

Área: Ciência de Alimentos

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS DE CANOLA E SOJA SUBMETIDOS AO PROCESSO DE FRITURA POR IMERSÃO

André Brambilla*, Maria Tereza Friedrich

Laboratório de Cromatografia, Centro de Pesquisa em Alimentação (CEPA), Universidade de Passo Fundo (UPF), Campus I, RS

**E-mail: andre.L.Brambilla@hotmail.com*

RESUMO – Os óleos vegetais comestíveis são largamente empregados nos processos de fritura devido a sua praticidade em seu processo de manuseio, preparo de alimentos e aceitação do público. Uma mesma porção de óleo vegetal submetida ao processo de fritura sofre alterações físicas, químicas e organolépticas e tais alterações aumentam gradativamente com sua reutilização. Deste modo, este trabalho teve por objetivo avaliar as mudanças físicas e químicas decorrentes do processo de fritura por imersão nos óleos vegetais comestíveis de canola e de soja, empregados em estabelecimentos comerciais e no processo de fritura caseiro, por meio dos dados obtidos pelo conjunto de índices analíticos: perfil de ácidos graxos por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, índice de saponificação e determinação da cor.

Palavras-chave: cromatografia a gás, fritura, óleos vegetais.

1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são importantes fisiologicamente para os seres humanos, pois são uma fonte rica e concentrada de calorias, sendo a fonte calórica mais concentrada na natureza (9 kcal g^{-1}), provém ácidos graxos essenciais e transportam muitos micronutrientes lipossolúveis, como as vitaminas A, E, K, betacaroteno, luteína, entre outros (MARANGONI, 2012). São compostos a partir da condensação entre triésteres de ácidos graxos e glicerol, chamados triacilgliceróis (TAG), em uma porcentagem de 96–98% (GUPTA, 2008).

Os óleos estão presentes no dia a dia da população pela sua praticidade no uso e no preparo de alimentos, assim como a capacidade de conferir mudanças nas propriedades organolépticas, tais como textura, lubricidade e sabor. O processo descontínuo de fritura por imersão, onde o óleo é aquecido e resfriado repetidas vezes, caracteriza-se por apresentar reações de oxidação, hidrólise e polimerização das moléculas de triacilglicerol constituintes dos óleos. Devido a essa gama de mudanças físicas e químicas, não há um único método capaz de avaliar com precisão a deterioração dos óleos. Entretanto, existem índices analíticos que em conjunto são interessantes para conhecer a evolução dos óleos submetidos aos processos de fritura em aplicações mais

exequíveis (COSTA NETO et al., 2000) (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013) (ALADEDUNYE; PRZYBYLSKI, 2008).

No Brasil, não há fiscalização para avaliar a qualidade dos óleos vegetais utilizados nos estabelecimentos comerciais de alimentação ou que defina um número máximo de vezes que se pode utilizar um mesmo volume de óleo vegetal submetido ao processo de fritura. Existe apenas o Informe Técnico (IT) nº 11, de 5 de outubro de 2004, disponibilizado pela Anvisa, que faz “recomendações de boas práticas de fritura”, sugerindo a temperatura de 180 °C como temperatura máxima a ser utilizada nos processos de fritura, não adicionar óleo novo ao óleo já utilizado, filtrar o óleo a cada término de uso, não fazer mais uso do óleo ao ser observada formação de espuma e fumaça durante a fritura, não realizar o descarte na rede pública de esgoto, entre outras sugestões (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2004).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

As amostras de óleo vegetal de canola e soja foram adquiridas de produtos comercializados em supermercados da cidade de Passo Fundo – Rio Grande do Sul, tendo o cuidado para que fossem de um mesmo lote. Foram preservadas em local refrigerado e ao abrigo da luz até serem submetidas às análises. Foram identificados os óleos como A (óleo de canola) e B (óleo de soja).

Fritura por imersão

Coletou-se uma alíquota de 20 mL do óleo A e do óleo B antes de serem realizados os procedimentos de fritura. Procedeu-se à fritura por imersão de batatas palito pré-fritas congeladas, adicionando-se 3 L do óleo A e 3 L do óleo B, de um mesmo lote, em panelas distintas, com capacidades para 10 L. Foram aquecidos os óleos até atingirem a temperatura de 180 ± 3 °C, sendo medida a temperatura com um termômetro infravermelho da marca Incoterm, modelo ST-500, e então adicionado aos óleos 200 g de batata. As batatas foram submetidas à fritura por 5 minutos, sendo cronometrado o tempo. Ao marcar 5 minutos de fritura, o aquecimento foi cessado e as batatas retiradas, sendo escoadas até não gotejar mais óleo, para reduzir a perda e manter a mesma proporção nos dois óleos. As panelas contendo os óleos foram deixados em descanso por cerca de 30 minutos, a fim de que atingissem equilíbrio térmico de 40 °C ou inferior, e procedeu-se à coleta de uma alíquota de 20 mL de cada óleo. Após realizada a coleta das alíquotas da primeira fritura, o procedimento foi repetido mais 5 vezes e foram coletadas mais 5 alíquotas de 20 mL de cada óleo. Os óleos foram acondicionados em bombonas, guardados em local arejado e ao abrigo da luz. Após 7 e 15 dias, foi realizada nova fritura em cada óleo, sendo novamente coletada uma alíquota de 20 mL.

Determinação da cor

A determinação da cor foi realizada utilizando um espectrômetro da marca HunterLab, modelo COLORQUEST II. Foram lidas as alíquotas dos óleos A e B em triplicata. A alíquota foi depositada na cubeta específica ao equipamento e então inserida para ser realizada a leitura.

Determinação do índice de saponificação

Foi determinado o índice de saponificação pelo método 328/IV do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTTZ, 2008). Como as amostras se encontravam completamente líquidas, não foi necessário o processo de fusão. Foi medida a massa das amostras, de tal modo que sua titulação correspondesse de 45 a 55% da titulação do branco (de 4 a 5 g). Adicionou-se 50 mL de solução alcoólica de KOH (hidróxido de potássio) 4% m/v em cada amostra. Foi preparado um branco e procedido ao processo analítico, simultaneamente com a primeira amostra. Conectou-se um condensador no balão de fundo chato em que cada amostra estava e foram deixadas em ebulição suave até a completa saponificação (aproximadamente uma hora). Após o resfriamento do frasco, a parte interna do condensador foi lavado com água. Foram desconectados os condensadores, removidos os balões e deixados em repouso.

Ao atingirem temperatura ambiente, foi adicionado 1 mL do indicador fenoftaleína (solução 1%) e prosseguido à titulação com uma solução de HCl (ácido clorídrico) 0,5 mol L⁻¹ até o desaparecimento da cor rósea. Para realização do cálculo do índice de saponificação, foi utilizada a equação a seguir:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B-A) \times f \times 28,05}{P}$$

A= volume gasto de HCl 0,5 mol L⁻¹ em mL na titulação da amostra

B= volume gasto de HCl 0,5 mol L⁻¹ em mL na titulação do branco

f= fator de correção da solução de HCl

P= massa da amostra em grama

Determinação do perfil de ácidos graxos por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas

A determinação dos ácidos graxos se deu através da transesterificação dos ácidos carboxílicos a ésteres metílicos, sendo utilizado o procedimento PTCRO-03 do Laboratório de Cromatografia do CEPA da UPF, por possuírem volatilidade e estabilidade térmica adequadas para serem determinados por esta técnica (SOLOMONS, 1996).

A injeção das alíquotas esterificadas foi efetuada no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo GCQT8030. A separação cromatográfica ocorreu utilizando-se uma coluna RTXWAX 25 m x 0,25 mm x 0,25 µm, com a programação de temperatura: 60 °C (2 min.), 10 °C/min. até 200 °C (0 min.), 5 °C/min. até 240 °C (5 min.). Utilizando uma razão de split de 1:50. O gás de arraste utilizado foi o gás hélio ultrapuro, com vazão de 1,0 mL/min., temperatura do injetor, fonte ionização e da interface de 250 °C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mediante os resultados obtidos através das análises para determinação da cor, verificou-se diferença significativa na cor nas alíquotas dos óleos de canola e soja, como apresentado na Tabela 1. Com aquecimento, pode ocorrer formação de compostos de polimerização, resultando na incorporação de pigmentos que alteram a cor do óleo. Outro fator pode ter sido a não realização de filtração dos óleos entre os processos de fritura, podendo acarretar em interferências durante a leitura no equipamento (LOPES; JORGE, 2004).

Tabela 1. Resultados da análise de determinação da cor para os óleos de canola (A) e soja (B)

	Óleo A	Óleo B
Alíquota 0	21,68 a	16,79 a
Alíquota 1	23,79 b	24,35 b
Alíquota 2	24,65 c	25,24 c
Alíquota 3	25,94 d	25,62 d
Alíquota 4	28,25 e	26,11 e
Alíquota 5	29,29 f	26,43 f
Alíquota 6	31,13 g	28,40 g
Alíquota 7	31,72 h	28,68 h
Alíquota 8	32,14 i	28,98 i

As médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, com confiança de 95%

O índice de saponificação caracteriza-se como sendo a massa em miligramas de hidróxido de potássio que neutraliza os ácidos graxos livres obtidos por hidrólise de 1 g do óleo ou da gordura, sendo inversamente proporcional às massas moleculares relativas dos ácidos graxos obtidos de ésteres (VOGUEL, 2002). Pelos dados obtidos na análise da determinação do índice de saponificação, conforme apresentado na Tabela 2, não houve variação significativa entre as alíquotas não submetidas à fritura e as demais alíquotas, indicando que a massa de ácidos graxos saponificáveis não sofreu variação.

Tabela 2. Resultados da análise de determinação do índice de saponificação para os óleos de canola (A) e soja (B)

	Óleo A	Óleo B
Alíquota 0	177,91 a	180,39 a
Alíquota 4	194,88 a	167,72 a
Alíquota 8	187,40 a	172,94 a

As médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, com confiança de 95%

Segundo os dados obtidos por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, para o óleo A, Tabela 3, houve aumento nas insaturações, gerando aumento da quantidade de ácido oleico (C18:1, pico 3), onde as alíquotas 7 e 8, referentes às frituras após 7 e 14 dias de descanso, apresentaram variação significativa. Tal variação das moléculas de triacilglicerol constituintes dos ácidos graxos pode ser em função da reação de auto-oxidação, onde se formam radicais livres e propagação da oxidação, e hidrólise, devido à água presente nas batatas pré-fritas em contato com alta temperatura (ARAÚJO, 2004). Nos dados referentes à amostra B, Tabela 4, não

houve mudança significativa dos ácidos graxos constituintes, nos processos de fritura 1 a 7, se comparados com o óleo não submetido à fritura (alíquota 0) e entre si.

Tabela 3. Resultados da análise de determinação de ácidos graxos para o óleo de canola (A)

	Pico 1 (C16:0)	Pico 2 (C18:0)	Pico 3 (C18:1)	Pico 4 (C18:2)	Pico 5 (C18:3)
Alíquota 0	7,30 a	3,69 a	60,64 a	20,29 a	8,09 a
Alíquota 1	5,59 a	2,98 a	63,21 ab	20,05 a	8,16 a
Alíquota 2	6,07 a	3,14 a	62,66 ab	20,11 a	8,02 a
Alíquota 3	6,05 a	3,21 a	62,44 ab	20,17 a	8,13 a
Alíquota 4	6,33 a	3,31 a	62,06 ab	20,61 a	7,70 a
Alíquota 5	5,92 a	3,13 a	63,11 ab	19,88 a	7,96 a
Alíquota 6	6,39 a	3,23 a	61,95 ab	20,47 a	7,95 a
Alíquota 7	5,24 a	2,86 a	63,36 b	20,47 a	8,05 a
Alíquota 8	5,49 a	2,93 a	63,50 b	20,18 a	7,90 a

As médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, com confiança de 95%

Tabela 4. Resultados da análise de determinação de ácidos graxos para o óleo de soja (B)

	Pico 1	Pico 2 (C18:0)	Pico 3 (C18:1)	Pico 4 (C18:2)	Pico 5 (C18:3)
Alíquota 0	11,56 a	4,45 a	28,42 a	49,99 a	5,58 a
Alíquota 1	11,45 a	4,51 a	28,49 a	50,27 a	5,28 a
Alíquota 2	11,52 a	4,36 a	28,14 a	50,78 a	5,20 a
Alíquota 3	11,71 a	4,52 a	28,04 a	50,39 a	5,34 a
Alíquota 4	11,78 a	4,54 a	28,20 a	50,18 a	5,30 a
Alíquota 5	11,60 a	4,59 a	28,29 a	50,17 a	5,35 a
Alíquota 6	11,64 a	4,48 a	28,54 a	49,95 a	5,40 a
Alíquota 7	11,44 a	4,42 a	28,62 a	49,88 a	5,63 a
Alíquota 8	11,39 a	4,40 a	28,62 a	50,07 a	5,53 a

As médias seguidas das mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, com confiança de 95%

4 CONCLUSÃO

Nas condições estudadas, à temperatura de 180 °C, temperatura máxima descrita pela Anvisa no IT nº11, a única variação significativa foi na cor dos óleos. Com base nos dados obtidos por cromatografia a gás e índice de saponificação, pôde-se verificar que não houve variação significativa no óleo de soja e sua integridade se

manteve. Sendo que o óleo de canola apresentou variação significativa nas frituras realizadas após 7 e 14 dias (alíquotas 7 e 8), se mantendo íntegro até a quinta reutilização sem período de descanso. Pode-se inferir que apenas a mudança na cor do óleo utilizado não define sua qualidade, mas que um conjunto de índices analíticos consegue precisar melhor suas condições de estabilidade.

5 REFERÊNCIAS

- AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Constituição (2004). **Informe Técnico nº 11, de 05 de outubro de 2004**. Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras. São Paulo, SP. Disponível em: <<https://goo.gl/bWbu4p>>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- ALADEDUNYE, Felix A.; PRZYBYLSKI, Roman. Degradation and Nutritional Quality Changes of Oil During Frying. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 86, n. 2, p.149-156, 10 dez. 2008. Springer Nature. Disponível em <<https://doi.org/10.1007/s11746-008-1328-5>>. Acesso em: 21 mar. 2018.
- ARAÚJO, Júlio M. A.. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. 3. ed. Viçosa: Editora UFV, 2004. 478 p.
- COSTA NETO, Pedro R. et al. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**, Paraná, v. 23, n. 4, p.531-537, jan. 2000. Disponível em: <[http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No4_531_v23_n4_\(16\).pdf](http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No4_531_v23_n4_(16).pdf)>. Acesso em: 21 mar. 2018.
- FREIRE, Poliana Cristina Mendonça; MANCINI-FILHO, Jorge; FERREIRA, Tânia Aparecida Pinto de Castro. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, [s.l.], v. 26, n. 3, p.353-358, jun. 2013. Disponível em: <<https://goo.gl/k2Qu6o>>. Acesso em: 18 mar. 2018.
- GUPTA, Monoj. **Practical Guide to Vegetable Oil Processing**. Flórida: Urbana III, 2008. Disponível em: <<https://goo.gl/x0juOV>>. Acesso em: 18 mar. 2018.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, 4ª ed. (1ª ed. Digital), 2008. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2018.
- LOPES, Maria do Rosário Viçeta; JORGE, Neuza. Testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura. **Revista do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo**, v. 1, n. 63, p.73-79, jun. 2004. Disponível em: <<https://goo.gl/UHaXLN>>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- MARANGONI, Alejandro G. (Ed.). **Structure-function Analysis of Edible Fats**. Canadá: Aocs Press, 2012. 323 p. Disponível em: <<https://goo.gl/azm6Ur>>. Acesso em: 02 mar. 2016.
- SOLOMONS, T. W. G. **Organic chemistry**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- VOGEL, Arthur Israel. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2002.