

Comportamento do óleo de milho em frituras

Functioning of corn oil in frying processes

RIALA6/976

Neuza JORGE¹*, Bruno Bellei Prazeres SOARES²

¹ Prof^a Dr^a do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, 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 Aluno de Iniciação Científica – Bolsista CNPq/PIBIC.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo estudar o comportamento de óleo de milho em frituras descontínuas, a fim de se determinar alterações físico-químicas do óleo durante o processo. Os experimentos foram conduzidos com frituras de batatas fatiadas em recipientes com relações superfície/volume de óleo (S/V) 0,5 e 1,0 cm⁻¹, submetido em diferentes tempos, à temperatura de 180°C. Para cada relação superfície/volume, foram efetuadas 15 frituras em intervalo de 30 minutos, por período total de 7,5 horas, com retirada de amostras de óleo após cada fritura. Para a avaliação da degradação foram utilizadas as seguintes determinações analíticas: ácidos graxos livres (% , expressos em ácido oléico), índice de peróxidos (meq/kg), índice de refração (a 40°C), índice de iodo (g I₂/100 g) e compostos polares totais (%). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância, empregando um esquema fatorial, no delineamento inteiramente casual, e teste Tukey de médias. O teor de ácidos graxos livres aumentou com o tempo de fritura, evidenciando o desenvolvimento de reações hidrolíticas para ambas as relações superfície/volume. No entanto, os valores máximos de 0,28% e 0,39%, respectivamente para relações S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹, não ultrapassaram os limites estabelecidos por regulamentos internacionais. Os resultados obtidos para o índice de peróxidos apresentaram oscilações entre os diversos tratamentos submetidos. Os valores máximos para este parâmetro foram 19,04 e 12,19 meq/kg para S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹, respectivamente. Para o índice de refração, os resultados mostraram aumento gradativo com o tempo de fritura, para as duas condições da relação S/V. Os valores máximos obtidos foram respectivamente de 1,4670 e 1,4675 para S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹. Os maiores valores encontrados para o teor de compostos polares totais foram de 26,00 e 42,45%, respectivamente, para S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹. Os valores obtidos para os compostos polares totais para S/V 1,0 cm⁻¹ apresentaram condições insatisfatórias após 5,5 horas de uso, de acordo com padrões estabelecidos em regulamentos internacionais; por outro lado, para S/V 0,5 cm⁻¹, o óleo de milho apresentou 20,64% de compostos polares. Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que a relação S/V e o tempo de fritura influenciaram na qualidade final do óleo de milho submetido às frituras de batatas.

Palavras-Chave. óleo de milho, frituras, batatas fritas.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the functioning of corn oil during discontinuous frying processes in order to determine physical-chemical alterations. Sliced potatoes were fried establishing a device surface/ oil volume ratio (S/V) of 0.5 and 1.0 cm⁻¹; at 180°C, and at diverse lengths of frying time. Fifteen frying processes were conducted for each surface/volume ratio, with intervals of 30 min among them, for total period of time of 7.5 hours, and collecting oil samples after every process. In order to evaluate the oil degradation the following analytical determinations were used in duplicate: free fatty acids (% , expressed in oleic acid), peroxide value (meq/kg), refraction value (under 40°C), iodine index (g I₂/100g), and total polar compounds (%). The results obtained from these analytical determinations were submitted to analysis of variance using a factorial scheme, in completely randomized statistical design, and the Tukey test. The free fatty acids increased proportionally with the length of frying time, evidencing the development of hydrolytic reactions for both surface/volume ratios. Nevertheless, the maximum values of 0.28% and 0.39% , for 0.5 and 1.0 cm⁻¹, respectively have not exceeded the limits established by international rules. The results obtained for the peroxide index have shown values oscillations among the varied treatments. Maximum values for this parameter were 19.04 and 12.12 meq/kg for S/V 0.5 and 1.0 cm⁻¹,

respectively. As for the refraction index, results have shown a gradual increase with the time of frying, for both conditions of S/V ratio. The maximum values obtained were 1.4670 and 1.4675 for S/V 0.5 and 1.0 cm⁻¹, respectively. The greatest values found for the amount of total polar compounds were 26.00 and 42.45% for S/V 0.5 and 1.0 cm⁻¹, respectively. The values of total polar compounds obtained for S/V 1.0 cm⁻¹ have shown unsatisfactory conditions after processing time of 5.5 hours, according to international standards; with regards to S/V 0.5 cm⁻¹, the total polar compounds were 20.64% for the corn oil. According to the data obtained in the present study, it has been concluded that the S/V ratio and the length of frying time have influenced the final quality of corn oil used for frying potatoes.

Key Words. corn oil, frying, fried potatoes.

INTRODUÇÃO

O processo de fritura para a produção de alimentos vem ganhando grande popularidade nas mais diversas faixas sociais de nosso país. Por ser um produto relativamente barato e de fácil obtenção, os óleos de origem vegetal proporcionam um meio rápido de preparo de alimentos, o que vem se tornando fator primordial para a vida moderna, principalmente em grandes centros urbanos. Este processo de preparo de alimentos é muito comum sob o ponto de vista comercial, principalmente em restaurantes tipo *fast food*⁹. Os produtos fritos possuem grande aceitação por pessoas de todas as idades, o que contribuiu para um importante aumento no consumo destes, em escala mundial¹⁷.

Apesar dos avanços tecnológicos, existem muitos estabelecimentos que utilizam óleos em frituras de forma inadequada, ou seja, sem a preocupação com as características que estes podem adquirir ao longo do processo. Muitas vezes, tal prática é realizada com o objetivo de reduzir custos com o consumo de óleo, ou então, por falta de informações mais específicas.

O exposto anteriormente não é somente observado em nível comercial. A utilização doméstica do óleo é, muitas vezes, conduzida de forma errônea. A principal dificuldade nestes casos é determinar qual o momento mais adequado em que é necessário realizar o descarte do mesmo. Frequentemente, esta avaliação é feita de forma muito subjetiva, através de observações de formação de espumas, fumaça, cor e odor. Não existe, ainda, um método prático para identificar com segurança o momento adequado para o descarte de óleos utilizados para frituras^{5,12,15}. Por isso, muitos estudos têm se concentrado na análise dos constituintes dos mais diversos óleos e de suas alterações, bem como a determinação do tempo em que estes devem ser descartados, buscando sempre fornecer ao consumidor um produto mais seguro à saúde^{4,23}.

Muitas vezes, o óleo é submetido a condições de manipulação muito intensas, o que acaba induzindo o mesmo a mudanças em sua composição, alterando drasticamente a sua qualidade²⁰. Estas alterações, provenientes de reações de degradação, afetam as propriedades sensoriais, nutritivas e funcionais do alimento frito e, em último grau, pode resultar na formação de compostos prejudiciais à saúde^{9,12}. Entre estas

condições, pode-se citar as altas temperaturas que são geralmente empregadas nos processos de fritura, e que provocam alterações térmicas nos constituintes do óleo; a umidade, proveniente da água existente nos alimentos submetidos a fritura e que produzem as alterações hidrolíticas; e por fim, o oxigênio, que se dispersa no interior do óleo através de sua superfície, que permanece em contato direto com o ar atmosférico, provocando alterações oxidativas^{7,14}. Segundo Tyagi e Vasishtha²⁵, existem evidências de que óleos altamente oxidados e aquecidos podem possuir algumas propriedades carcinogênicas devido à formação de substâncias potencialmente tóxicas.

O tempo de fritura é de fundamental importância, uma vez que este determinará o período que o óleo estará em contato com estes agentes de degradação. Quanto maior for este tempo de contato, certamente maiores serão os níveis de degradação. Além disso, a relação existente entre o volume e a área de contato do óleo com a atmosfera, geralmente estabelecida pelo recipiente de fritura utilizado, permite a obtenção de diferentes níveis de oxidação. Pequeno volume e grande área superficial proporcionam maiores alterações em virtude da maior velocidade das reações e do contato intenso do óleo com o oxigênio atmosférico. Esta é a situação típica caseira, onde em recipientes como frigideiras são adicionadas pequenas quantidades de óleo. No entanto, em estabelecimentos comerciais são utilizados recipientes que comportam maiores volumes de óleo, como fritadeiras elétricas e tachos de fritura. Outros fatores que certamente interferem na intensidade destas alterações são as próprias características químicas de cada óleo, como por exemplo, o grau de insaturação que seus ácidos graxos majoritários apresentam^{11,16}.

Considerando a importância das frituras com óleos vegetais nos hábitos alimentares atuais, a finalidade deste estudo foi conhecer o comportamento do óleo de milho em frituras domésticas, utilizando sucessivas frituras de batatas.

MATERIAL E MÉTODOS

Processo de fritura

Foram utilizados, para os ensaios de fritura descontínua de batatas, óleo de milho adquirido junto ao comércio local.

Para o óleo em questão foram realizados dois

procedimentos de fritura em recipiente de alumínio contendo 0,5 e 1,0 litro de óleo, com relações superfície/volume (S/V) 1,0 e 0,5 cm⁻¹, respectivamente. A temperatura empregada foi, em média, 180°C.

As batatas foram descascadas, cortadas em fatias (cerca de 0,3 cm de espessura), submersas em água até o momento da fritura, escorridas e pesadas antes e após cada processo de fritura.

Quinze lotes de batatas com aproximadamente 100 gramas foram fritos, para cada procedimento de fritura, por período de 5 minutos. Para cada lote foram empregados intervalos de 25 minutos entre cada operação de fritura. Para cada procedimento, o óleo foi aquecido por período total de 7,5 horas, sem nenhuma reposição.

Antes de dar início aos ensaios de fritura, o óleo foi submetido a aquecimento por 10 minutos, para o estabelecimento do controle de temperatura. Após a fritura de cada lote de batatas, amostras de óleo foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5 e 7,5 horas) e, em seguida, foram estocadas em congelador à temperatura de -18°C.

Métodos analíticos

- **Ácidos graxos livres**, expressos em ácido oléico (%), conforme método proposto pela AOCS².
- **Índice de peróxidos**, expressos em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de óleo, conforme método anterior².
- **Índice de refração**, determinado a 40°C de acordo com o mesmo método², mediante uso de Refratômetro de Abbé.
- **Índice de iodo**, expresso em gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra, conforme o método recomendado pela AOCS².
- **Compostos polares totais**, expressos em porcentagem de área, obtidos mediante cromatografia em coluna, conforme o método proposto por Waltking e Wessels²⁶ com uma pequena modificação: o uso de hexano:éter etílico na proporção 90:10, ao invés de 87:13, para produzir uma melhor separação da fração não polar¹⁰.

- **Composição em ácidos graxos**, expressa em porcentagem de área, determinada através de cromatografia em fase gasosa utilizando-se cromatógrafo HP 5890 com detector de ionização de chama, coluna de sílica fundida BPX70, 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, temperatura programada entre 160-230°C, taxa de 2°C/min, hidrogênio como gás de arraste, usando como referência ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) da Sigma e Merck para identificação. Os ésteres metílicos foram preparados com metilato de sódio¹.

Análise estatística

O experimento foi realizado em esquema fatorial 2x8 com duas relações S/V (0,5 e 1,0 cm⁻¹) e oito tempos de fritura (0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5; 6,5 e 7,5 horas), no delineamento inteiramente casualizado. Os resultados obtidos das determinações analíticas, em duplicatas, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 1 e 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey²¹, através do programa ESTAT - Sistema para Análises Estatísticas (v. 2.0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas do óleo de milho inicial, onde pode-se verificar que os valores para ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de refração, índice de iodo e viscosidade encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela Legislação Brasileira para o óleo de milho refinado³. Observa-se também que a fração polar encontrada foi de 3,2%. De acordo com Masson et al.¹⁸, óleos que apresentam valores abaixo de 5% de compostos polares totais possuem boas características iniciais devido às poucas alterações que são obtidas durante o processo de refinação do óleo.

Com relação à composição de ácidos graxos, a porcentagem total de ácidos poliinsaturados (C18:2n6 + C18:3n3) foi de 52,9%, enquanto que as porcentagens de ácido graxo

Tabela 1. de variância para as determinações de ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de refração (IR), índice de iodo (II) e compostos polares totais (CPT).

Características*	
Ácidos graxos livres (ácido oléico %)	0,13
Índice de peróxidos (meq/kg)	0,9
Índice de refração	1,4655
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	120,07
Compostos polares totais (%)	3,2
Composição em ácidos graxos (% de área)	
Ácido palmítico (C16:0)	12,0
Ácido esteárico (C18:0)	2,9
Ácido oléico (C18:1n9)	32,2
Ácido linoléico (C18:2n6)	52,2
Ácido linolênico (C18:3n3)	0,7

* Valores obtidos da média de duas determinações.

monoinsaturado (C18:1n9) e ácidos graxos saturados (C16:0 + C18:0) foram de 32,2 e 14,9%, respectivamente.

Apesar da quantidade de ácido linolênico (C18:3n3) mostrar-se inferior a 2%, valor este considerado limite por alguns países como Bélgica, Chile e França, para óleos vegetais utilizados em frituras, a quantidade em ácido linoléico (C18:2n6) superou mais da metade da quantidade de ácidos graxos totais. Tais dados demonstram a instabilidade térmica e oxidativa que o óleo de milho possui em virtude da alta quantidade de ácidos graxos insaturados. Também explicam os resultados encontrados por Takeoka et al.²⁴ e Shen et al.²², que relacionam o óleo de milho como instável a processos de fritura devido a sua alta insaturação. O interessante, no entanto, é observar que a maior parte desta insaturação é proveniente do ácido linoléico, que apresenta duas duplas ligações, ao contrário do ácido linolênico, que mesmo com um grau maior de insaturação que o anterior, com três duplas ligações em sua cadeia carbônica, possui uma

participação muito pequena na composição do óleo.

A Tabela 2 apresenta a análise de variância para as determinações de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de refração, índice de iodo e compostos polares totais, utilizando-se os valores obtidos ao longo do período de aquecimento de 7,5 horas, para as relações S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹.

Como observado na Tabela 2, o teste F foi significativo para os efeitos principais (p < 0,01 e p < 0,05) em todas as determinações. As interações entre os fatores S/V x Tempos de fritura foram significativas para ácidos graxos livres, índice de peróxidos e compostos polares totais (p < 0,01) e índice de refração (p < 0,05) e foram não significativas para índice de iodo (p > 0,05). Sendo assim, foi necessário proceder o desdobramento da interação S/V x Tempos de fritura para os dados de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de refração e compostos polares totais, cujos resultados dos testes de médias encontram-se na Tabela 3.

Tabela 2. Análise de variância para as determinações de ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de refração (IR), índice de iodo (II) e compostos polares totais (CPT).

Causas de Variação	GL	Quadrados Médios				
		AGL	IP	IR ¹	II	CPT
S/V	1	0,0012*	331,4669**	0,1653**	1363,3337**	65,7518**
Tempos de fritura	7	0,0175**	7,1868**	1,0332**	54,9817**	319,1625**
S/V x Tempos de fritura	7	0,0021**	10,3366**	0,0367*	12,3577 ^{ns}	38,0848**
Resíduo	16	0,0002	0,2732	0,0116	4,6770	1,4322
Desvio-Padrão		0,0158	0,5227	0,1075	2,1626	1,1968
Coef. de Variação (%)		7,51	4,24	0,01	1,92	6,37

¹ Dados originais multiplicados por 10³;

^{ns} Não significativo (p > 0,05);

* Significativo (p < 0,05);

** Significativo (p < 0,01).

Tabela 3. Desdobramento da interação S/V x Tempos de fritura para os dados de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de refração e compostos polares totais.

S/V (cm ⁻¹)	Tempos de fritura (horas)							
	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
Ácidos graxos livres (ácido oléico %)								
0,5	0,16 ^{cA}	0,17 ^{bcA}	0,17 ^{bcA}	0,21 ^{bcA}	0,17 ^{bcA}	0,22 ^{ba}	0,28 ^{aA}	0,28 ^{aB}
1,0	0,12 ^{eB}	0,17 ^{deA}	0,18 ^{dA}	0,18 ^{dA}	0,19 ^{cdA}	0,24 ^{bcA}	0,28 ^{ba}	0,39 ^{aA}
Índice de peróxidos (meq/kg)								
0,5	9,08 ^{bb}	12,19 ^{ab}	11,24 ^{ab}	8,29 ^{bcB}	8,18 ^{bcB}	9,33 ^{bb}	6,99 ^{cb}	7,59 ^{bcB}
1,0	15,59 ^{bcA}	16,30 ^{ba}	15,20 ^{bcA}	11,60 ^{dA}	14,10 ^{cA}	14,37 ^{cA}	19,04 ^{aA}	18,18 ^{aA}
Índice de refração								
0,5	1,4657 ^{eA}	1,4659 ^{deB}	1,4662 ^{cdA}	1,4663 ^{cA}	1,4665 ^{bcA}	1,4667 ^{abA}	1,4669 ^{aA}	1,4670 ^{aB}
1,0	1,4657 ^{fA}	1,4662 ^{eA}	1,4661 ^{eA}	1,4664 ^{deA}	1,4666 ^{cdA}	1,4669 ^{bcA}	1,4670 ^{ba}	1,4675 ^{aA}
Compostos polares totais (%)								
0,5	7,80 ^{dA}	11,16 ^{dA}	10,94 ^{dA}	18,54 ^{cA}	20,52 ^{bcA}	20,64 ^{bcB}	23,32 ^{abB}	26,00 ^{aB}
1,0	6,65 ^{fA}	9,75 ^{efA}	13,30 ^{deA}	15,60 ^{dB}	20,80 ^{cA}	24,80 ^{bcA}	28,50 ^{ba}	42,45 ^{aA}

a, b, c... (linha) - em cada S/V, médias de tempo 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 de S/V seguidas de mesma letra maiúscula, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Tabela 4. Média dos fatores para os dados de índice de iodo.

Fatores	Índice de Iodo (g iodo/100 g)
S/V (cm ⁻¹)	
0,5	119,22 ^a
1,0	106,17 ^b
Tempos de fritura (horas)	
0,5	115,23 ^a
1,5	116,40 ^a
2,5	112,63 ^{ab}
3,5	116,08 ^a
4,5	115,45 ^a
5,5	109,51 ^{bc}
6,5	109,75 ^{bc}
7,5	106,52 ^c

a, b, c - para cada fator, médias seguidas de mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$).

De acordo com a Tabela 3, os ácidos graxos livres aumentaram com o tempo de fritura, indicando o desenvolvimento de reações hidrolíticas para ambas as relações superfície/volume. A formação de ácidos graxos livres é proveniente da degradação dos triglicerídios e estes componentes também fazem parte dos compostos polares totais. De acordo com Melton et al.¹⁹, os ácidos graxos livres podem se degradar formando componentes voláteis, bem como outros não voláteis. Portanto, estes compostos podem ser perdidos via vaporização. Além disso, esta análise é muito dependente do tipo de óleo utilizado e da forma de fritura conduzida. No entanto, a avaliação dos ácidos graxos livres é muito importante para a compreensão da degradação de um óleo de fritura.

A porcentagem de ácidos graxos livres no final do processo, para S/V 0,5 cm⁻¹, foi equivalente a 0,28%. Este resultado está abaixo dos limites recomendados por alguns pesquisadores¹². A mesma tendência pôde ser observada para as frituras realizadas com S/V 1,0 cm⁻¹, onde o valor encontrado referente ao último tempo de fritura foi de 0,39 % (Tabela 3). Ainda, em relação às S/V estudadas, verifica-se que apenas os tempos de fritura 0,5 e 7,5 horas diferiram entre si, tendo a relação S/V 1,0 cm⁻¹ apresentado maior valor ao final do processo de fritura.

De acordo com as legislações existentes, estes valores finais encontram-se dentro dos limites estabelecidos por diversos países. Geralmente, estes limites variam entre 2 e 2,5%¹³. Mesmo assim, o óleo de milho apresentou valores abaixo destes limites ao final dos experimentos.

Em relação aos resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que os índices de peróxidos para os diferentes tempos de frituras apresentaram comportamento instável, os quais decresceram devido, provavelmente, à formação de compostos voláteis como aldeídos e cetonas. Este comportamento foi semelhante ao encontrado por alguns autores, justificado pela formação destes compostos a partir dos hidroperóxidos^{7,8,9,16}. Nas temperaturas utilizadas no processo de fritura, os hidroperóxidos se decompõem rapidamente dando origem a produtos secundários de oxidação (trienos, aldeídos, cetonas)^{5,6}. Quanto às relações S/V dentro de cada tempo de fritura, verifica-se que diferiram entre si, tendo a relação S/V 1,0 cm⁻¹ apresentado maiores valores durante todo o processo de fritura. De acordo com a Tabela 3, após 7,5 horas de fritura, o óleo de milho atingiu valor de 18,18 meq/kg, sendo que o valor máximo encontrado durante o processo foi de 19,04 meq/kg, ocorrido após 6,5 horas de fritura.

A determinação do índice de refração é um método utilizado para observar a formação de compostos de maior peso molecular formados durante o processo de fritura. Estes compostos são denominados polímeros e são oriundos de reações entre triglicerídios degradados por reações térmicas ou oxidativas²⁰. Os resultados destas análises mostram aumento com o tempo de fritura, para ambas as relações S/V utilizadas. Observa-se ainda pela Tabela 3 que, em relação às S/V dentro de cada tempo de fritura, nos tempos de fritura 0,5, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5 e 6,5 horas as S/V não diferiram estatisticamente entre si.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que não houve interação significativa para o índice de iodo, o que indica que os fatores S/V e Tempos de fritura agem de modo independente sobre ele.

A Tabela 4 apresenta as médias obtidas para índice de iodo e, em relação às S/V, verifica-se pela Tabela 2 que o teste F foi significativo ($p < 0,01$). Logo, as duas relações S/V apresentam diferenças quanto ao índice de iodo, sendo a S/V 1,0 cm⁻¹ a de menor valor. Para os tempos de fritura, observa-se pela Tabela 2, que o teste F também foi significativo ($p < 0,01$).

Tabela 5. Coeficientes de correlação linear (r) entre tempos de fritura (x) e determinações físico-químicas (y) para as relações S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹ e as correspondentes equações lineares.

Determinações	S/V = 0,5 cm ⁻¹		S/V = 1,0 cm ⁻¹	
	R	Equação	r	Equação
AGL	0,88 ^{**}	y=0,14+0,02x	0,91 ^{**}	y=0,09+0,03x
IP	-0,69 ^{ns}		0,39 ^{ns}	
IR	0,99 ^{**}	y=1,47+0,19x	0,98 ^{**}	y=1,47+0,29x
II	-0,91 ^{**}	y=123,88-1,16x	-0,66 ^{ns}	
CPT	0,97 ^{**}	y=6,92+2,61x	0,96 ^{**}	y=1,94+4,57x

AGL: ácidos graxos livres; IP: índice de peróxidos; IR: índice de refração; II: índice de iodo; CPT: compostos polares totais; ^{ns} não significativo ($p > 0,05$); ^{**} teste significativo ($p < 0,01$).

Então, os tempos de fritura apresentam diferenças no índice de iodo. Pela Tabela 4, verifica-se que houve redução no índice de iodo com o tempo de fritura. De acordo com o teste de Tukey para as médias de tempos de fritura, verificou-se que os tempos de fritura 0,5, 1,5, 3,5 e 4,5 horas não diferiram entre si, o mesmo acontecendo com os tempos de fritura 5,5 e 6,5 horas.

O índice de iodo, diferentemente das demais análises realizadas neste estudo, apresentou comportamento decrescente ao transcorrer as operações de fritura para ambas as relações S/V. A sua diminuição ocorre devido às diversas reações degradativas como polimerização, ciclização e oxidação, que quebram as duplas ligações disponíveis nos ácidos graxos. Portanto, o índice de iodo é um método que permite avaliar como o caráter poliinsaturado de um óleo pode contribuir para as alterações no mesmo.

Os resultados obtidos por meio da análise de compostos polares totais fornecem dados suficientemente reais sobre a degradação sofrida por um óleo vegetal durante um processo de fritura. No caso do óleo de milho, a formação destes compostos foi crescente com o tempo de fritura (Tabela 3). Este aumento gradativo foi semelhante ao encontrado por Melton et al.¹⁹, onde a justificativa se baseia na formação de compostos oriundos da degradação dos triglicerídios.

Pela Tabela 3 observa-se para ambas as relações S/V, que os valores de compostos polares totais aumentaram ao longo do tempo de fritura. Em se tratando da S/V 0,5 cm⁻¹, os tempos de fritura 0,5, 1,5 e 2,5 horas não diferiram significativamente, o mesmo acontecendo com os tempos de fritura 4,5 e 5,5 horas. Já, para a relação S/V 1,0 cm⁻¹, durante o processo de fritura, todos os valores para compostos polares totais diferiram entre si.

Ainda, com respeito às relações S/V usadas neste estudo, verifica-se a partir do tempo de fritura 5,5 horas que S/V 1,0 cm⁻¹ apresenta maiores alterações em comparação à S/V 0,5 cm⁻¹. Conforme a Tabela 3, nos tempos de fritura 3,5, 5,5, 6,5 e 7,5 horas as relações S/V diferiram estatisticamente entre si e que no tempo de fritura 7,5 horas, a S/V 1,0 cm⁻¹ apresentou alteração, cujo valor foi de 1,6 vezes maior do obtido com a S/V 0,5 cm⁻¹.

O óleo de milho com relação S/V 0,5 cm⁻¹ apresentou valores de compostos polares totais acima do limite estabelecido para descarte de óleos de fritura no tempo 7,5 horas, enquanto que para S/V 1,0 cm⁻¹, apresentou valores acima de 25% a partir de 5,5 horas.

A Tabela 5 apresenta os coeficientes de correlação linear entre o tempo de fritura e as determinações físico-químicas realizadas no óleo de milho refinado utilizado à temperatura de 180°C. Observa-se que o óleo de milho refinado apresentou melhores coeficientes de correlação entre o tempo de fritura com compostos polares totais (0,97 e 0,96) e índice de refração (0,99 e 0,98), para as relações S/V 0,5 e 1,0 cm⁻¹, respectivamente. Para o índice de peróxidos com o tempo de fritura, observou-se que as correlações não foram significativas para ambas as relações S/V.

CONCLUSÕES

O óleo de milho com relação S/V 1,0 cm⁻¹ apresentou maiores alterações quando comparado com S/V 0,5 cm⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos pelas análises efetuadas no óleo de milho submetido a frituras de batatas, observou-se que este óleo sofreu alterações ao longo do tempo de fritura.

Considerando o limite de descarte para óleos de fritura de 25% de compostos polares totais, o óleo de milho apresentou valores acima deste limite ao final do processo de fritura, para ambas as relações S/V, devendo ser descartado no tempo de fritura 7,5 horas para S/V 0,5 cm⁻¹ e a partir de 5,5 horas para S/V 1,0 cm⁻¹.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq pela concessão de bolsa de Iniciação Científica e aos Laboratórios da Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile pela realização das análises de cromatografia gasosa.

REFERÊNCIAS

1. AENOR. Asociación Española de Normalización, Norma UNE 55037-73. **Catálogo de Normas UNE**, Madri, 1991.
2. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 3rd. ed. Washington, DC, 1993.
3. Brasil. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, v. 196. 13 out. 1999. Seção I, p. 82-7.
4. Castang, J. Study of frying oils: analytical characteristics and control project. **J. Ann. Fals. Exp. Chim.**, 74: 701-18, 1981.
5. Cella, R. C. F.; Regitano-D'arce, M. A. B.; Spoto, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 22: 111-6, 2002.
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. Aliment.**, 31:523-31, 1991.
7. 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.**, 6: 251-7, 2003.
8. Del Ré, P. V. **Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados**. São José do Rio Preto, 2003. [Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista].
9. Del Ré, P. V. et al. Influência da relação superfície/volume em frituras de batata palito. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 62: 213-9, 2003.
10. Dobarganes, M. C.; Pérez-Camino, M. C.; González-Quijano, R. G. Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. I. Determinación de ésteres metílicos no alterados. **Grasas y Aceites**, 35: 172-7, 1984.
11. Dobarganes, M. C.; Pérez-Camino, M. C.; Márquez-Ruiz, G. Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de frituras. **Grasas y Aceites**, 40: 35-8, 1989.
12. Engelsens, S. B. Explorative spectrometric evaluations of frying oil deterioration. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 74: 1495-508, 1997.

13. Firestone, D.; Stier, R. F.; Blumenthal, M. M. La regulación de los aceites y grasas de fritura. **Alimentaria**, Septiembre: p. 71-76, 1991.
14. Fritsch, C. W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 58: 272-4, 1981.
15. Lopes, M. R. V. **Estudo comparativo entre métodos analíticos tradicionais e testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade dos óleos e gorduras de fritura**. São José do Rio Preto, 2002. [Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista].
16. 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.**, 6: 245-9, 2003.
17. Masson, L. et al. Fat deterioration in deep fat frying of french fries potatoes at restaurant and food shop sector. **Grasas y Aceites**, 50: 460-8, 1999.
18. 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**, 48: 273-81, 1997.
19. Melton, S. L. et al. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavour. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 71: 1301-8, 1994.
20. Paul, S.; Mittal, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 37: 635-62, 1997.
21. Gomes, F. P. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Nobel, 2000. 477 p.
22. Shen, N. et al. Oxidative stability and aromascan analyses of corn oils with altered fatty acid content. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 76: 1425-9, 1999.
23. Stevenson, S. G.; Vaisey-Genser, M.; Eskin, N. A. M. Quality control in the use of deep frying oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 61: 1102-8, 1984.
24. Takeoka, G. R.; Full, G. H.; Dao, L. T. Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. **J. Agric. Food Chem.**, 45: 3244-9, 1997.
25. Tyagi, V. K.; Vasishtha, A. K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 73: 499-506, 1996.
26. Walkling, A. E.; Wessels, H. Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats. **J. Assoc. Offic. Anal. Chem.**, 64: 1329-30, 1981.