o efeito é muito mais drástico⁵.

Já, a insaturação da gordura tem sido considerada há muito tempo, como uma das variáveis mais importantes, devido à distinta reatividade dos ácidos graxos insaturados. A maioria dos autores recomenda a utilização de gorduras de insaturação média ou baixa, de elevada qualidade inicial⁶. Quando se dispõe de várias gorduras com baixo grau de insaturação ou semelhante, deve-se esperar alta estabilidade para as mesmas, entretanto, podem-se observar diferentes resultados dependendo de sua qualidade inicial⁷.

A complexidade do processo de fritura implica em inúmeras reações produzindo numerosos produtos de decomposição. A questão é como definir o ponto correto para descartar um óleo e/ou gordura utilizada na fritura, ou seja, até quando pode-se utilizar um óleo e/ou gordura sem que este comprometa negativamente o desempenho do produto final e não traga prejuízos à saúde. Não há um único caminho para se obter essa resposta, pode ser adequado para uma condição, mas totalmente insatisfatório para outras, pois muitas são as variáveis, o que vem refletido em um aumento nos estudos dirigidos para conhecer um pouco mais sobre os compostos alterados formados durante o processo, e desta forma definir os óleos e/ou gorduras mais idôneos para a fritura^{8,9}.

O objetivo deste trabalho foi determinar a medida da estabilidade oxidativa e a formação de compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada durante fritura de batatas *chips*, às temperaturas de 170 e 180°C.

MATERIAL E MÉTODOS

Processo de fritura

Os ensaios de fritura descontínua de batatas, com óleo de soja refinado (OSR) e gordura vegetal hidrogenada (GVH), Frygill PF32 - Cargill Agrícola S.A, foram conduzidos em fritadeira

doméstica comercial, com capacidade de 3 litros, relação superfície/volume de 0,3 cm⁻¹. As temperaturas utilizadas foram 170 e 180°C. Quinze lotes, cada um com aproximadamente 500 gramas de batatas da variedade “binje”, cortadas em fatias foram fritos por um período de 8 minutos. Foram empregados intervalos de 25 minutos entre cada operação de fritura, sendo que 5 minutos foram utilizados para o reaquecimento do óleo antes de reiniciar cada fritura. O óleo foi aquecido por um período aproximado de 7,5 horas empregando reposição de óleo fresco após cada operação de fritura para manter a relação superfície/volume constante.

Após a fritura de cada lote de batatas, amostras de óleo ou gordura foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas), e armazenadas à temperatura de -20°C para evitar posteriores alterações oxidativas incontrolláveis. As amostras foram descongeladas apenas no momento das análises, as quais foram realizadas em duplicatas.

Determinações analíticas

- **Medida da estabilidade oxidativa** – A medida da estabilidade de óleos é definida como o ponto de máxima mudança da oxidação, e foi obtida pelo método AOCS Cd 12b-92 (1993)¹⁰. A curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, sendo o período de indução determinado em horas, utilizado-se o Rancimat, marca METROHM, modelo 743. Ajustou-se a temperatura da análise em 100°C e fluxo de ar em 20 L/h.
- **Compostos polares totais** – A determinação de compostos polares totais foi realizada através de cromatografia em coluna, conforme o método cromatográfico proposto por Walkling e Wessels¹¹ com uma pequena modificação: o uso de hexano:éter etílico 90:10, ao invés de 87:13, para produzir uma melhor separação da fração não polar¹².

Análise estatística

O experimento foi realizado em um esquema fatorial 2x2x5 com dois tipos de óleo (OSR e GVH), duas temperaturas (170 e 180°C) e cinco tempos de fritura (0; 0,5; 3,5; 5,5 e 7,5 horas), no delineamento inteiramente casualizado. Os resultados obtidos das determinações analíticas, em duplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 1 e 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do programa ESTAT – Sistema para Análises Estatísticas, versão 2.0, 1999, Brasil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição em ácidos graxos iniciais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada utilizados nas frituras de batatas *chips*. A linha correspondente a “outros” refere-se aos ácidos graxos cuja concentração não supera 1% na amostra.

A composição em ácidos graxos do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada indica diferenças entre eles. Enquanto o óleo de soja refinado apresenta elevados valores de ácidos poliinsaturados (63,1%), a gordura vegetal hidrogenada apresenta valores bem inferiores destes ácidos, cerca de 15%. Por outro lado, a gordura vegetal hidrogenada apresentou valores superiores de ácidos graxos saturados (18,39%) quando comparada com o óleo de soja refinado (14,68%) e, também, de ácidos graxos monoinsaturados, ou seja, 65,71 e 22,18% para a gordura vegetal hidrogenada e óleo de soja refinado, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1. Composição em ácidos graxos iniciais do OSR e da GVH em frituras de batatas *chips*.

Composição em Ácidos Graxos(% de área)*	OSR	GVH
C16:0	11,42	11,48
C18:0	3,26	6,91
C18:1 <i>trans</i>	-	26,36
C18:1 <i>cis</i>	22,18	39,35
C18:2 <i>trans</i>	-	7,63
C18:2 <i>cis</i>	56,24	7,57
C18:3 <i>cis</i>	6,90	-
Outros	-	1,36

OSR - Óleo de soja refinado; GVH - Gordura vegetal hidrogenada.

* Dados fornecidos pela Cargill Agrícola S.A.

Tabela 2. Resultados da análise de variância para as determinações: medida da estabilidade oxidativa (MEO) e compostos polares totais (CPT).

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios MEO	CPT
Tipos de óleo	1	44708,6136**	187,0562**
Temperaturas	1	46,3756**	0,0062 ^{ns}
Tempos de fritura	4	3212,0256**	31,4365**
Tipos de óleo x temperaturas	1	52,2808**	0,0063 ^{ns}
Tipos de óleo x tempos de fritura	4	2055,6257**	25,6663**
Temperaturas x tempos de frituras	4	8,1251**	0,1100 ^{ns}
Tipos de óleo x temperaturas x tempos de fritura	4	4,0411**	0,0863 ^{ns}
Resíduo	20	0,4932	0,7828
Desvio-padrão		0,7023	0,8847
Coefficiente de variação (%)		1,79	10,44

^{ns} Não significativo (P > 0,05)

* Significativo (P < 0,05)

** Significativo (P < 0,01)

A Tabela 2 apresenta a análise de variância para a medida da estabilidade oxidativa e determinação dos compostos polares totais, utilizando-se os valores obtidos ao longo do período de aquecimento de 7,5 horas.

Quanto à medida da estabilidade oxidativa, pode-se observar (Tabela 2) que todos os efeitos principais e as interações foram significativos (P < 0,01). Então, foi necessário proceder ao desdobramento da interação tipos de óleo x temperaturas x tempos de fritura. Os resultados das médias do período de indução para cada combinação encontram-se na Tabela 3.

Em relação aos tempos de fritura, observa-se uma redução do período de indução, conforme o aumento do tempo de aquecimento nos processos de fritura das batatas, independentemente dos tipos de óleo e das temperaturas. Para o óleo de soja refinado, os valores de período de indução diferiram entre si apenas nos tempos de fritura 0,5 e 3,5 horas. Já, a gordura vegetal hidrogenada apresentou menores períodos de indução à 180°C a partir do tempo de fritura 0,5 hora em relação à 170°C.

Verifica-se que tanto nas frituras à 170°C como nas frituras à 180°C, os valores do período de indução diferiram entre si em todos os tempos de fritura. Observa-se, ainda, que os valores do período de indução são maiores nas frituras realizadas com gordura vegetal hidrogenada do que os valores obtidos nas frituras com óleo de soja refinado, independentemente das temperaturas e tempos de fritura, o que pode ser atribuído ao grau de insaturação.

Del Ré¹³, estudando o comportamento de diferentes óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados (batata palito e *snacks* - produto cárneo empanado), destaca que o período de indução foi maior nas frituras dos *snacks* do que nas batatas, atribuindo o fato à quantidade de ácidos graxos saturados liberados no óleo durante o processo de fritura, reforçando que a estabilidade oxidativa está igualmente relacionada com o grau de insaturação do óleo ou gordura.

Quanto à medida de compostos polares totais do óleo/gordura, pode-se observar na Tabela 2 que o teste F foi não significativo (P > 0,05) para o efeito das temperaturas sobre os compostos polares totais. Entretanto, ocorreu interação significativa (P < 0,01) entre os fatores: tipos de óleo e tempos de fritura, procedendo-se, desta forma, o desdobramento da interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 4. Observa-se primeiramente que os resultados das amostras iniciais para o óleo de soja refinado, encontram-se dentro dos limites estabelecidos para óleos refinados. Segundo Lumley¹⁴, o conteúdo de compostos polares totais em um óleo novo deve oscilar entre 0,4 a 6,4%.

Destaca-se para o óleo de soja refinado, que os valores de compostos polares totais aumentaram ao longo do tempo de fritura. É importante salientar que no tempo de fritura 3,5 horas o aumento foi bem mais elevado, devido ao maior intervalo de

Tabela 3. Médias da medida da estabilidade oxidativa, para cada combinação de tipos de óleo x temperaturas x tempos de fritura.

Tempos de Fritura (horas)	OSR		GVH	
	170°C	180°C	170°C	180°C
Inicial	12,47 ^{aAβ}	12,47 ^{Aaβ}	133,65 ^{aAα}	133,65 ^{aAα}
0,5	5,37 ^{bBβ}	7,22 ^{bAβ}	77,64 ^{bAα}	74,11 ^{bBα}
3,5	4,62 ^{bcAβ}	3,15 ^{cBβ}	62,67 ^{cAα}	54,40 ^{cBα}
5,5	3,21 ^{cAβ}	3,07 ^{cAβ}	51,35 ^{dAα}	44,34 ^{dBα}
7,5	2,60 ^{cAβ}	3,03 ^{cAβ}	48,71 ^{eAα}	45,32 ^{dBα}

A, b... - Em cada coluna, médias dos tempos de fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05);
A, B - Em cada linha, médias de temperaturas em cada tipo de óleo seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05);
α, β - Em cada linha, médias de tipos de óleo em cada temperatura seguidas de mesma letra grega, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05).

Tabela 4. Desdobramento da interação tipos de óleo x tempos de fritura para os dados de compostos polares totais.

Tipos de Óleo	Tempos de Fritura (horas)				
	Inicial	0,5	3,5	5,5	7,5
OSR	6,30 ^{dA}	7,65 ^{dA}	10,80 ^{cA}	12,93 ^{bA}	15,50 ^{aA}
GVH	5,85 ^{aA}	6,40 ^{aA}	6,58 ^{aB}	6,08 ^{aB}	6,65 ^{aB}

a, b... (linha) - em cada tipo de óleo, médias dos tempos de fritura seguidas de mesma letra minúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05);
A, B (coluna) - em cada tempo de fritura, médias dos tipos de óleo seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (P > 0,05).

tempo, ou seja, do tempo de fritura 0,5 hora para 3,5 horas, o intervalo foi de três horas de aquecimento; enquanto nas frituras seguintes, o intervalo entre frituras foi de apenas duas horas. Já, para a gordura vegetal hidrogenada, durante o processo de fritura, os valores para os compostos polares totais não diferiram entre si.

Verifica-se, portanto, que ao longo do processo de fritura, o óleo de soja refinado apresenta maiores alterações em relação à gordura vegetal hidrogenada, sendo que somente nos tempos de fritura referentes ao óleo inicial e 0,5 hora os óleos não diferiram significativamente entre si, e no tempo de fritura 7,5 horas o óleo de soja refinado apresentou uma alteração 2,3 vezes maior em relação à gordura vegetal hidrogenada. Este fato pode estar atribuído ao grau de insaturação, que é um fator que acelera reações termoxidativas no óleo de fritura e, conseqüentemente, aumenta a sua alteração.

Considerando que o limite de descarte para óleos de fritura exigido pela legislação de alguns países é de 24 - 27% para compostos polares totais¹⁵, o óleo de soja refinado e gordura vegetal hidrogenada, apresentaram valores bem abaixo deste limite, o que pode ser devido à baixa relação superfície/volume (0,2 cm⁻¹) e também à reposição constante de óleo novo empregado neste processo.

Masson et al.¹⁶, estudando sobre o comportamento dos óleos poliinsaturados obtidos de estabelecimentos comerciais, também obtiveram baixos resultados para os compostos polares totais. Segundo estes autores, é possível que a quantidade de óleo que incorpora na batata durante a fritura seja superior a de outros produtos fritos e isso origine uma maior velocidade de reposição de óleo fresco que, por sua vez, contribui para diminuir a degradação do óleo. Já, por outro lado, experiências de frituras realizadas em laboratórios, com e sem adição de óleo novo, dão como resultados uma alteração maior quando existe reposição, o que se atribui ao efeito catalítico dos produtos de alteração presentes nos óleos usados¹⁷.

Warner et al.¹⁸, analisando o efeito da composição dos ácidos graxos dos óleos de algodão e girassol com alto 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*.

A Tabela 5 apresenta os coeficientes de correlação entre as determinações analíticas, considerando os dados referentes ao tempo de fritura F₁₅. Destaca-se a correlação inversa entre a medida da estabilidade oxidativa e a análise de compostos polares totais, apresentando um alto índice de correlação de -

Tabela 5. Coeficiente de correlação entre os testes analíticos.

	MEO	CPT
MEO	1,00	-0,98*
CPT	-0,98*	1,00

CPT – compostos polares totais; MEO – medida da estabilidade oxidativa;
* – teste significativo ($P < 0,05$).

0,98. Valores semelhantes foram encontrados por outros autores¹³ para esta correlação (-0,93), reforçando que à medida que se formam compostos de degradação diminui a estabilidade oxidativa dos óleos.

CONCLUSÕES

O óleo de soja refinado e a gordura vegetal hidrogenada apresentaram baixos valores de compostos polares totais, não ultrapassando os limites recomendados por alguns países para descarte de óleos e/ou gorduras de frituras. O óleo de soja refinado apresentou maior alteração em relação à gordura vegetal hidrogenada após 3,5 horas de aquecimento. Apesar disso, pode ser considerado ainda apto para o processo de frituras nas condições estudadas.

Em relação às temperaturas, não houve diferença significativa para o efeito das mesmas sobre os compostos polares totais. Quanto ao tempo de fritura, observou-se que a alteração do óleo de soja refinado aumentou ao longo do processo de fritura.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo suporte financeiro deste projeto (Auxílio Pesquisa 01/05598-4 e Bolsas de Mestrado e Treinamento Técnico - Modalidade I - Nível III).

REFERÊNCIAS

1. Dobarganes MC, Pérez-Camino MC, Márquez-Ruiz G. Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. *Grasas y Aceites* 1989; 40: 35-8.
2. Bracco U, Dieffenbacher A, Kolarovic L. Frying performance of palm oil and palm liquid fractions. *J Am Oil Chem Soc* 1981; 58: 6-12.
3. Fedeli E. The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: Varela G, Bender AE, Morton IA, editors. *Frying of food: principles, changes, new approaches*. Chichester: Ellis Horwood; 1988. p. 52-81.
4. Lomanno SS, Nawar WW. Effect of heating temperature and time on the volatile oxidative decomposition of linolenate. *J Food Sci* 1982; 47:744-52.
5. Gere A. Study of some factors affecting frying fat deterioration. *Fette Seifen Anstrichm* 1983; 85: 18-22.
6. Stevenson SG, Vaisey-Genser M, Eskin NAM. Quality control in the use of deep frying oils. *J Am Oil Chem Soc* 1984; 61:1102-8.
7. Dobarganes MC, Pérez-Camino MC. Frying process: selection of fats and quality control. In: *International Meeting on Fats & Oils Technology Symposium and Exhibition*, 1991: 58-66.
8. Jorge N, Soares BBP. Comportamento do óleo de milho em frituras. *Rev Inst Adolfo Lutz* 2004; 63(1): 63-9.
9. Sanibal AAE, Mancini-Filho J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. *Food Ingrid South Am* 2002; 18:64-71.
10. American Oil Chemists' Society. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*; 1993.
11. Waltking AE, Wessels H. Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats. *J Assoc Off Anal Chem* 1981; 64:1329-30.
12. Dobarganes MC, Pérez-Camino MC, González-Quijano RG. Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. I. Determinación de ésteres metílicos no alterados. *Grasas y Aceites* 1984; 35:172-7.
13. Del Ré PV. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontinuas de produtos pré-fritos congelados. São José do Rio Preto, 2003. [Dissertação de Mestrado Engenharia e Ciência de Alimentos – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista].
14. Lumley ID. Polar compounds in heated oils. In: Varela G, Bender AE, Morton ID, editores. *Frying of foods: principles, changes, new approaches*. Chichester: Ellis Horwood; 1988.166-73.
15. Firestone D, Stier RF, Blumenthal MM. Regulation of frying fats and oils. *Food Technology* 1991; 45: 90-4.
16. Masson L, Robert P, Romero N, Izaurieta M, Valenzuela S, Ortiz J et al. Comportamiento de aceite poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. *Grasas y Aceites* 1997; 48: 273-81.
17. Jorge N. Alterações em óleos de fritura. *Hig Alimen* 1997; 11:15-22.
18. Warner K, Orr P, Parrot L, Glynn M. Effects of frying oils composition on potato chip stability. *J Am Oil Chem Soc* 1994; 71:1117-21.