

Alterações químicas e oxidativas dos óleos ultra processados por frituras de batatas do comércio central ambulante

Chemical and oxidative changes of ultra-processed oils by potato fries in the central ambulant commerce

Cambios químicos y oxidativos de aceites ultraprocesados por papas fritas de la venta ambulante central

Recebido: 16/06/2020 | Revisado: 28/06/2020 | Aceito: 01/07/2020 | Publicado: 13/07/2020

Gislayne Bianca Tavares De Morais

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9339-9799>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Brasil

E-mail: gisstavares@hotmail.com

Vanessa Ribeiro da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6922-5342>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Brasil

E-mail: vanessars16@hotmail.com

Edilene Ferreira da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7073-7962>

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

E-mail: silvaedilene16@hotmail.com

Victória Maura Silva Bermúdez

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8105-8735>

Universidade Federal do Ceará, Brasil

E-mail: vmsbermudez@gmail.com

Vera Lúcia Viana do Nascimento

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0071-3863>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Brasil

E-mail: veravnascimento@gmail.com

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar as características oxidativas dos óleos de frituras de batatas inglesa obtida do comércio ambulante de Teresina, Piauí. Visando determinar os parâmetros oleoquímicos de Índice de Acidez, Índice de Ácidos Graxos Livres, Índice Peróxido; Índice

de Iodo e teste ácido 2-tiobarbitúrico. Foram coletados cinco lotes de frituras de batatas em diferentes locais. Analisou-se, 96 amostras de óleos de coco e de soja de cinco estabelecimentos comerciais de Teresina, Piauí, sendo 66 destinadas para as análises oleoquímicas e 12 para o teste ácido 2-tiobarbitúrico. As análises de parâmetros oleoquímicos foram realizadas segundo a *American Oil Chemists' Society*, enquanto que as análises oxidativas, pelo mesmo método, no Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Piauí, *Campus Teresina-Central*. Como resultado, a análise de índice de acidez mostrou valores em conformidade com a legislação internacional para óleos de frituras. Os percentuais de ácidos graxos livres e de índice de peróxido se apresentaram dentro os limites estabelecidos para óleo de frituras em relação à legislação. Os resultados do índice de iodo mostraram maior insaturação nas cadeias lipídicas nos lotes dois e três. O teste do ácido 2-tiobarbitúrico mostrou alterações oxidativas nos lotes quatro e cinco. Conclui-se que em todas as amostras de óleos foi evidenciado processos oxidativos, destacando-se o óleo de coco, que apresentou melhor estabilidade à oxidação em relação ao de soja.

Palavras-chave: Ácidos graxos; Batata; Óleo de frituras; Ácido 2-tiobarbitúrico; Peróxido.

Abstract

The objective of this work is to evaluate the oxidative characteristics of the oils of fries of potatoes obtained from the street commerce of Teresina, Piauí, Brazil. Aiming to determine the oleochemical parameters of Acidity Index, Free Fatty Acid Index, Peroxide Index; Iodine index and 2-thiobarbituric acid test. Five batches of potato fries were collected at different locations. 96 samples of coconut and soy oils were analyzed from five commercial establishments in Teresina, Piauí, 66 of which were destined for oleochemical analysis and 12 for the 2-thiobarbituric acid test. The analyzes of oleochemical parameters were carried out according to the American Oil Chemists' Society, while the oxidative analyzes, by the same method, at the Federal Institute of Education, Sciences and Technology of Piauí, Campus Teresina-Central. As a result, the acidity index analysis showed values in accordance with international legislation for fried oils. The percentages of free fatty acids and peroxide index were within the limits established for fried oil in relation to the legislation. The results of the iodine index showed greater unsaturation in the lipid chains in lots two and three. The 2-thiobarbituric acid test showed oxidative changes in batches four and five. It was concluded that oxidative processes were evidenced in all oil samples, especially coconut oil, which showed better oxidation stability in relation to soybean.

Keywords: Fatty acids; Potato; Fried oil; 2-thiobarbituric acid; Peroxide.

Resumen

El objetivo de este trabajo es evaluar las características oxidativas de las papas fritas de papas obtenidas del comercio callejero en Teresina, Piauí. Para determinar los parámetros oleoquímicos del índice de acidez, índice de ácido graso libre, índice de peróxido; Índice de yodo y prueba de ácido 2-tiobarbitúrico. Se recolectaron cinco lotes de papas fritas en diferentes lugares. Se analizaron 96 muestras de aceites de coco y soja de cinco establecimientos comerciales en Teresina, Piauí, 66 de los cuales fueron destinados para análisis oleoquímicos y 12 para la prueba de ácido 2-tiobarbitúrico. Los análisis de los parámetros oleoquímicos se llevaron a cabo de acuerdo con la American Oil Chemists Society, mientras que los análisis oxidativos, por el mismo método, en el Instituto Federal de Educación, Ciencias y Tecnología de Piauí, Campus Teresina-Central. Como resultado, el análisis del índice de acidez mostró valores de acuerdo con la legislación internacional para aceites fritos. Los porcentajes de ácidos grasos libres y el índice de peróxido estaban dentro de los límites establecidos para el aceite frito en relación con la legislación. Los resultados del índice de yodo mostraron una mayor insaturación en las cadenas de lípidos en los lotes dos y tres. La prueba de ácido 2-tiobarbitúrico mostró cambios oxidativos en los lotes cuatro y cinco. Se concluyó que se evidenciaron procesos oxidativos en todas las muestras de aceite, especialmente el aceite de coco, que mostró una mejor estabilidad a la oxidación en relación con la soja.

Palabras clave: Ácidos grasos; Patata; Aceite frito; Ácido 2-tiobarbitúrico; Peróxido.

1. Introdução

O Brasil é um grande produtor de tubérculos tanto, *in natura*, quanto de forma processada, dentre esses encontra-se a batata (*Solanum tuberosum* L.) comercializada, principalmente, nas formas processadas (pré-frita congelada, chips e batata palha) e fresca. A expansão do consumo desse alimento supre a necessidade de produtos de preparo mais rápido com a utilização de óleos no processo de fritura (Guillén & Uriarte, 2012).

O procedimento de utilização de óleos e gorduras para o preparo dos alimentos por meio de fritura é uma das técnicas mais antigas e populares de preparações alimentícias (Aladedunye, Przybylski, & Matthaus, 2017). Fritar é um processo de imersão de alimentos, em óleo quente, com um contato entre o óleo, o ar e os alimentos. A transferência simultânea de calor e massa de óleo, alimentos e ar, durante a fritura produz a qualidade desejável e única

de alimentos fritos como, por exemplo, a presença de sabor desejável, cor e textura crocante (Mudawi, Elhassan & Sulieman, 2014).

Existem dois tipos de fritura por imersão do alimento: a contínua, utilizada no mercado industrial de snack extrusados, massas fritas e batata frita; e a descontínua utilizada pelo mercado institucional abrangendo redes *fast food*, restaurantes, lanchonetes e cantinas escolares (Freire, Mancini-Filho & Ferreira, 2013).

Mesmo apresentando vantagens, o processo de fritura provoca diversas reações complexas que formam substâncias capazes de modificar a qualidade desses produtos (Hosseini et al., 2016). Óleo e gorduras são importantes constituintes de compostos lipídicos contendo moléculas de triacilglicerol, que são lipídios comumente presentes em diversos alimentos. Esses componentes possuem facilidade de alteração química nas etapas de processamento, armazenamento, podendo produzir substâncias que podem alterar o *flavor* dos alimentos comercializados, gerando muitas alterações (Nayak, 2015; Lehninger & Nielson, 2014). Assim, a grande presença das insaturações nas cadeias de ácidos graxos tornam as moléculas lipídicas mais susceptíveis às reações oxidativas (Tolentino et al., 2014).

A oxidação lipídica é proveniente de sucessivas reações radiculares que ocorrem nas insaturações dos ésteres das cadeias graxas, em contato com o oxigênio atmosférico. Pode ser acelerada pela presença de íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante e outros agentes oxidantes, de modo a formar peróxidos e, conseqüentemente, outros produtos oxidativos (Wu et al., 2019).

Os lipídios podem ser oxidados por diferentes caminhos, rancidez hidrolítica, rancidez enzimática e autooxidação (Martins, Broilo & Zani, 2014). Este último processo de rancidez oxidativa é devido ao seu maior grau de insaturação, caracterizado pelo alto teor de ácido linoléico (C18:2) e pelo teor relativamente elevado de ácidos linolênicos (C18:3) (Chiou & Kalogeropoulos, 2017).

O consumo dos produtos submetidos aos processos de frituras tem aumentado nos últimos anos (USDA, 2016). Apesar do aumento, existe uma mudança no perfil nutricional brasileiro, que é proporcional ao aumento das doenças e agravos não-transmissíveis, em virtude da alimentação inadequada, por isso faz-se necessário atentar à disponibilidade de óleos e gorduras ultraprocessadas aplicados à alimentos prontos para alimentar a população brasileira e os prejuízos para saúde (Ghobadi et al., 2018).

Em termos de legislação sobre óleo de fritura, o Brasil possui a resolução Diretiva Colegiada (RDC) nº 216 de 2004 (Brasil, 2004a), que dispõe sobre Regulamento Técnico de Boas Práticas para Serviços de Alimentação, e o informe técnico nº 11 de 2004 (Brasil,

2004b) que controla a qualidade desses óleos. Porém, os estabelecimentos comerciais não possuem monitoramento rígido quanto aos descartes em um determinado período de tempo em que a degradação do óleo já afete a saúde de quem vá consumir.

Logo, o estudo dos compostos químicos liberados pelo procedimento de fritura é importante para que ocorra o controle das alterações oxidativas que assegure as qualidades dos alimentos fritos (Pietro et al., 2016). Assim, atentar sobre a qualidade dos óleos utilizados com processo térmicos é essencial, pois um produto que apresente rancificação tem um grande impacto econômico na indústria de alimentos, porque leva a sabores indesejáveis e odores. Esses aspectos podem diminuir a qualidade nutricional dos alimentos destinados aos consumidores produzir produtos tóxicos (Park & Kim, 2016).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as características químicas e oxidativas dos óleos de frituras de batatas adquiridas no comércio ambulante de Teresina-Piauí, para efeito de informações de degradações ou instabilidades e da qualidade lipídica desses alimentos. Além disso, serão determinados os seguintes índices oleoquímicos químicos: Índice de acidez (IA), % Ácidos Graxos Livres (% AGL), Índice peróxido (IP) e índice de iodo (II); aplicar o teste com ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) nas amostras de óleo de frituras de batatas para a avaliação sua qualidade, comparando todos os parâmetros de avaliação oleoquímicas e oxidativas e com a legislação própria para óleos vegetais, e com os resultados relacionados às características do óleos de soja e de coco utilizados nos processos de frituras em relação aos demais estudos sobre óleos de frituras de alimentos ultraprocessados e outras pesquisas relacionadas ao tema.

2. Metodologia

A pesquisa é de caráter experimental com dados numéricos (Pereira et al., 2018) para realização de análises matemáticas (estatística, porcentagens, equações e índices). As amostras foram coletadas no comércio central da cidade de Teresina/PI e analisadas no laboratório de Bromatologia do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Piauí, *Campus Teresina Central*.

Obtenção dos óleos de fritura de batata inglesa

Foram coletados cinco lotes de óleos vegetais de frituras de batata (*Solanum tuberosum* L.), onde os manipuladores de alimentos utilizavam esse óleo de soja (*Glycine*

max) e o óleo de amêndoas de coco babaçu (*Orbignya speciosa*), ambos refinados, sendo adquiridos do comércio ambulante central de Teresina, Piauí, nas proximidades das instituições públicas de ensino, visitados para a coleta, dos quais foram retirados um total de cinco lotes de óleo de frituras, um lote coletado por vez para análise. Para coleta, foram utilizados luvas descartáveis, concha e funil (previamente higienizados), acondicionados em recipientes âmbar com tampas-lacres e isolados para evitar a presença de interferentes (luz, umidade e oxigênio) que comprometem as características dos óleos das frituras.

Por conseguinte, as amostras de óleos de frituras foram transportadas em caixas isotérmicas, até o laboratório de Bromatologia, armazenados em uma temperatura de $\pm 5^\circ$ C. Posteriormente, foram realizadas as devidas análises dos parâmetros oleoquímicos e oxidativos em triplicata. Os cinco lotes de amostras analisadas estão representados na Figura 1.

Figura 1 - Amostras analisadas de óleo de coco (coloração clara) e de soja (coloração escura) de frituras de batata



Fonte: Autores.

A Figura 1 apresenta as amostras de óleo de fritura de coco 1, 2 e 3 com coloração mais clara, indicando que as interações químicas de rupturas das duplas ligações e liberação dos ácidos graxos ocorreram com menor intensidade, os quais podemos contatar com as análises de acidez e peróxidos. Além disso, as amostras de óleos de coco, que possuem ligações saturadas ou ligações covalentes simples não são hidrolisadas, quando ocorre elevado tratamento térmico no óleo. Já as amostras de óleos de soja 3 e 4 podemos observar uma cor mais escura, onde podem ser verificadas possíveis degradações hidrolíticas com a maior formação de ácidos graxos livres de menor peso molecular, conforme foi observado com o Teste 2-Tiobarbitúrico. Este evento pode ter uma relação da influência de aplicação de óleo

superaquecido, assim como uma provável reutilização do mesmo, para fins de frituras de batatas.

Delimitação Experimental

Foi realizado com delineamento inteiramente casualizado, no qual as amostras foram analisadas em triplicatas. Foram utilizadas 78 amostras de frituras de óleo de batatas, sendo 5 (cinco) tratamentos, 66 amostras para análises óleoquímicas, e mais 12 amostras para as análises de avaliação oxidativa de TBARs, totalizando 78 amostras.

Análises dos parâmetros óleoquímicos dos óleos de frituras

Os óleos foram caracterizados por meio das análises dos parâmetros óleoquímicos e oxidativo, conforme o *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society* (AOCS, 2004). Assim, foram verificados os Índices de Acidez, % Ácidos Graxos Livres, Índice de Peróxido, índice de Iodo e o Teste com o Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA), conforme é demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros óleoquímicos a serem analisados no óleo de fritura de batatas.

PARÂMETROS	UNIDADE	MÉTODO
Índice de Acidez	mgNaOH/g	A.O.C.S cd 1c – 85
% Ácidos Graxos livres	mg of oleic acid/100 mg	A.O.C.S Ca 5a-406
Índice de Peróxido	meq O ₂ /kg	A.O.C.S. Cd 8-53
Ácido 2-tiobarbitúrico (TBA)	mg MDA/Kg	Handbook of Food Analytical Chemistry (2005) /AOAC
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	AOCS 1b-87

Fonte: Autores (2020).

A determinação da acidez fornece um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. O índice de acidez pode ser expresso em índice de acidez por cento ou em g do componente ácido principal. Esse índice é definido como mgNaOH/g (AOCS cd 1c – 85), sendo necessário para

neutralizar um grama da amostra. Este método é aplicável para óleos brutos e refinados, vegetais e animais, gorduras animais (AOCS, 2004).

A presença de ácidos graxos livres é dada pela porcentagem (em peso) de ácidos graxos livres, em relação a um ácido graxo específico, geralmente o ácido oléico (PM = 282 g) /100 mg (AOCS Ca 5a-406) ou outro ácido graxo predominante na amostra (AOCS, 2004). Neste trabalho, o ácido graxo utilizado foi o ácido oléico para o óleo de soja e láurico para óleo de coco.

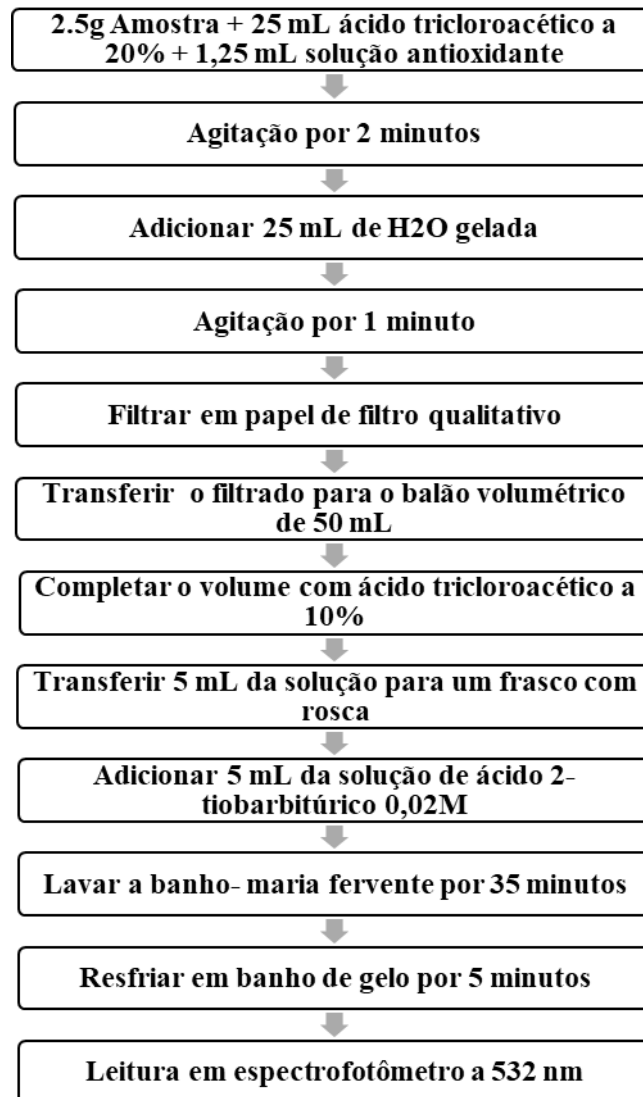
O índice de peróxido é um método clássico e sensível na determinação de hidroperóxidos, produtos primários da oxidação. A presença destes compostos é um indício de que a deterioração do sabor e odor está próxima de acontecer. O índice de peróxido é expresso em meq O₂.kg⁻¹ (AOCS Cd 8-53). É nesta fase onde a indústria pode adicionar os antioxidantes artificiais nos alimentos para diminuir a exposição das substâncias de degradação lipídica.

Índice de Iodo é determinado pelo método de Wijs, e mede a insaturação química de uma gordura. Os resultados são dados como o número de gramas de iodo absorvido por 100 g de amostra de gordura. Pode ser usado para estimar a relação de saturação e insaturação (S.I.) das moléculas lipídicas. As gorduras insaturadas têm índice de insaturação (II) maior do que as gorduras saturadas. É expresso em g I₂/100g, método (AOCS 1b-87). Esse índice com outros métodos auxilia na avaliação da qualidade da matéria prima, agregando maior valor a esta de forma mais econômica.

O outro método para avaliação da oxidação lipídica é o teste de ácido 2-Tiobarbitúrico (TBARS), que quantifica a presença de malonaldeído (MDA) e produz a decomposição dos hidroperóxidos de ácidos graxos poli-insaturados durante a degradação dos ácidos graxos. O valor de TBARS obtido por meio do teste ocorre através de substâncias reativas com o ácido 2-tiobarbitúrico. O 2-Tiobarbitúrico foi utilizado em óleos de frituras com adições de 0,1 e 0,5% de concentração para 100 g de óleo.

Foi utilizado o método descrito no *Handbook of Food Analytical Chemistry* (Wrolstad et al., 2005), que envolve 2,5 g em ácido tricloroacético a 10% (p/v), filtração com papel de filtro qualitativo, reação com ácido tiobarbitúrico e leitura em espectrofotômetro a 532 nm, conforme Figura 2.

Figura 2 - Método de determinação das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS).



Fonte: Analytical Chemistry (2005).

O cálculo utilizado para determinação da quantidade de TBARS na amostra, foi expresso na equação 1 a seguir, para obter a curva padrão.

$$\text{TBARS} = \frac{[(1/\text{ICP}) \times \text{Mol MA} \times \text{FD} \times 106 \times (100/\text{recuperação } \%)] \times A_{532}}{M}$$

Equação (1)

No qual:

ICP= Inclinação da Curva Padrão;

Mol MA (Malonaldeído) = 72,03 g/mol

106= fator conversão para mg de MA/kg de amostra

FD= Fator de Diluição

A532 = Valor obtido da leitura da absorbância em espectrofotômetro a 532 nm; e
m =Massa da amostra em gramas.

Foi realizado o ensaio de recuperação para promover a validação do método analítico utilizado, que consistiu na adição das porções de 2,5 g de amostra três alíquotas conhecidas (0,75 mL, 1,50 mL e 2,25 mL) do padrão utilizado (TMP), refazendo todo o método de determinação de TBARs descrito anteriormente, e finalizado com a leitura em espectrofotômetro (Benfer Spectrum 21) a 532 nm.

O cálculo utilizado para determinação da recuperação do método está representado a seguir na Equação 2 , que apresentou a curva padrão utilizada para a obtenção dos resultados:

$$\text{Rec\%} = \frac{[\text{Absorbância da amostra + TMP}] - [\text{Absorbância amostra}] \times 100}{[\text{Absorbância TMP}]}$$

Equação (2)

Os resultados das análises foram comparados com a RDC n°. 270 de 22 de setembro de 2005 (Brasil, 2005), *Codex Alimentarius*, dados da AOCS, segundo Firestone (2013) e dados da literatura que tratam sobre a utilização de óleos em Frituras.

Análise estatística

A avaliação estatística foi realizada por meio de média \pm desvio padrão (SD) e por análise de variância (ANOVA) e a comparação pelo Teste de Tukey. A significância estatística foi estabelecida em 5%. Os programas utilizados para realizar essa etapa foi o Microsoft Excel e Minitab 17 Statistical Software.

3. Resultados e Discussão

Caracterização dos parâmetros oleoquímicos

Os resultados referentes aos parâmetros oleoquímicos analisados foram baseados nos seguintes índices: Índice de acidez (IA), percentual de ácido graxo livres (%AGL), índice de peróxido (IP) e índice de iodo (II), que foram apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das análises parâmetros oleoquímicos de óleo de fritura de batata.

Lotes	Índice de Acidez (mgNaOH/g)	Ácidos Graxos Livres (%AGL)	Índice de Peróxido (mEq/kg)	Índice de Iodo (g I2/100 g)
1*	0,703±0,152a	0,251±0,054c	2,651±1,153e	33,017±3,005h
2*	0,790±0,001a	0,282±0c	5,965±0,012f	182,037±1,631i
3*	0,615±0,153a	0,219±0,055c	2,651±1,147e	183,221±1,015i
4*	1,203±0,147b	0,558±0,075d	11,295±2,302g	128,908±0,994j
5*	1,112±0,148b	0,558±0,074d	7,306±1,154f	129,528±0,635j

* Os valores expressos correspondem à média ± desvio padrão, seguidas pelas letras minúsculas diferem na coluna ($p > 0.05$) pelo Teste Tukey.

* Os lotes 1, 2 e 3 foram obtidos de óleos de coco, enquanto os lotes 4 e 5 foi utilizado o óleo de soja. Fonte: Autores (2020).

Nesta o índice de acidez das amostras apresentou valor médio que não difere significativamente ($p > 0,05$) entre si, devido à natureza dos óleos analisados, a exemplo dos lotes 1, 2 e 3 referentes aos óleos de coco comercial e aos lotes 4 e 5 teve a utilização do óleo de soja convencional. Neste caso, os lotes 4 e 5 apresentaram significativamente valores maiores ($p > 0,05$) para acidez. Todos os valores médios para os respectivos óleos analisados encontraram-se inferiores ao índice máximo permitido pela legislação para óleos de frituras, sendo que o valor máximo estabelecido foi de 2,5 mg NaOH/g (Brasil, 2004; Firestone, 2013)

Em um estudo realizado com óleo de nozes (*Juglans regia. L*), poli-insaturado, submetido à fritura, que apresentou um elevado teor do teor de acidez (1,01 mg KOH/g) (Popovici, Alexe & Deseatnicova, 2012). Costa et al. (2015) encontraram valores que variaram entre 0,0157- 0,0471 em óleo de coco babaçu bruto, considerado valor bem menor

que o óleo ultraprocessado de soja. Logo, o óleo ao ser submetido a fritura sofre alterações na acidez.

Com relação aos percentuais de ácidos graxos livres, todos os lotes da mesma natureza e igual processo do óleo apresentam semelhança estatística entre si. Todos os valores médios encontrados se encontram dentro do padrão de qualidade para esse parâmetro, segundo as legislações as amostras obtidas pelo processo de fritura devem ser descartadas em percentual de 1% de AGL (Pietro et al., 2016). Já para Firestone (2013) os óleos deteriorados de ultra processos com elevadas temperaturas deverão ser descartados se apresentar um teor de %AGL acima de 2,5%.

Já em pesquisas que se utilizaram óleos de frituras, Prieto et al. (2016) obteve resultados que variaram de 2,0-3,5 de %AGL em análise de óleo de fritura. Machado, Garcia e Abrantes (2008) encontraram valores variando de 0,4- 42,4 (m/m) (meq O₂ /kg). O tempo em que o óleo foi utilizado para fritura, interferem na % de ácidos graxos presente, por isso resultados diferentes.

Com relação às avaliações dos índices de peróxidos, os resultados apresentaram valores bem abaixo do requerido pelas legislações de óleos vegetais consultadas, com exceção ao lote 4 que foi significativamente maior($p > 0,05$)(11,295 mEq/kg) e perto do limite preconizado pela legislação de óleo vegetal, que é de 10 mEq/kg e pela legislação internacional para óleos de frituras, que é de 15 mEq/kg (CODEX, 2015 ;Firestone, 2013). Nenhuma amostra desse presente trabalho apresentou resultado acima do limite estabelecimento.

Popovici et al. (2012) encontraram valores entre 5,81- 26,55 mmol/kg em óleos de frituras de Nogueira-Comum (*Juglans regia L*). Nas oxidações lipídicas, além do indicador peróxido, faz-se necessário a utilização de outros parâmetros avaliador da instabilidade oxidativa de óleos degradados). Faz-se necessário analisar esse compostos peroxídicos nos primeiros tempos oxidativos, pois após as 20 horas de utilização da fritura esse índice declina, portanto, somente um baixo nível de peróxido não significa um óleo isento de oxidação e boa qualidade. Mudawi, Elhassan & Sulieman (2014) frisam que a adição de antioxidantes em óleo é essencial, pois diminuem a instabilidade lipídica.

Em similar estudo, sobre as alterações de degradação de óleo de frituras (algodão, girassol e palma) de mandioca palito congelada, verificou-se que a medida que aumentava a degradação, diminuía a estabilidade oxidativa desses óleos.

Os resultados na Tabela 2, mostram para iodo valores médios que foram significativamente maiores ($P > 0,05$) para os lotes 2, 3, 4, e 5, sendo que os valores médios

para o óleo de coco foram semelhantes, com exceção do lote 1. As análises dos lotes 1, 4, e 5 apresentaram valores médios que obedeceram aos valores permitidos pela ANVISA de 120-143 ($\text{g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) (ANVISA, 2005). Regulamentações que estipulam valores de descartes desses óleos levam em consideração a diminuição do índice de iodo de $16 \text{ g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ em relação ao índice de iodo do óleo fresco.

Os lotes 2 e 3 de coco apresentaram alterações, quanto ao índice de iodo, devido o maior valor encontrado, porém isso pode indicar a presença de mais óleos na fritura. Rios, Pereira e Abreu (2013) obtiveram teor de iodo de gordura de palma comercial de 67,42, mostrando menor oxidação da gordura.

Segundo Ribeiro et al., (2014) a composição química do óleo influencia nos valores de iodo. A oxidação lipídica consiste em reações químicas que diminuem a quantidade de ácidos graxos insaturados ao eliminar o hidrogênio alílico ou bis-alílico, portanto, amostras oxidadas apresentaram menores índices de iodo. O óleo de soja, que é conhecido por conter significantes quantidades de ácidos graxos insaturados apresentarão mais oxidações que o óleo de coco, que é mais saturado Jokic et al. (2013). Isto pode contribuir com mais estabilidade química para os alimentos.

Esses valores podem, também, mostrar uma relação com a composição do óleo, teor de água e substâncias degradadas, subprodutos originados dos processos de frituras envolve elevadas temperaturas ($>180^\circ \text{C}$), e causam alterações por reações térmicas e hidrolítica produzidas, devido à exposição água (Santos et al., 2020). O calor e a umidade são fatores importantes na indução das hidrólises, que liberam os ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, enquanto o oxigênio, a luz e as insaturações presentes nos ácidos graxos produzem à auto-oxidação destrutivas das moléculas lipídicas pela aplicação do processamento térmico excessivo.

Por tanto, vários fatores do processo podem interferem na qualidade final do óleo de fritura. É de conhecimento amplo que não se deve utilizar o mesmo óleo por um período longo (Lopes & Jorge, 2004; Borjes, Cecon & Silva, 2014;), porém como não há uma legislação específica sobre as regras de reutilização, os donos dos comércios, por reduzir custos, fazem o uso desse óleo por bastante tempo prejudicando a qualidade do alimento que será fornecido ao cliente (Santos et al., 2018; Erdogan et al., 2020).

Índices de TBARS (Teste do Ácido 2-tiobarbitúrico) dos óleos de soja

O número de TBA é calculado como miligramas de malonaldeído por quilograma de amostra (mg MDA/kg). O malonaldeído é um produto secundário obtido da oxidação lipídica ou dos processos das degradações químicas e pode ser quantificado colorimetricamente na presença de ácido 2-tiobarbitúrico, considerado parâmetro importante de avaliação da instabilidade dos ácidos graxos mais avançada.

A oxidação das amostras de óleos foi avaliada pela mudança de cor das substâncias, que reagem ao ácido 2-tiobarbitúrico por meio do malonaldeído. Os resultados referentes aos índices de ácido TBAR dos óleos ultraprocessados de soja em frituras de batatas inglesa, cujas amostras foram obtidas do comércio ambulante de Teresina-Piauí, foram apresentados na Tabela 3, onde apenas os lotes 4 e 5 analisados com o teste TBARS, foram exatamente aquelas amostras em que os índices de peróxidos estavam mais elevados, considerando que o teste é mais sensível para amostras mais degradadas.

Tabela 3 - Índices de TBARS (Teste do Ácido 2-Tio-barbitúrico) do de fritura de batata comercializadas em Teresina – PI.

Lotes	Amostras	Conteúdo de TBARS (mgMDA.kg ⁻¹)
4	A	86.9 ± 0.0 ^a
	B	132.66 ± 0.0 ^b
	C	61.6 ± 0.02 ^a
	D	84.54 ± 0.02 ^a
5	E	61.33 ± 0.01 ^a
	F	38.13 ± 0.01 ^c

*Os valores expressos correspondem à média ± desvio padrão, seguidas pelas letras minúsculas diferem na coluna ($p > 0.05$) pelo Teste Tukey. Fonte: Autores (2020).

Os valores médios dos óleos de frituras de batatas inglesa diferiram significativamente ($p < 0,05$), sendo esses valores maiores para o lote 4, para as amostras A (86,9), B (132,66), e para lote 5, para as amostras D (84,54). A amostra C do lote 4 (61,6) e a amostra E do lote 5 (61,33) foram semelhantes, sendo que a amostra F é a única menor concentração de malonaldeído, porém a composição está relacionada com o tipo de óleo utilizado no

processamento, óleo de soja (*Glicine max*), uma vez que apresenta uma composição de ácidos graxos insaturados e saturados, o que pôde influenciar na sua capacidade de estabilidade.

Alguns fatores estão associados à degradação lipídica em óleos com elevadas temperaturas, exposição do tempo, composição de ácidos graxos e alguns componentes minoritários do óleo. Além desses pontos Kalogianni et al. (2010) frisou que o tipo de alimento a ser utilizado influencia também nesse processo de degradação de óleo em frituras. A alta temperatura ou ultraprocesso acelera a oxidação térmica e polimerização de óleos. Conforme Fernandes & Draghi (2016) o processo de fritura aumenta a quantidade de dienos conjugados e ácidos trans, respectivamente, após uma fritura de 70 horas de batatas fritas. Jorge & Janieri (2005) encontraram valores de óleo de fritura, para TBARS, que variam de 0,0015 até 0,0265 (moles g⁻¹).

Segundo Silva & Ferreira (2015), fatores relacionados à falta de uma legislação que estabeleça limites acerca do controle de qualidade para uso do frituras de alimentos, a falta de fiscalização de estabelecimentos na área de alimentação e as informações de orientação e treinamento dos manipuladores para utilização dos processos de frituras dos diferentes alimentos, evitam o mal uso desse óleo, que pode prejudicar a saúde do consumidor e diminuir a qualidade do produto oferecido. Assim, para uma melhor qualidade do óleo nos estabelecimentos comerciais é preciso várias medidas, como diminuir a temperatura do banho do óleo, não reutilizar os óleos de frituras, e aumentar a frequência das trocas de óleo durante os processamentos térmicos.

4. Considerações Finais

Conclui-se que os óleos de frituras de batatas analisados sofreram alterações oxidativas do ponto de vista da acidez e da peroxidação, pois o efeito foi mais intenso para esse alimento ultraprocessoado, considerando que a poli-insaturação das moléculas lipídicas do óleo de soja pode ter influenciado instabilidade, o que não foi verificado com as frituras com óleo de coco, por ter boa quantidade de ligações saturadas.

Entretanto, o teste aplicado do ácido 2-tiobarbitúrico confirmou que os maiores valores médios da maior parte dos óleos deteriorados analisados foram reativos para formação do malonaldeído, conferindo uma cor característica *pink neon*, podendo isto ter uma forte relação com seus índices maiores de peróxidos encontrados nas amostras analisadas. Por outro lado, as reações de iodação desses mesmos óleos mostraram alterações degradativas

acentuadas, considerando que as frituras com elevadas temperaturas danificam a integridade das moléculas de ácidos graxos.

Além desses aspectos, percebeu-se que o óleo de coco apresentou uma maior estabilidade oxidativa que o óleo de soja, devido a valores médios menores, por ter na molécula lipídica grande parte de ligações saturadas, de difícil rompimento. Aconselha-se o monitoramento das condições de frituras e um destino para os descartes desses óleos, para preservação da saúde do consumidor e/ou para aproveitamento como matéria prima de inovação tecnológica industrial.

Então, a partir deste estudo sobre a degradações lipídicas em óleos vegetais, sugere-se que mais pesquisas sejam realizadas utilizando outros métodos quantitativos, complementares e rápidos (ensaio de Perevalov, Oil Test, Monitor de Gordura 3M, ensaio de Solubilidade em Acetona-Metanol e ensaio de p-anisidina), para monitoração dos óleos e gorduras das frituras em rede de *fast foods*, restaurantes populares e privados, lanchonetes de mercados públicos e bares.

Referências

Aladedunye, R., Przybylski, B., & Matthaus, P. (2017). Performance of antioxidative compounds under frying conditions: A review. *Food Science and Nutrition*, 57, 1539-1561.

American Oil Chemists' Society; Firestone, D. (2004). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign, AOCS.

Brasil. (2005). Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Dispõe sobre regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Brasília: ANVISA. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimento/informes>> Acesso em: 10 jan 2020.

Brasil. (2004a). Resolução RDC n. 216, de 15 de setembro de 2004. Dispõe sobre regulamento técnico de boas práticas para serviços de alimentação. Brasília: Anvisa.

Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimento/informes>> Acesso em: 10 jan 2020.

Brasil. (2004b). Informe técnico n. 11, de 5 de outubro de 2004. Dispõe sobre a utilização e descarte de óleos e gorduras utilizados para fritura. Brasília: Anvisa.

Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/alimento/informes>> . Acesso em: 10 jan. 2020.

Borjes, L. C., Cecon, G., & Silva, A. P. B. (2014). Análise da degradação do óleo de fritura de restaurantes comerciais do centro de Chapecó-SC. *Demetra: Alimentação, nutrição & saúde*, 9(3), 833-848.

Chiou, A., & Kalogeropoulos, N. (2017). Virgin olive oil as frying oil Comprehensive Reviews. *Food Science and Food Safety*, 16, 632-646.

Corsini, M. S., & Jorge, N. (2006). Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Food Science and Technology*, 26(1), 27-32.

Costa, C. L., França, E. T. R., Santos, D. S., Costa, M. C. P., Barbosa, M. C. L., & Nascimento, M. D. S. B. (2015). Caracterização físico-química de óleos fixos artesanais do coco babaçu (*Orbignya phalerata*) de regiões ecológicas do estado do Maranhão, Brasil. *Pesquisa em Foco*, 20(1), 27-38.

Erdoğan, M., Ünal, E., Özkan Alkurt, F., Abdulkarim, Y., Deng, L., & Karaaslan, M. (2020). Determination of frying sunflower oil usage time for local potato samples by using microwave transmission line based sensors. *Measurement*, 163, p.108040.

Fernandes, J. C. B., & Draghi, P. F. (2016). Thermal Stability of Soybean Oil: When must we discard it?. *Moj Food Processing & Technology*, 2(5), 1-5.

Firestone, D. (2013) Worldwide regulation of frying fats and oils. *Inform Food Technology*, 4(12).

Freire, P. C. M., Mancini-Filho, J., & Ferreira, T. A. P.C. (2013). Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: Regulamentação e efeitos na saúde. *Revista Nutrição*, 26(3), 353-368.

Food Chemicals Codex. Committee of Food Chemicals Codex, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, National Academy of Sciences. 4th ed. National Academy Press, Washington, D.C., 1996.

Ghobadi, S., Akhlaghi, M., & Shams, S. M. (2018). Mazloomi Acid and peroxide values and total polar compounds of frying oils in fast food restaurants of Shiraz, Southern Iran, *International Journal of Nutrition Sciences*, 3(1), 25-30.

Guillén, M. D., & Uriarte, P. S. (2012). Study by ¹H NMR spectroscopy of the evolution of extra virgin olive oil composition submitted to frying temperature in an industrial fryer for a prolonged period of time. *Food Chemistry*, 134(1), 162-72.

Hosseini, H., Ghorbani, M., Meshginfar, N., & Mahoonak, A. S. (2016). A review on frying: procedure, fat, deterioration progress and health hazards, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 445-466.

Jokic, S., Sudar, R., Svilovic, S., Bilic, M., Velic, D., & Jurkovic, V. (2013). Fatty Acid Composition of Oil Obtained from Soybeans by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of Food Science*, 31(2), 116–125.

Jorge, N., & Janiere, C. (2005). Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. *Ciência e agrotecnologia*, 29(5), 1001-1007.

Jorge, N., Soares, B. B. P., Lunardi, V. M., & Malacrida, C. R. (2005). Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, 28(6), 947-95.

Kalogianni, E. P., Karastogiannidou, C., & Karapantsios, T. D. (2010). Effect of potato presence on the degradation of extra virgin olive oil during frying. *International Journal of Food Science & Technology*, 45(4), 765–775.

Lehninger, A., Nielson, D. L., & Cox, M. M. (2014). *Bioquímica*, (4. ed.). New York.

Lopes, M. R. V., & Jorge, N. (2004). Testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritadeira. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 63(1), 73-79.

Machado, E. R., García, M. C. D., & Abrantes, S. M. P. (2008). Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. *Food Science and Technology*, 28(4), 786-792.

- Martins, D. M. S., Broilo, M. C., & Zani, V. T. (2014). Óleos e gorduras utilizados em restaurantes. *Revista Sociedade Brasileira de Alimentos e Nutrição*, 39(1), 25-39.
- Mudawi, H. A., Elhassan, M. S. M., & Sulieman, A. M. E. (2014). Effect of Frying Process on Physicochemical Characteristics of Corn and Sunflower Oils. *Food and Public Health*, 4(4), 181-184.
- Nayak, P. K. (2016). Physio-Chemical Changes During Repeated Frying of Cooked Oil: A Review. *Journal of Food Biochemistry*, 40(3), 371-390.
- Osawa, C. C., Gonçalves, L. A. G., & Mendes, F. B. (2010). Avaliação dos óleos e gorduras de fritura de estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP. As boas práticas de fritura estão sendo atendidas? *Alimentos e Nutrição*, 21(1), 47-55.
- Park, J. M., & Kim, J. M. (2016). Monitoring of used frying oils and frying times for frying chicken nuggets using peroxide value and acid value. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 36(5), 612-616.
- Pereira, A. S., et al (2018). *Methodology of scientific research*. [e-Book]. Santa Maria City. UAB / NTE / UFSM Editors. Available at: https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1.
- Popovici, C., Alexe, P., & Deseatnicova, O. (2012). Oxidation of Walnut Oil (*Juglans regia* L.) at Heat Treatment: Primary and Secondary Oxidation Products Accumulation. *Food Science, Engineering and Technologies*, 59,362-367.
- Prieto, T. A., Machado, T. L. S., Costa-Singh, T., Moreno, D. M., & Jorge, L. N. (2016). Avaliação da qualidade de óleos de fritura utilizados na cantina do IBILCE/UNESP. *Revista Ciência em Extensão*, 12(1), 41-51.
- Ribeiro, I. S., et al. (2014). Evaluation of antioxidant activity of seaweed through accelerated oxidation methods. *International Food Research Journal*, 21(5), 2055–2059.

Rios, H. C. S., Pereira, I. R. O., & Abreu, S. E. (2013). Avaliação da oxidação de óleos, gorduras e azeites comestíveis em processo de fritura. *Revista Ciência & Saúde*, 6(2),118-126.

Santos, C. S. P., Molina-Garcia, L., Cunha, S. C., & Casal, S. (2018). Fried potatoes: Impact of prolonged frying in monounsaturated oils. *Food Chemistry*, 243, 192-201.

Santos., et al. (2020). Avaliação dos componentes lipídicos e antioxidantes do óleo de canola extraído à frio sob diferentes condições. *Brazilian Applied Science*, 4(3), 942-955.

Silva, I. B. R. A., & Ferreira, N. (2015). Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em pastelarias de três regiões administrativas do Distrito Federal (DF). *Revista Brasileira de Pesquisa em Ciência da Saúdes*, 2(2), 41-50.

Tolentino, M. C., Kanumfre, F., Bersot, L. S., Nagata, N., Carneiro, P. I. B., & Rosso, N. D., (2014). Avaliação da estabilidade foto-oxidativa dos óleos de canola e de milho em presença de antioxidantes sintéticos. *Ciência Rural*, 44(4), 728-733.

USDA (2016). *United States Department of Agriculture. Economics, Statistics and Market Information System*. Disponível em:<https://www.ers.usda.gov/data-products/oil-crops-yearbook/oil-crops-yearbook/#Vegetable%20Oils%20and%20Animal%20Fats>. Acesso em: 20 maio. 2020.

Wrolstad., et al. (2005). *Handbook of Food Analytical Chemistry*.

Wu., et al. (2019). Phenolic compounds as stabilizers of oils and antioxidative mechanisms under frying conditions: A comprehensive review. *Trends in food science & technology*, 92, 33-45.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Gislayne Bianca Tavares De Moraes - 20%

Vanessa Ribeiro da Silva -15%

Edilene Ferreira da Silva -10%

Victória Maura Silva Bermúdez – 25%

Vera Lúcia Viana do Nascimento – 30%