

PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS E AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO EM ÓLEOS DE FRITURA

Mara da Silva Corsini* e Neuza Jorge

Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, Rua Cristóvão Colombo, 2265, 15054-000 São José do Rio Preto – SP, Brasil

Ana Maria Rauen de Oliveira Miguel e Eduardo Vicente

Centro de Química de Alimentos e Nutrição Aplicada, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 13073-001 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 16/11/06; aceito em 26/10/07; publicado na web em 9/4/08

FATTY ACID PROFILE AND EVALUATION OF ALTERATION OF FRYING OILS. The present study had the purpose of evaluating the profile of fatty acids and the total alteration of cottonseed, sunflower and palm oils brought about during discontinued frying processes of cassava frozen chips. An increase in the percentage of saturated fatty acids and a decrease in polyunsaturated fatty acids was observed, regardless of the type of oil used. With regard to the oil's global alteration, the results showed that palm oil, the most saturated one, underwent less alteration. However, none of the oils presented total polar compound values above the limits prescribed.

Keywords: fatty acids; frying; gas chromatography.

INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras são predominantemente triésteres de ácidos graxos e glicerol, chamados triacilgliceróis. O tipo de ácido graxo oferecido na dieta pode influenciar no aumento de gordura no tecido adiposo, ganho de peso corporal e, conseqüentemente, no desenvolvimento de doenças crônicas não transmissíveis. Em geral, os ácidos graxos saturados tendem a elevar o colesterol sanguíneo em todas as frações de lipoproteínas. Por outro lado, o consumo de alimentos fontes de ácidos graxos poliinsaturados, principalmente ômega-3 e ômega-6, está associado a uma redução do risco de desenvolvimento de várias doenças, como aterosclerose e doenças cardiovasculares.

Recentemente, os ácidos graxos *trans* também foram incluídos entre os fatores dietéticos de risco para as doenças cardiovasculares, sendo o seu principal efeito metabólico a ação hipercolesterolêmica, elevando o colesterol total e a LDL, reduzindo a HDL e resultando em significativo aumento na relação da LDL/HDL.¹

A fritura tem contribuído para o aumento do consumo de óleos e gorduras vegetais, visto que é um processo culinário de grande aceitação em todas as idades e classes sociais.²

A fritura é um processo complexo, no qual o alimento é submerso em óleo quente que, ao agir como meio de transferência de calor, confere ao produto características agradáveis de cor, sabor, textura e palatabilidade. Além dessas alterações positivas, o processo também é responsável pela ocorrência de reações de degradação, que modificam as qualidades funcionais e nutricionais do alimento, podendo chegar a níveis em que o produto se torna impróprio ao consumo e sem a qualidade desejada.^{3,4}

Com o aquecimento do óleo no processo de fritura, uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação, sendo que mais de 400 compostos químicos diferentes têm sido identificados em óleos de fritura deteriorados.

Produtos de degradação não voláteis, que permanecem no óleo, promovem maior degradação do mesmo e são responsáveis pelas mudanças nas propriedades físicas e químicas do óleo. As altera-

ções físicas mais frequentemente observadas são aumento da viscosidade, alteração da cor e formação de espuma. Como resultado das alterações químicas ocorre o aumento dos ácidos graxos livres, compostos carbonílicos, produtos de alto peso molecular, diminuição das insaturações, entre outras.⁵

O grau de insaturação do óleo tem sido considerado há muito tempo como um dos fatores mais importantes, devido à distinta reatividade dos ácidos graxos insaturados. Segundo Paul e Mittal,⁶ os óleos vegetais apresentam alto índice de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados. Assim, são mais susceptíveis às alterações oxidativas. Em pouco tempo se tornam rançosos à temperatura ambiente e de qualidade inferior para operações de frituras com curtos períodos de reposição. Também tornam-se inadequados para uso em alimentos que necessitam de vida de prateleira mais longa.

De acordo com Lolos, Oreopoulou e Tzia,⁷ os óleos vegetais que possuem grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados estão mais sujeitos à oxidação que óleos que possuem maior quantidade de ácidos graxos saturados.

Existe uma ampla variedade de métodos analíticos que são utilizados para avaliação dos óleos e gorduras de fritura.⁸⁻¹⁰ Entretanto, a determinação dos compostos polares totais por cromatografia em coluna tem sido relatada por vários autores como um dos melhores métodos para determinação do estado de alteração do óleo de fritura.¹¹⁻¹⁴

Devido ao conhecimento de que o processo de fritura altera a natureza química do óleo aquecido, pesquisas têm sido feitas para que se determine se o consumo de alimentos fritos representa riscos à saúde.^{15,16} Há evidências que animais de laboratório, alimentados com óleos ou gorduras exaustivamente processadas em fritura, podem apresentar alterações metabólicas que resultam na perda de peso, supressão do crescimento, diminuição do tamanho do fígado e dos rins, má absorção de gordura, diminuição da taxa de dessaturação dos ácidos graxos linoléico e α -linolênico, além do aumento da taxa de colesterol no fígado e fertilidade reduzida.¹⁷

Entender as mudanças e as alterações que os óleos vegetais sofrem durante o aquecimento pode levar à otimização dos processos de fritura e, conseqüentemente, garantir um produto de melhor qualidade nutricional.

*e-mail: maracorsini@yahoo.com.br

O presente estudo teve como objetivo avaliar o perfil dos ácidos graxos e medir a alteração dos óleos de algodão, girassol e palma, produzida durante o processo de fritura descontínua de mandioca palito congelada.

PARTE EXPERIMENTAL

Processo de fritura

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

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 L.

Foram fritos 50 lotes de mandioca, com aproximadamente 250 g de mandioca palito congelada por lote, com temperatura controlada a 180 ± 5 °C, independentemente do tipo de óleo, por 5 h/dia, durante 5 dias consecutivos, totalizando 25 h de fritura para cada tipo de óleo.

Durante o processo de fritura descontínua foram empregados intervalos de 30 min, sendo 5 min 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 $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

As 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 h. Em seguida, as amostras foram armazenadas à temperatura de aproximadamente -20 °C, para evitar qualquer alteração até a realização das análises físico-químicas.

Determinações analíticas

Composição em ácidos graxos

Para análise do perfil de ácidos graxos, as amostras de óleo foram esterificadas pelo método descrito por Hartman e Lago.¹⁸ Para a análise de composição em ácidos graxos foi utilizado o método Ce 1F-96¹⁹ da AOCS. Para a realização da análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso Varian 3900, equipado com injetor *split*, razão 75:1, coluna capilar CP-Sil 88, com 100 m de comprimento x $0,25 \mu\text{m}$ de diâmetro interno, filme $0,20 \text{ m}$ de polietilenoglicol. Foi utilizado um detector de ionização de chama e *workstation* com software Star.

Foram obedecidas as seguintes condições de operação: a temperatura da coluna foi programada para 120 °C/5 min, elevando-se para 235 °C numa escala de 3 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 20 min. Foi utilizado hidrogênio como gás de arraste, numa vazão de 1 mL/min . O gás *make up* foi nitrogênio, a 30 mL/min . Foram utilizadas as temperaturas de 270 °C para o injetor e 310 °C para o detector.

A identificação dos picos foi realizada pela comparação do tempo de retenção dos ácidos graxos das amostras com o tempo de retenção dos padrões. Foram utilizados 36 padrões entre ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, adquiridos da Sigma Chemical Company/St Louis, EUA.

A quantificação foi realizada por normalização da área e os

resultados expressos em g/100 g, utilizando o fator de conversão de acordo com Holland *et al.*²⁰

Compostos polares totais

Para a determinação dos compostos polares totais foi aplicado o método cromatográfico, proposto por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher.²¹ 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.

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.

Para as análises da composição em ácidos graxos foram considerados os seguintes fatores: óleos (OAR, OGR e OPR) e tempos de fritura (0; 5; 10; 15; 20 e 25 h), sendo o experimento realizado em esquema fatorial 3×6 , com 3 tipos de óleos e 6 tempos de fritura, no delineamento inteiramente casualizado.²² Os resultados obtidos da determinação de compostos polares totais foram analisados 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 h), também no delineamento inteiramente casualizado.²² 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 2.0.²²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da alteração e a identificação dos compostos que são formados durante a fritura de alimentos são de grande importância e interesse, não só para pesquisadores, como também para consumidores, indústrias de alimentos e serviços de inspeção sanitária.²³

Composição em ácidos graxos

As médias dos resultados da composição percentual em ácidos graxos dos óleos vegetais utilizados durante o processo de fritura de mandioca palito congelada podem ser observadas nas Tabelas 1, 2 e 3. Verifica-se que os óleos iniciais utilizados no processo de fritura do presente estudo apresentam composição em ácidos graxos de acordo com o que estabelece a legislação brasileira para óleos vegetais refinados, conforme Resolução RDC 270/05 – ANVISA.²⁴

Observa-se, que os valores da composição em ácidos graxos, para os óleos iniciais encontrados no presente estudo, estão bem próximos aos apresentados por Gunstone,²⁵ que estabelece, para os óleos de algodão, girassol e palma, valores de 29, 11 e 48% de ácidos graxos saturados, 18, 20 e 40% de ácidos graxos monoinsaturados e 51, 69 e 10% de ácidos graxos poliinsaturados totais, respectivamente.

A legislação de alguns países, como Chile, França e Bélgica, tem restrição para o teor de ácido linolênico ($C_{18:3}$), ou seja, óleos vegetais com mais de 2% não são permitidos em frituras, pois mostram uma rápida formação de monômeros cíclicos, os quais são considerados compostos de risco do ponto de vista fisiológico.²⁶ Como observado nas Tabelas 1, 2 e 3, nenhum dos óleos estudados apresenta quantidades de ácido linolênico acima do estabelecido por esses países, sendo, portanto, seu uso indicado em frituras. Verifica-se,

Tabela 1. Resultados médios da composição em ácidos graxos do óleo de algodão refinado utilizado durante as frituras de mandioca palito congelada

Ácidos Graxos	Tempos de Fritura (h)					
	0	5	10	15	20	25
C _{14:0}	0,68 ± 0,01	0,71 ± 0,02	0,72 ± 0,01	0,72 ± 0,00	0,74 ± 0,04	0,76 ± 0,00
C _{16:0}	23,91 ± 0,07	24,39 ± 0,04	24,43 ± 0,10	24,38 ± 0,17	24,32 ± 0,24	24,64 ± 0,14
C _{16:1}	0,43 ± 0,00	0,44 ± 0,00	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,00	0,45 ± 0,01	0,47 ± 0,01
C _{17:0}	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,00
C _{18:0}	2,81 ± 0,05	2,88 ± 0,08	2,83 ± 0,05	2,77 ± 0,01	2,74 ± 0,11	2,74 ± 0,03
C _{18:1}	16,26 ± 0,05	16,27 ± 0,10	16,32 ± 0,06	16,40 ± 0,03	16,21 ± 0,20	16,23 ± 0,01
C _{18:2}	52,68 ± 0,04	52,08 ± 0,01	52,04 ± 0,06	52,07 ± 0,16	52,32 ± 0,18	51,96 ± 0,16
C _{20:0}	0,31 ± 0,01	0,30 ± 0,00	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,00	0,28 ± 0,01	0,28 ± 0,00
C _{20:1}	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,00
C _{18:3}	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,00	0,12 ± 0,00
C _{22:0}	0,15 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,14 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,00
C _{24:0}	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,00
AGS	28,04 ^a	28,60 ^a	28,59 ^a	28,48 ^a	28,39 ^a	28,73 ^a
AGM	16,78 ^a	16,80 ^a	16,86 ^a	16,93 ^a	16,75 ^a	16,80 ^a
AGP	52,80 ^a	52,20 ^b	52,16 ^b	52,19 ^b	52,45 ^{ab}	52,08 ^b
É3	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12
Trans	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NI	2,36	2,41	2,40	2,40	2,42	2,39

a, b ... (linha) - médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$); Valores expressos em porcentagem (%); C_{14:0}, ácido mirístico; C_{16:0}, ácido palmítico; C_{16:1}, ácido palmitoléico; C_{17:0}, ácido margárico; C_{18:0}, ácido esteárico; C_{18:1}, ácido oléico; C_{18:2}, ácido linoléico; C_{18:3}, ácido alfa linolênico; C_{20:0}, ácido araquídico; C_{20:1}, ácido eicosenóico; C_{22:0}, ácido beênico; C_{24:0}, ácido lignocérico; AGS - ácidos graxos saturados, AGM - ácidos graxos monoinsaturados, AGP - ácidos graxos poliinsaturados totais; Trans - isômeros totais, NI - não identificados.

Tabela 2. Resultados médios da composição em ácidos graxos do óleo de girassol refinado utilizado durante as frituras de mandioca palito congelada

Ácidos Graxos	Tempos de Fritura (h)					
	0	5	10	15	20	25
C _{14:0}	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00
C _{16:0}	6,14 ± 0,05	6,26 ± 0,08	6,39 ± 0,01	6,41 ± 0,00	6,46 ± 0,00	6,53 ± 0,01
C _{16:1}	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,00
C _{18:0}	3,69 ± 0,02	3,78 ± 0,04	3,89 ± 0,03	3,88 ± 0,02	3,89 ± 0,04	3,90 ± 0,04
C _{18:1}	26,99 ± 0,02	27,38 ± 0,12	27,39 ± 0,27	27,60 ± 0,09	27,64 ± 0,06	27,64 ± 0,08
C _{18:2}	60,48 ± 0,06	59,83 ± 0,28	59,60 ± 0,34	59,18 ± 0,16	59,12 ± 0,03	59,07 ± 0,18
C _{20:0}	0,23 ± 0,00	0,23 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,00	0,23 ± 0,01
C _{20:1}	0,17 ± 0,00	0,18 ± 0,00	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,00	0,18 ± 0,00	0,17 ± 0,01
C _{18:3}	0,19 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,00
C _{22:0}	0,66 ± 0,00	0,67 ± 0,01	0,64 ± 0,03	0,67 ± 0,03	0,67 ± 0,01	0,66 ± 0,02
C _{24:0}	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,00	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,00	0,23 ± 0,01
AGS	11,03 ^c	11,25 ^{bc}	11,43 ^{ab}	11,50 ^{ab}	11,57 ^{ab}	11,62 ^a
AGM	27,23 ^b	27,63 ^{ab}	27,65 ^{ab}	27,85 ^a	27,89 ^a	27,89 ^a
AGP	60,67 ^a	60,02 ^{ab}	59,79 ^b	59,37 ^b	59,31 ^b	59,25 ^b
É3	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18
Trans	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NI	1,08	1,09	1,14	1,27	1,21	1,22

a, b ... (linha) - médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$); Valores expressos em porcentagem (%); C_{14:0}, ácido mirístico; C_{16:0}, ácido palmítico; C_{16:1}, ácido palmitoléico; C_{18:0}, ácido esteárico; C_{18:1}, ácido oléico; C_{18:2}, ácido linoléico; C_{18:3}, ácido alfa linolênico; C_{20:0}, ácido araquídico; C_{20:1}, ácido eicosenóico; C_{22:0}, ácido beênico; C_{24:0}, ácido lignocérico; AGS - ácidos graxos saturados, AGM - ácidos graxos monoinsaturados, AGP - ácidos graxos poliinsaturados totais; Trans - isômeros totais, NI - não identificados.

ainda, que a porcentagem de ácido linoléico geralmente diminuiu ao longo dos tempos de fritura. Observa-se, entre as amostras de óleo inicial e óleo coletado após as 25 h de fritura, que a diminuição de ácido linoléico ocorreu em maior porcentagem para o óleo de palma (4,61%), seguida dos óleos de girassol (2,33%) e algodão (1,37%).

Damy,²⁷ avaliando o nível de alteração de óleos e gorduras, observou perda de 1,3% no teor de ácido linoléico da amostra final de óleo de soja refinado submetido à temperatura de 180 °C.

Segundo Lawson,²⁸ a diminuição dos ácidos graxos linoléico e linolênico pode representar perdas nutricionais, já que se tratam de

Tabela 3. Resultados médios da composição em ácidos graxos do óleo de palma refinado utilizado durante as frituras de mandioca palito congelada

Ácidos Graxos	Tempos de Fritura (h)					
	0	5	10	15	20	25
C _{12:0}	0,18 ± 0,01	0,19 ± 0,00	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,00	0,17 ± 0,00
C _{14:0}	0,71 ± 0,00	0,71 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,70 ± 0,02	0,70 ± 0,00	0,68 ± 0,01
C _{16:0}	41,86 ± 0,49	42,19 ± 0,06	42,67 ± 0,01	42,33 ± 0,09	42,57 ± 0,13	42,13 ± 0,04
C _{16:1}	0,14 ± 0,03	0,12 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01
C _{17:0}	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00
C _{18:0}	4,86 ± 0,06	4,86 ± 0,01	5,00 ± 0,01	4,94 ± 0,04	4,97 ± 0,06	5,01 ± 0,01
C _{18:1}	42,09 ± 0,42	41,84 ± 0,03	41,55 ± 0,01	41,90 ± 0,11	41,75 ± 0,12	42,10 ± 0,02
C _{18:2}	8,67 ± 0,12	8,58 ± 0,04	8,29 ± 0,00	8,34 ± 0,04	8,25 ± 0,06	8,27 ± 0,01
C _{20:0}	0,37 ± 0,00	0,36 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,38 ± 0,01
C _{20:1}	0,16 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,00	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,00
C _{18:3}	0,22 ± 0,00	0,21 ± 0,00	0,21 ± 0,00	0,21 ± 0,01	0,19 ± 0,00	0,21 ± 0,01
C _{22:0}	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00
C _{24:0}	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00	0,07 ± 0,00
AGS	48,21 ^a	48,54 ^a	49,13 ^a	48,74 ^a	49,02 ^a	48,59 ^a
AGM	42,39 ^a	42,12 ^a	41,82 ^a	42,18 ^a	42,01 ^a	42,37 ^a
AGP	8,89 ^a	8,79 ^a	8,50 ^b	8,55 ^b	8,44 ^b	8,48 ^b
É3	0,22	0,21	0,21	0,21	0,19	0,21
Trans	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
NI	0,55	0,54	0,54	0,54	0,53	0,53

a, b ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$); Valores expressos em porcentagem (%). C_{12:0}, ácido láurico; C_{14:0}, ácido mirístico; C_{16:0}, ácido palmítico; C_{16:1}, ácido palmitoléico; C_{17:0}, ácido margárico; C_{18:0}, ácido esteárico; C_{18:1}, ácido oléico; C_{18:2}, ácido linoléico; C_{18:3}, ácido alfa linolênico; C_{20:0}, ácido araquídico; C_{20:1}, ácido eicosenóico; C_{22:0}, ácido beênico; C_{24:0}, ácido lignocérico; AGS - ácidos graxos saturados, AGM - ácidos graxos monoinsaturados, AGP - ácidos graxos poliinsaturados totais, Trans - isômeros totais, NI - não identificados.

ácidos graxos essenciais.

Dobarganes e Perez-Camino²⁹ realizaram estudo sobre a composição em ácidos graxos dos óleos de soja, oliva e palma, submetidos a diferentes graus de termoxidação. Os resultados encontrados permitiram deduzir que as alterações nestes óleos ocorreram preferencialmente nos ácidos graxos mais insaturados e nos triacilgliceróis com mais elevada insaturação total.

Warner e Mounts³⁰ demonstraram que o aquecimento, tanto do óleo de soja como da gordura vegetal hidrogenada no processo de fritura, implicou na diminuição das concentrações dos ácidos graxos essenciais, ácido linoléico e linolênico, e um consequente aumento proporcional na concentração dos ácidos graxos saturados.

Damy,²⁷ medindo os níveis de alteração do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante processo de fritura, observou um pequeno aumento percentual dos ácidos graxos saturados. Outros autores também relataram o aumento do grau de saturação de óleos associado ao aumento do tempo de fritura.^{23,31}

Segundo Pantzaris,³² a diminuição do conteúdo de ácido linoléico e linolênico durante o processo de fritura é devido a sua destruição por oxidação, polimerização, entre outros e deveria, portanto, ser um importante teste de qualidade de óleos.

Sanibal e Mancini-Filho,³³ ao avaliarem as alterações dos ácidos graxos e a formação de isômeros trans durante o aquecimento de óleo de soja e gordura parcialmente hidrogenada de soja, em processo de fritura de batatas por 100 h com reposição lipídica, verificaram que, após 10 h de fritura, o óleo de soja formou 2,1% de isômeros mono trans e ao final das 50 h esse valor passou a 14,3% contra uma diminuição total de 45,58% de ácidos graxos poliinsaturados e um aumento de 52,62% de ácidos graxos saturados, decorrente da diminuição proporcional dos ácidos graxos poliinsaturados. De acordo com estes autores, a gordura de soja hidrogenada sofreu as mesmas modificações, entretanto, em me-

nores proporções.

Verifica-se, nas Tabelas 1, 2 e 3 que durante o processo de fritura não ocorreu o aumento da quantidade de ácidos graxos trans para nenhum dos óleos estudados, permanecendo com valores < 0,01% durante todo o período estudado, provavelmente devido à pequena degradação dos ácidos graxos poliinsaturados e à grande reposição total de óleo ao longo dos tempos de fritura.

Para avaliar o efeito dos fatores óleos e tempos de fritura sobre os teores de ácidos graxos foi realizada análise de variância. O teste F foi não significativo ($P > 0,05$) para a interação óleos x tempos de fritura sobre os ácidos graxos saturados. Na Tabela 4 estão apresentadas as médias da composição em ácidos graxos saturados para os fatores estudados. Na Tabela 5 pode-se observar o desdobramento das interações.

Lopes *et al.*,³⁴ avaliando o perfil dos ácidos graxos em amostras de óleo de soja utilizados em frituras, verificaram que o processo de fritura leva à diminuição na concentração dos ácidos graxos poliinsaturados e, por consequência, a um aumento proporcional dos ácidos graxos saturados.

Verificaram-se alterações significativas na composição em ácidos graxos, sendo um aumento da quantidade de ácidos graxos saturados para o óleo de girassol e uma diminuição da quantidade de ácidos graxos poliinsaturados para os óleos estudados, sendo essa diminuição observada em maior porcentagem para óleo de palma.

Compostos polares totais

O objetivo da determinação dos compostos polares é separar a amostra de óleo em duas frações, com base na diferença de polaridade de seus componentes, utilizando a cromatografia de adsorção. A fração apolar contém lipídios não degradados e na segunda fra-

Tabela 4. Médias da composição em ácidos graxos saturados para os fatores óleos e tempos de fritura

Fatores	Ácidos Graxos Saturados
Tipos de óleos	
de algodão	28,47 ^b
de girassol	11,40 ^c
de palma	48,70 ^a
Tempos de Fritura (h)	
0	29,09 ^b
5	29,46 ^a
10	29,72 ^a
15	29,57 ^a
20	29,66 ^a
25	29,65 ^a

a, b ... - para cada fator, médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P > 0,05$); Valores expressos em porcentagem (%).

Tabela 5. Médias da composição em ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados para cada combinação de óleos e tempos de fritura

Tempos de Fritura (h)	Tipos de Óleos		
	Algodão	Girassol	Palma
Ácidos Graxos Monoinsaturados			
0	16,78 ^{aC}	27,23 ^{bB}	42,39 ^{aA}
5	16,80 ^{aC}	27,63 ^{abB}	42,12 ^{abA}
10	16,86 ^{aC}	27,65 ^{abB}	41,82 ^{ba}
15	16,93 ^{aC}	27,85 ^{ab}	42,18 ^{abA}
20	16,75 ^{aC}	27,89 ^{ab}	42,01 ^{abA}
25	16,80 ^{aC}	27,89 ^{ab}	42,37 ^{aA}
Ácidos Graxos Poliinsaturados			
0	52,80 ^{ab}	60,67 ^{aA}	8,89 ^{aC}
5	52,20 ^{bb}	60,02 ^{ba}	8,79 ^{aC}
10	52,16 ^{bb}	59,79 ^{bcA}	8,50 ^{aC}
15	52,19 ^{bb}	59,37 ^{cdA}	8,55 ^{aC}
20	52,45 ^{abB}	59,31 ^{dA}	8,44 ^{aC}
25	52,08 ^{bb}	59,25 ^{dA}	8,48 ^{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 (%).

ção ou fração polar concentram-se os compostos de degradação ou compostos polares, cuja quantidade fornece uma idéia do nível global de alteração ou da alteração total produzida pelas diferentes variáveis envolvidas neste processo.²³

De acordo com os resultados obtidos para compostos polares totais, Tabela 6, observa-se primeiramente que os valores dos óleos iniciais, para os três óleos, encontram-se dentro dos limites estabelecidos para óleos refinados. Segundo Lumley,³⁵ 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.²⁶

Tabela 6. Médias de compostos polares totais para cada combinação de óleos e tempos de fritura

Tempos de Fritura (h)	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 ^{caB}	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 (%).

Verifica-se, considerando o limite de descarte acima estabelecido, 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.

Warner, Orr e Glynn,³⁶ 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 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 h, 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 (Tabela 6). Verifica-se, em relação aos tempos de fritura para cada óleo, que a porcentagem de compostos polares totais aumentou significativamente com o decorrer dos tempos de fritura para os óleos de algodão e girassol. Observa-se, para análise de compostos polares totais, que o óleo de palma refinado apresentou um comportamento instável, ao longo do período em estudo, com um aumento significativo destes compostos ao final do processo, quando comparados com a quantidade inicial.

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 e, por isso, é um óleo que apresenta uma maior estabilidade oxidativa.³⁷

Resultados semelhantes ao presente trabalho foram encontrados por Del Ré e Jorge,³⁸ ao estudar o comportamento de óleos vegetais poliinsaturados em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados, no qual se observou um aumento dos valores de compostos polares ao longo dos tempos de fritura, independentemente do tipo de óleo. Verificaram, 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 encon-

trados por Damy e Jorge,³⁹ 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.

Jorge, Soares, Lunard e Malacrida,⁴⁰ ao estudarem as alterações dos óleos de girassol, milho e soja em frituras, verificaram, também, um aumento dos valores de compostos polares totais ao longo dos tempos de fritura.

Pantzaris,³² 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 que o óleo de girassol e soja, mais poliinsaturados.

Alguns autores atribuem os baixos valores de compostos polares à constante reposição de óleo empregada nestes processos.^{12,15,27,41} 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, assim, manter constante a relação superfície/volume, o que também contribuiu para os baixos níveis de compostos polares totais.

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.

CONCLUSÃO

Durante o estudo do perfil de ácidos graxos em óleos de fritura, verificou-se um aumento da porcentagem de ácidos graxos saturados e diminuição dos ácidos graxos poliinsaturados, independentemente do tipo de óleo.

Em relação aos ácidos graxos *trans* observou-se que não ocorreu o aumento da quantidade para nenhum dos óleos estudados.

Apesar das diferenças da composição em ácidos graxos, os óleos de algodão, girassol e palma apresentaram baixos valores de compostos polares totais, não ultrapassando os limites recomendados por alguns países para descarte de óleos e/ou gorduras de fritura. Isto sugere que as condições estabelecidas no processo de fritura: tempo e temperatura de aquecimento, relação superfície/volume e reposição de óleo fresco são seguras, garantindo produtos de qualidade.

De acordo com os dados apresentados nota-se que os óleos utilizados no presente estudo são indicados para processos de fritura.

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, Jundiaí-SP, pelo fornecimento da mandioca palito congelada.

REFERÊNCIAS

- Corsini, M. S.; Jorge, N.; *Nutrição Brasil* **2006**, 5, 226.
- Mason, L.; Robert, P.; Izaurieta, M.; Romero, N.; Ortiz, J.; *Grasas y Aceites* **1999**, 50, 460.
- Márquez-Ruiz, G.; Pérez-Camino, M. C.; Dobarganes, M. C.; *Grasas y Aceites* **1990**, 41, 432.
- Potteau, B.; Lhuissier, M.; Leclerc, J.; Custot, F.; Mezonnet, B.; *Rev. Franç. Corps Gras*, **1978**, 25, 234.
- Steel, C. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2002.
- Paul, S.; Mittal, G. S.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1997**, 37, 635.
- Lolos, M.; Oreopoulou, V.; Tzia, C.; *J. Sci. Food Agric.* **1999**, 79, 1524.
- Sanibal, E. A. A.; Mancini-Filho, J.; *Food Ingred. South Am.* **2002**, 18, 64.
- Stevenson, S. G.; Vaisey-Genser, M.; Eskin, N. A. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1102.
- White, P. J.; *Alimentaria* **1991**, 9, 81.
- Cella, R. C. F.; Regitano-D'Arce, M. A. B.; Spoto, M. H. F.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2002**, 2, 111.
- Cuesta, C.; Sánchez-Muniz, F. J.; *Grasas y Aceites* **1998**, 49, 310.
- Jorge, N.; Lopes, M. R. V.; *Higiene Alimentar* **2005**, 19, 46.
- Pérez-Camino, M. C.; Márquez-Ruiz, G.; Salgado-Raposo, A.; Dobarganes, M. C.; *Grasas y Aceites* **1988**, 39, 39.
- Del Ré, P. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2003.
- Lopes, M. R. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2002.
- Eder, K.; *Lipid* **1999**, 34, 717.
- Hartman, L.; Lago, R. C. A.; *Laboratory and Practy* **1973**, 22, 475.
- Firestone, D.; *Official Methods and Recommended Practices of the American oil Chemists Society*, AOCS: Champaign, 1998.
- Holland, B.; Welch, A. A.; Unwin, I. D.; Buss, D. H.; Paul, A. A.; Southgate, D. A. T.; *The composition of foods*, Mc cance and Widdowson's: Cambridge, 1994.
- Dobarganes, M. C.; Velasco, J.; Dieffenbacher, A.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1563.
- Gomes, F. P.; *Curso de estatística experimental*, Nobel: Piracicaba, 2000.
- Pozo-Díez, R. M.; *Tese de Doutorado*, Universidad de Alcalá de Henares, Espanha, 1995.
- Brasil. Resolução nº 270, de 22/9/2005. *Diário Oficial da União*, 2005.
- Gunstone, F. D.; *Fatty acid and lipid chemistry*, Chapman & Hall: London, 1996.
- Firestone, D.; Stier, R. F.; Blumenthal, M. M.; *Food Technol.* **1991**, 45, 90.
- Damy, P. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2001.
- Lawson, H.; *Food oils and fat: technology, utilization and nutrition*, Chapman & Hall: New York, 1995.
- Dobarganes, M. C.; Pérez-Camino, M. C.; *Rev. Franç. Corps Gras.* **1988**, 35, 1352.
- Warner, K.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1993**, 70, 983.
- Al-kahtani, H. A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, 68, 857.
- Pantzaris, T. P.; *Grasas y Aceites* **1988**, 49, 319.
- Sanibal, E. A. A.; Mancini-Filho, J.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2004**, 24, 27.
- Lopes, M. R. V.; Aued-Pimentel, S.; Caruso, M. S. F.; Jorge, N.; Ruvieri, V.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **2004**, 63, 168.
- Lumley, I. D. Em *Frying of foods: principles, changes, new approaches Polar compounds in heated oils*; Varela, G.; Bender, A. E.; Morton, I. D., eds.; Ellis Horwood: Chichester 1988, p. 166.
- Warner, K.; Orr, P.; Glynn, M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, 74, 347.
- Corsini, M. S.; Jorge, N.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2006**, 26, 27.
- Del Ré, P. V.; Jorge, N.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2006**, 26, 56.
- Damy, P. C.; Jorge, N.; *Braz. J. Food Technol.* **2003**, 6, 251.
- Jorge, N.; Soares, B. B. P. S.; Lunard, V. M.; Malacrida, C. R.; *Quím. Nova* **2005**, 28, 947.
- Masson, L.; Robert, P.; Romero, N. Izaurieta, M.; Valenzuela, S.; Ortiz, J.; Dobarganes, M. C.; *Grasas y Aceites* **1997**, 48, 273.