

Composição de ácidos graxos em óleos e gorduras de fritura

Fatty acids composition in frying fats and oils

RIALA6/993

Maria do Rosário Viçeta LOPES¹, Sabria AUED-PIMENTEL², Miriam Solange Fernandes CARUSO², Neuza JORGE^{3*}, Valter RUVIERI²

^{3*} Endereço para correspondência: Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, IBILCE – UNESP, Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth, CEP 15054-000, São José do Rio Preto-SP, e-mail: njorge@eta.ibilce.unesp.br

¹ Instituto Adolfo Lutz (IAL) – São José do Rio Preto

² Instituto Adolfo Lutz (IAL) – Divisão de Bromatologia e Química – São Paulo

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as alterações no perfil dos ácidos graxos em 25 amostras, óleo de soja (21) e gordura vegetal parcialmente hidrogenada (4), utilizados em processos de fritura de alimentos prontos para o consumo, comercializados em São José do Rio Preto, SP. Foi determinada a composição dos ácidos graxos daquelas amostras por cromatografia em fase gasosa e esta foi comparada com os valores médios de amostras de óleos de soja e gordura vegetal parcialmente hidrogenada de diferentes marcas comerciais, sem utilização, tomados como referência. Para as amostras de óleo de soja, de modo geral, observou-se uma diminuição na concentração dos ácidos graxos polinsaturados, sugerindo perdas nutricionais, e um aumento proporcional dos ácidos graxos saturados. Observou-se, também, moderada correlação positiva entre ácidos graxos saturados e porcentagem de compostos polares totais (CPT%) e negativa entre ácidos graxos polinsaturados e CPT. Entretanto, devido à ampla faixa de variação que a composição dos ácidos graxos do óleo de soja e, principalmente, das gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas podem apresentar, os perfis observados nos óleos e gorduras após as frituras permaneceram característicos do óleo de soja e gorduras hidrogenadas sem uso.

Palavras-Chave. ácidos graxos, cromatografia gasosa, óleos e gorduras, fritura.

ABSTRACT

The objective of this study was to analyze changes in the fatty acid profile of twenty five samples of soybean oil (21) and partially hydrogenated vegetable fat (4), used in the frying process of foods in São José do Rio Preto city, SP, Brazil. The fatty acid composition determined in those samples by gas chromatography was compared to the average values obtained in non-used samples of different brands of soybean oil and partially hydrogenated vegetable fat, taken as reference. A decreasing in the polyunsaturated fatty acids concentration was observed in the soybean oil samples, suggesting nutritional losses, as well as a proportional increasing of saturated fatty acids. There was also a positive moderate correlation between saturated fatty acids and the percentage of total polar compounds (%TPC), and a negative correlation between polyunsaturated fatty acids and %TPC. However, due to the large range of fatty acid composition in soybean oil and, mainly, in partially hydrogenated vegetable fat samples, the fatty acid profiles observed, after the frying process, remained characteristic of non-used oils and fats.

Key Words. fatty acids, gas chromatography, oils and fats, fried food.

INTRODUÇÃO

O processo de fritura, caracterizado pela imersão do produto alimentício em óleo quente, é um método rápido e prático de preparo de alimentos²³.

A alteração dos óleos submetidos à fritura envolve a formação de uma ampla variedade de compostos, em diferentes níveis, que dependem de variáveis como tipos de produto e

gordura utilizada, tempo e temperatura, se o processo é contínuo ou descontínuo, etc, resultando numa complexa mistura de produtos oxidados e materiais graxos polimerizados¹³.

A formação dos compostos de degradação tais como monômeros, dímeros, polímeros e compostos cíclicos de diferentes polaridades, com ou sem oxigênio, é de grande interesse sob o ponto de vista fisiológico e nutricional, pois os compostos tornam-se parte da dieta ao permanecer dissolvidos

no óleo de fritura e incorporados ao alimento frito¹⁹. Os possíveis riscos à saúde envolvidos no consumo de gorduras aquecidas e/ou oxidadas são predisposição à aterosclerose, ação mutagênica ou carcinogênica^{9,38}.

Além do aspecto nutricional, existe o interesse analítico, uma vez que o teor daqueles compostos acumulados no óleo desde o início da fritura está relacionado com a sua alteração total¹⁹. Entre os parâmetros que medem alteração dos óleos e gorduras empregados em frituras está a percentagem de compostos polares totais, formados a partir dos triacilglicerídeos. Considera-se que o descarte de uma amostra submetida ao processo de fritura deve acontecer quando o seu teor de compostos polares se encontrar acima de 25%, limite geralmente estabelecido nas legislações internacionais. Outro parâmetro considerado é a percentagem de ácidos graxos livres, para os quais, alguns países estabelecem limites máximos em torno de 1 e 2,5%. Ácidos graxos livres, presentes em teores superiores a 2,5%, geralmente proporcionam produtos de baixa qualidade^{10,11,14,15,27,33}.

No Brasil ainda não existe uma legislação específica para o descarte de óleos de frituras, o que possibilita o uso abusivo destas matérias graxas, com repercussão na saúde pública¹⁹.

A avaliação do perfil de ácidos graxos de óleos e gorduras submetidas à fritura, tais como óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada, pode fornecer dados importantes sobre as alterações para cada ácido graxo ocorridas durante este processo.

Alguns estudos têm demonstrado que a alteração do óleo de soja refinado é influenciada pela quantidade de ácidos graxos mais insaturados presentes na amostra e que a perda de ácido linolênico pode se situar entre 20 e 25%^{25,37}.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as alterações no perfil dos ácidos graxos em 25 amostras de óleos e gorduras utilizados em processos de fritura, comparando-as com os valores médios obtidos em amostras comerciais sem utilização e buscando correlações com a porcentagem de compostos polares totais, a qual é um parâmetro empregado para avaliação de descarte de óleos de fritura.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras

Foram coletadas 25 amostras de óleos e gorduras utilizadas em processos de fritura de diversos tipos de alimentos, como batatas, salgadinhos, pastéis, produtos cárneos e empanados. Das 25 amostras analisadas, 21 eram de óleo de soja, usadas em barracas, feiras livres, lanchonetes, pastelarias, restaurantes e cozinhas industriais, e apenas 4 eram de gordura vegetal hidrogenada, empregadas principalmente em cadeias de *fast food*. Todas as amostras eram procedentes de estabelecimentos comerciais de diferentes pontos da cidade de São José do Rio Preto-SP, sendo uma amostra de cada estabelecimento.

As amostras foram coletadas durante o processo de

fritura, ou seja, os óleos e as gorduras se encontravam em uso, sendo o tempo de utilização destes desconhecido. Após a coleta, as mesmas foram conservadas em *freezer*, em frascos de vidro de cor âmbar, à temperatura aproximada de -20°C , e descongeladas imediatamente antes de serem analisadas.

Visando avaliar a variação da composição em ácidos graxos de óleos de soja disponíveis no comércio foram analisadas 14 marcas diferentes, as quais foram denominadas como óleos de soja sem uso e utilizadas para comparação com as amostras de óleos de fritura.

Métodos

Determinação dos ácidos graxos

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram preparados segundo a norma IUPAC 2301¹⁸ para os óleos com acidez inferior a 2%, expressa em ácido oléico; para amostras de óleos com acidez superior a 2%, foi utilizado o método descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz¹⁶.

Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos - Método IUPAC

Cerca de 100 mg da amostra foi dissolvida em 3 mL de n-hexano em um tubo de vidro de 20 mL com tampa. Foi adicionado 0,2 mL de solução metanólica de KOH 2 N e o tubo foi submetido a agitação vigorosa por 30 segundos, em agitador do tipo Vortex. Foram adicionados 3 mL de solução de cloreto de sódio saturada. Após a separação das fases procedeu-se à injeção de 0,2 a 1 μL da fase superior no cromatógrafo a gás.

Método de transesterificação - Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz

Cerca de 25 mg da amostra (óleo ou gordura vegetal) foi transferida para um frasco de transesterificação. Foram adicionados 3 mL de n-hexano, 15 mL de solução de metanol com 2% de ácido sulfúrico (v/v) e algumas pérolas de vidro. O frasco foi aquecido em refluxo durante uma hora e, posteriormente, resfriado. Foram adicionados 40 mL de solução de cloreto de sódio saturada, seguido de agitação por um minuto; mais solução de cloreto de sódio saturada foi adicionada até que a fase orgânica, onde estão dissolvidos os ésteres metílicos, atingisse a parte afunilada do frasco. Após a separação nítida das fases, foi utilizada a fase superior na análise cromatográfica.

Características do aparelho e condições de operação:

Cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-17A com detector de ionização de chama, coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 de 50 m, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme 0,20 μm . Temperatura programada da coluna: 60°C (por 2 min), $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 135°C (por 1 min), $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 215°C (por 5 min); temperatura do injetor: 220°C ; temperatura do detector: 220°C ; gás de arraste: hidrogênio, velocidade linear 22 mL/min; razão de divisão da amostra 1:50.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção de padrões puros de

ésteres metílicos de ácidos graxos com os dos componentes separados das amostras. A quantificação foi feita por normalização de área^{4,17}.

Determinação de compostos polares totais

Foi aplicado o método cromatográfico, proposto por Dobarganes et al¹². Um grama da amostra de óleo, pesado em um béquer de 25 mL, foi transferido quantitativamente com auxílio de cerca de 2 mL de hexano:éter etílico (90:10) para uma coluna de vidro, com 1 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento, previamente preparada.

Preparação da coluna: em béquer de 50mL foram pesados 5 gramas de sílica gel, granulometria de 0,063-0,200 mm, marca Merck, n° 7734 ou equivalente, previamente seca em estufa a 105°C/1 hora, resfriada à temperatura ambiente em dessecador e agitada por 10 minutos para homogeneização das partículas. Foram adicionados cerca de 11 mL da mistura de hexano:éter etílico (90:10) e, utilizando um funil pequeno, a mistura homogênea foi transferida, de uma só vez à coluna, cuja extremidade inferior foi revestida cuidadosamente por uma camada de algodão. A sílica residual foi transportada para a coluna com 2 mL de hexano:éter etílico (90:10). Em seguida, foram adicionados aproximadamente 1 grama de areia tratada (camada de 1 cm) para facilitar a posterior fixação da amostra. As paredes do funil e bordas da coluna foram lavadas, para arrastar a sílica e areia aderidas. O solvente em excesso foi eliminado, sem que a sílica ficasse descoberta.

A fração apolar foi eluída com a mistura de solventes hexano:éter etílico (90:10) e a fração polar com éter etílico, empregando 50 mL em cada eluição. As frações polar e apolar foram recolhidas, separadamente. O solvente das frações foi evaporado em rotavapor com sistema de vácuo, e após a secagem efetuada a pesagem de cada fração.

Determinação de ácidos graxos livres

A porcentagem de ácidos graxos livres foi expressa em ácido oléico. Foi utilizado o método AOCS Cd 3d-63 (1993)³.

Análise estatística

Foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson²⁹, para os compostos polares totais das amostras de óleo de soja submetidas à fritura contra o total de ácidos graxos saturados, mono e polinsaturados (*cis* e *trans*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição percentual, em ácidos graxos, das amostras analisadas para os óleos de soja e, a Tabela 2, para as gorduras vegetais hidrogenadas. É importante salientar que, para a análise da composição percentual em ácidos graxos, foram eleitas amostras que apresentaram teores de compostos polares ao redor de 18% (Tabela 3). Os resultados foram

comparados com o perfil de ácidos graxos das 14 amostras de óleos de soja adquiridas do comércio, sem utilização (Tabela 4).

A composição em ácidos graxos das amostras de óleos de soja e gorduras hidrogenadas mostra que existem diferenças entre eles, conforme Tabelas 1 e 2, respectivamente. A linha correspondente a "outros", em ambas as tabelas, refere-se àqueles ácidos graxos cuja concentração não supera 0,1% na amostra.

Enquanto os óleos de soja apresentaram maiores valores para ácidos polinsaturados, de 45,19 a 55,97%, com porcentagens de ácido linolênico variando entre 2,17 e 4,99%, as gorduras hidrogenadas apresentaram valores bem inferiores para esses ácidos polinsaturados, variando de 4,07 a 18,05%, com 0,12 a 0,38% de ácido linolênico.

Os resultados da Tabela 3 indicam que, dentre as amostras analisadas, a amostra 14, apresentou uma das menores concentrações em ácidos graxos polinsaturados (47,07%) e foi também a que apresentou maior resultado de alteração global, em compostos polares (45,69%)²³.

A diminuição dos ácidos graxos linoléico e linolênico pode representar perdas nutricionais, uma vez que são ácidos graxos essenciais não sintetizados pelo organismo humano^{21,22}. Damy⁸, 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. Verificou, também, 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^{1,34}.

As legislações do Chile, França e Bélgica não permitem a utilização de óleos vegetais com mais de 2% de ácido linolênico em processos de fritura, devido à rápida formação de monômeros cíclicos, os quais são considerados compostos de risco do ponto de vista fisiológico^{14,26,27}. Segundo a legislação brasileira, através da Resolução n.º 482/99-ANVISA⁷, o óleo de soja refinado pode apresentar de 4,0 a 11,0% em ácido linolênico. De acordo com a literatura, esses valores indicam que o óleo de soja não é adequado para uso em frituras intermitentes^{2,25,27}.

Com relação ao ácido palmítico, foi possível observar que permaneceu praticamente sem alteração na maioria das amostras e o ácido esteárico apresentou-se ligeiramente aumentado na grande maioria das amostras quando comparadas com o perfil médio obtido das 14 amostras de referência (Tabela 1).

Os resultados apresentados nas Tabelas 4 e 5 correspondem às variações da composição em ácidos graxos encontradas para os valores obtidos de 21 amostras analisadas de óleos de soja e 4 amostras de gorduras vegetais hidrogenadas, respectivamente. Os valores, em porcentagem de área, estão distribuídos em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados, com conteúdos específicos dos ácidos linoléico (C_{18:2}) e linolênico (C_{18:3}), valores mínimo e máximo observados entre as amostras e, ainda, o coeficiente de variação encontrado. Também foram discriminadas, porcentagens dos ácidos graxos *trans* isômeros monoinsaturados e polinsaturados.

Tabela 1. Composição percentual em ácidos graxos de óleo de soja utilizados para fritura em estabelecimentos do ramo de produção de alimentos para consumo imediato.

Amostras	Saturados	Ácidos Graxos									
		Mono cis (C16:1+ C18:1+ C20:1)	Poli cis (C18:2+ C18:3)	C18:1 cis (w9+w7)	C18:2 cis	C18:3 cis	Mono trans (C18:1)	Poli trans (C18:2+ C18:3)	C18:2 trans	C18:3 trans	Não Identificado
03	18,44	25,31	50,41	24,98	47,19	3,23	0,21	3,09	1,17	1,92	2,55
04	19,52	25,62	49,27	25,28	46,79	2,48	0,30	2,39	1,28	1,11	2,91
06	19,54	21,13	49,72	20,82	46,00	3,72	0,15	2,17	0,84	1,33	7,30
10	17,71	25,70	52,16	25,36	49,16	3,00	0,16	2,14	1,15	0,99	2,26
12	17,13	24,88	53,99	24,56	50,42	3,57	0,22	1,78	0,84	0,94	1,50
13	16,32	25,46	54,84	25,13	50,01	4,84	0,04	1,07	0,36	0,71	2,50
14	19,59	27,74	47,07	27,39	44,90	2,17	0,27	2,78	1,28	1,50	2,55
25	16,64	25,21	54,67	24,83	50,05	4,62	0,09	1,15	0,54	0,61	2,20
34	17,84	26,84	52,77	26,42	48,10	4,67	0,07	1,08	0,35	0,73	1,60
35	21,06	29,78	45,19	28,98	42,11	3,08	0,43	1,41	0,61	0,80	2,13
38	16,62	25,78	54,72	25,44	50,38	4,34	0,03	1,41	0,44	0,97	1,63
39	17,00	26,11	52,34	25,72	49,09	3,25	0,11	2,42	1,02	1,40	2,30
40	17,60	26,34	52,54	25,96	48,40	4,14	0,05	1,71	0,46	1,25	2,08
46	17,30	23,95	55,87	23,62	50,88	4,99	0,04	1,28	0,38	0,90	1,71
47	19,21	24,41	53,17	23,99	48,54	4,63	0,04	1,23	0,38	0,85	1,96
48	18,39	25,16	53,28	24,80	49,20	4,08	0,04	1,38	0,46	0,92	1,88
52	16,68	24,67	55,97	24,32	51,48	4,49	0,05	1,23	0,37	0,86	1,54
53	17,28	25,46	53,33	25,07	48,97	4,36	0,22	0,63	0,64	1,12	2,03
56	17,93	26,76	51,81	26,39	47,24	4,57	0,08	0,63	0,25	0,38	2,97
57	18,35	27,59	51,34	27,19	47,08	4,26	0,04	0,72	0,27	0,45	2,17
58	18,37	26,23	51,60	25,83	47,95	3,65	0,06	1,66	0,63	1,03	2,23

Saturados: Somatória dos ácidos graxos C8:0, C14:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0, C22:0 e C24:0

Pela Tabela 4 observa-se que a composição média em ácidos graxos saturados dos óleos de soja de fritura foi de 18,02% com valores mínimo e máximo de 16,32 a 21,06%, respectivamente, indicando um aumento de 14,7% em relação à média das amostras comerciais sem utilização. Quanto aos ácidos graxos insaturados, observa-se um aumento nos teores de monoinsaturados (13,2%) e uma redução nos teores de polinsaturados (13,7%). O ácido linolênico (C_{18:3}) foi o que apresentou, em média, a maior porcentagem de perda (32,0%) em relação à média das amostras sem utilização.

Observa-se, ainda, pela Tabela 4, a presença de ácidos graxos *trans* isômeros nas amostras analisadas de óleos de soja de fritura. Os valores variaram de 0,03 a 0,43% para isômeros *trans* originados a partir de ácidos graxos monoinsaturados e de 0,63 a 3,09% para isômeros *trans* de ácidos graxos polinsaturados, apresentando coeficientes de variação de 84,61

e 39,63%, respectivamente. Entretanto, também foi observado, em menor quantidade, nas amostras de óleos de soja sem uso, isômeros *trans* de ácidos graxos polinsaturados. Estes isômeros provavelmente se formaram em consequência de processo inadequado de refino.

Dobarganes e Perez-Camino¹¹ realizaram um estudo sobre a composição em ácidos graxos de 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.

Pela análise global dos resultados para as amostras de óleo de soja (Tabela 4), pode-se verificar que o processo de fritura leva a uma diminuição na concentração dos ácidos graxos polinsaturados e, por consequência, um aumento proporcional dos ácidos graxos saturados e monoinsaturados.

Tabela 2. Composição percentual em ácidos graxos de gorduras hidrogenadas utilizadas para fritura em estabelecimentos do ramo de produção de alimentos para consumo imediato.

Ácidos Graxos	GVH**	Média	DP	Amostras			
				07	27	29	36
C ₈				0,04	0,04	0,08	0,07
C ₁₄		0,29	0,24	0,25	0,73	0,81	0,29
C ₁₆		13,65	3,03	13,35	21,79	22,70	14,84
C _{16:1}				0,18	2,00	0,41	0,37
C ₁₇				0,15	0,09	0,09	0,12
C ₁₈		10,02	4,42	7,23	4,91	3,89	5,65
C _{18:1 trans}		21,10	8,47	21,04	18,98	15,54	25,37
C _{18:1} ($\omega_9 + \omega_7$)		36,75	8,29	41,55	31,22	31,40	44,76
C _{18:2 trans}		5,74	2,74	5,39	4,15	4,06	2,02
C _{18:2}		10,72	11,33	7,44	14,96	17,67	3,95
C _{18:3 trans}		1,17	1,27	0,39	0,35	0,32	0,27
C ₂₀		0,38	0,36	0,33	0,22	0,21	0,31
C _{18:3}		1,27	1,20	0,24	0,21	0,38	0,12
C _{20:1}				0,22	0,07	0,20	0,20
C ₂₂				0,39	0,31	0,12	0,34
C ₂₄				0,13	0,06	0,26	0,13
NI				1,75	1,81	2,04	1,23
Saturados		24,09	5,01	21,87	28,15	28,16	21,75
Monoinsat. cis		36,75	8,29	41,95	33,29	32,01	45,33
Polinsaturados		11,32	11,92	7,68	15,17	18,05	4,07
- Linoléico		10,72	11,33	7,44	14,96	17,67	3,95
- Linolênico		1,27	1,20	0,24	0,21	0,38	0,12
Mono trans		21,10	8,47	21,04	18,98	15,54	25,37
Poli trans		6,91	3,05	5,78	4,50	4,38	2,29

GVH: Gordura Vegetal Hidrogenada; NI: não identificado

C₈, ácido Caprílico; C₁₄, ácido Mirístico; C₁₆, ácido Palmítico; C_{16:1}, ácido Palmitoléico; C₁₇, ácido Margárico; C₁₈, ácido Esteárico; C_{18:1}, ácido Oléico; C_{18:2}, ácido Linoléico; C_{18:3}, ácido Linolênico; C₂₀, ácido Araquídico; C_{20:1}, ácido Gadoléico; C₂₂, ácido Behênico; C₂₄, ácido Lignocérico.**Fonte: Badolato³.

A correlação dos compostos polares totais (CPT %) com os ácidos graxos saturados foi positiva e moderada ($r = 0,7503$) e com os ácidos graxos polinsaturados foi negativa e moderada ($r = -0,8117$), sendo ambas significativas ($p < 0,001$). Para os outros ácidos graxos, as correlações não foram significativas como se pode observar nos resultados da Tabela 6. A legislação brasileira, através da Resolução n° 482/99, ANVISA⁷, item 2.2.2.9, estabelece para óleos vegetais refinados, limites máximos e mínimos na composição em ácidos graxos. Existe uma ampla faixa prevista de variação para a porcentagem de

ácidos graxos, permitindo que haja, entre marcas distintas, teores dos ácidos graxos diferentes. Desta forma, para amostras de óleos de fritura colhidas aleatoriamente e de origem desconhecida, torna-se incorreto afirmar que as variações encontradas sejam realmente devido às perdas por degradação.

Com relação às gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas, devido à ausência de amostras originais, utilizou-se neste estudo, valores médios para a composição em ácidos graxos obtidos através da literatura^{5,6,30}.

Tabela 3. Composição percentual em ácidos graxos saturados, mono e polinsaturados e porcentagem de Compostos Polares Totais (CPT) de óleos de soja utilizados para fritura em estabelecimentos do ramo de produção de alimentos para o consumo imediato.

Amostras	Saturados	Monoinsaturados Cis	Polinsaturados Cis	Monoinsaturados <i>Trans</i>	Polinsaturados <i>Trans</i>	Compostos Polares Totais	Índice de Acidez
03	18,44	25,19	50,42	0,21	3,09	35,83	0,3787
04	19,52	25,50	49,27	0,30	2,39	37,99	0,3891
06	19,54	21,03	49,72	0,15	2,17	31,50	0,3887
10	17,71	25,58	52,16	0,16	2,14	24,22	0,5734
12	17,13	24,78	53,99	0,22	1,78	22,47	0,4937
13	16,32	25,35	54,85	0,04	1,07	20,95	0,4310
14	19,59	27,63	47,07	0,27	2,78	45,69	1,4048
25	16,63	25,07	54,67	0,09	1,15	22,40	0,6458
34	17,84	26,65	52,77	0,07	1,08	20,73	0,5935
35	21,06	29,30	45,19	0,43	1,41	34,25	1,5067
38	16,62	25,67	54,72	0,03	1,41	18,16	0,5137
39	17,00	26,01	52,34	0,11	2,42	25,82	0,5503
40	17,60	26,25	52,54	0,05	1,71	22,78	0,4638
46	17,30	23,84	55,87	0,04	1,28	19,75	0,3423
47	19,28	24,21	53,17	0,04	1,23	25,30	0,4464
48	18,39	25,03	53,28	0,04	1,38	31,83	0,4254
52	16,68	24,55	55,97	0,05	1,23	17,26	0,2980
53	17,28	25,34	53,33	0,22	1,76	20,98	0,5935
56	17,93	26,62	51,81	0,08	0,63	27,36	0,5503
57	18,35	27,46	51,34	0,04	0,72	35,81	0,3787
58	18,37	26,10	51,60	0,06	1,66	38,01	0,5935

Tabela 4. Variação da composição percentual de ácidos graxos para amostras de óleos de soja de fritura.

Ácidos Graxos	*Óleos de soja sem uso		Óleos de Fritura			CV
	Média	DP	Média	Mínimo	Máximo	
Saturados	15,71	0,74	18,02 ± 1,25	16,32	21,06	6,94
Monoinsaturados	22,72	1,12	25,71 ± 1,67	21,13	29,78	6,50
Polinsaturados	60,46	2,19	52,19 ± 2,73	45,19	55,97	5,23
- Linoléico	54,72	1,63	48,28 ± 2,19	42,11	51,48	4,54
- Linolênico	5,75	0,73	3,91 ± 0,80	2,17	4,99	20,46
Mono <i>trans</i>	-	-	0,13 ± 0,11	0,03	0,43	84,61
Poli <i>trans</i>	1,07	0,79	1,64 ± 0,65	0,63	3,09	39,63

* Dados obtidos, como referência, da análise de diferentes marcas comerciais de óleos de soja, sem utilização.

DP: Desvio Padrão; CV: Coeficiente de Variação.

Observa-se pela Tabela 5, que as gorduras vegetais hidrogenadas empregadas no processo de fritura apresentaram valor médio para ácidos graxos saturados de 24,98%, cuja variação foi de 21,75 a 28,16%, indicando um aumento de 3,7% em relação ao valor médio das amostras da literatura. Para os ácidos graxos monoinsaturados, a média foi de 38,15%, variando de 32,01 a 45,33%, observando-se um acréscimo de 3,8% em relação à média das amostras comerciais sem utilização. Para os ácidos graxos polinsaturados o valor médio foi de 11,24%, com variação de 4,07 a 18,05, demonstrando uma variação 0,7% com relação ao valor médio das amostras de referência da literatura. As gorduras vegetais hidrogenadas comerciais podem apresentar uma grande variabilidade no perfil dos ácidos graxos, dependendo das condições empregadas nos processos de hidrogenação. Esta variabilidade foi refletida pelos altos valores nos desvios padrão obtidos para as amostras comerciais sem utilização (Tabela 5), e, portanto, não foi possível, neste experimento, concluir sobre as alterações no perfil daqueles componentes.

Quanto aos isômeros *trans* presentes nas gorduras parcialmente hidrogenadas observou-se que estes se apresentaram com teores superiores aos dos óleos, o que já é uma característica própria destas gorduras. As percentagens foram, em média, de 20,23 para ácidos graxos monoinsaturados *trans* e 4,24 para os polinsaturados *trans*. Os coeficientes de

variação foram 20,31 e 34,11%, respectivamente.

As gorduras hidrogenadas são obtidas pelo processo industrial de hidrogenação, que permite a conversão de óleos vegetais líquidos em alguns tipos de gorduras com diferentes níveis de consistência, características de plasticidade e comportamento térmico específico, tornando-as melhores adaptadas para o uso em panificação e frituras. As gorduras hidrogenadas apresentam maior estabilidade frente às condições drásticas do processo de fritura²⁰. Porém, o aparecimento de isômeros *trans* durante a hidrogenação é proporcional ao emprego das condições inerentes ao processo, tais como tempo e temperatura de reação elevados¹⁹. A formação desses ácidos graxos durante o processo de hidrogenação industrial chega a cerca de 50%²⁴.

Os ácidos graxos *trans* podem ser formados durante os processos de extração, refino, armazenamento, hidrogenação e, ainda, durante o processo de fritura, a partir tanto de ácidos graxos monoinsaturados como de polinsaturados^{32,35}. Estudos clínicos têm demonstrado os efeitos negativos causados pela alta ingestão de ácidos graxos *trans*^{31,35}. A partir de 1990 esse problema passou a merecer maior atenção, pois cientistas holandeses comprovaram que ao serem digeridos pelo organismo, os ácidos graxos *trans* se comportam como ácidos graxos saturados, contribuindo para o aumento da lipoproteinemia de baixa densidade²⁸.

Tabela 5. Variação da composição percentual de ácidos graxos para amostras de gorduras vegetais hidrogenadas de fritura.

Ácidos Graxos (%)	GVH**		Média	Gorduras de Fritura		CV
	Média	DP		Mínimo	Máximo	
Saturados	24,09	5,01	24,98 ± 3,75	21,75	28,16	14,37
Monoinsaturados	36,75	8,29	38,15 ± 6,51	32,01	45,33	17,06
Polinsaturados	11,32	11,92	11,24 ± 6,48	4,07	18,05	57,65
- Linoléico	10,72	11,33	11,01 ± 6,39	3,95	17,67	58,04
- Linolênico	1,27	1,20	0,24 ± 0,11	0,12	0,38	45,80
Mono <i>trans</i>	21,10	8,47	20,23 ± 4,11	15,54	25,37	20,31
Poli <i>trans</i>	6,91	3,05	4,24 ± 1,44	2,29	5,78	34,11

GVH: Gordura Vegetal Hidrogenada; CV: Coeficiente de Variação.

**Fonte: Badolato³.

Tabela 6. Coeficientes de correlação linear e equações relacionando compostos polares totais (CPT %) e ácidos graxos saturados (AGS), monoinsaturados (AGM), polinsaturados (AGP), obtidos para os óleos de soja submetidos à fritura.

Ácidos Graxos*	Equação	r	P
AGS	$y = -59,3028 + 4,8192x$	0,7503	0,0001
AGM- <i>cis</i>	$y = -12,8094 + 1,5788x$	0,3252	0,1502
AGP- <i>cis</i>	$y = 150,1336 - 2,3481x$	-0,8117	<0,0001
AGM- <i>trans</i>	$y = 23,0725 + 35,0250x$	0,4848	0,0258
AGP- <i>trans</i>	$y = 18,3074 + 5,6432x$	0,4670	0,0328

* AGS: ácidos graxos saturados, AGM: ácidos graxos monoinsaturados, AGP: ácidos graxos polinsaturados

Os ácidos graxos *trans* competem com ácidos graxos essenciais, servindo como substratos alternativos das enzimas que atuam no metabolismo destes ácidos graxos, resultando na formação de eicosanóides sem atividade biológica, podendo, também, bloquear o metabolismo dos ácidos graxos essenciais, atuando como inibidores enzimáticos³¹.

CONCLUSÕES

Nas amostras de óleo de soja submetidas à fritura observou-se uma diminuição na concentração dos ácidos graxos polinsaturados, sugerindo perdas nutricionais e um aumento proporcional dos ácidos graxos saturados. Esta tendência foi confirmada pela correlação positiva entre a porcentagem de compostos polares totais e ácidos graxos saturados, e negativa entre compostos polares totais (%) e ácidos graxos polinsaturados.

Entretanto, devido à ampla faixa de variação que a composição dos ácidos graxos do óleo de soja pode apresentar, e, principalmente, as amostras comerciais de gorduras vegetais parcialmente hidrogenadas, os perfis observados nos óleos e gorduras após os processos de fritura não fornecem parâmetros objetivos para avaliar o descarte dos óleos utilizados.

Os resultados obtidos reforçam a utilização do parâmetro porcentagem de compostos polares como indicativo de descarte e demonstram que valores ao redor de 18% refletem o aumento de ácidos graxos saturados e diminuição de ácidos graxos polinsaturados nos óleos submetidos à fritura, acarretando, portanto, perdas nutricionais.

REFERÊNCIAS

1. Al-Kahtani, H.A. Survey of used frying oils from restaurants. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 68: 857-62, 1991.
2. Ans, V. G.; Mattos, E. S.; Jorge, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 19(3): 413-9, 1999.
3. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, IL, A.O.C.S., 1993 (A.O.C.S. Official Method Cd 3d-63: Fatty acid composition by gas chromatography).
4. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, IL, A.O.C.S., 1995 (A.O.C.S. Official Method Ce 1-62: Fatty acid composition by gas chromatography).
5. Badolato, E.S.G. **Aspectos analíticos da determinação de ácidos graxos trans em margarinas e gorduras vegetais hidrogenadas**. São Paulo, 2000 [Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo].
6. Basso, R.; Almeida-Gonçalves, I.; Mancini-Filho, J. Avaliação qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos trans em gorduras vegetais hidrogenadas. **Bol. Soc. Bras. Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 33: 57-63, 1999.
7. Brasil. Leis, decretos, etc. - Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento Técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, v. 196. 13 out. 1999. Seção I, p. 82-7.
8. Damy, P.C. **Alterações físico-químicas de óleo de soja e da gordura hidrogenada durante o processo de fritura descontínua de batatas**. São José do Rio Preto, 2001. [Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista].
9. Dobarganes, M. C.; Márquez-Ruiz, G. Calidad de las grasas de fritura en el sector de restauración de Andalucía. **Grasas y Aceites**, 46(2): 115-120, 1995.
10. Dobarganes, M.C.; Márquez-Ruiz, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. **Grasas y Aceites**, 49: 331-5, 1998.
11. Dobarganes, M.C.; Pérez-Camino, M. C. Fatty acid composition: a useful tool for the determination of alteration level in heated fats. **Rev. Fr. Corps Gras.**, 35: 1352-63, 1988.
12. Dobarganes, M.C.; Velasco, J.; Dieffenbacher, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure Appl. Chem.**, 72: 1563-75, 2000.
13. Fedeli, E. The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: Varela G; Bender, A. E.; Morton, I. A. (Ed.) **Frying of food: principles, changes, new approaches**. Chichester: Ellis Horwood, 1988, p. 52-81.
14. Firestone, D.; Stier, R.F.; Blumenthal, M. M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technol.**, 45: 90-4, 1991.
15. Firestone, D. Worldwide regulation of frying fats and oils. **Inform**, 4(12): 1366-1371, 1993.
16. Instituto Adolfo Lutz. (São Paulo). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3^a ed., São Paulo, IMESP, 1985, v. 1, 266 p.
17. International Standard ISO 5508 - Animal and vegetable fats and oils - **Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids**. ISO 5508-1990 - 09-15.
18. IUPAC. **Standard methods for analysis of oils, fats and derivatives**. In: International Union of Pure and Applied Chemistry. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 7th. Ed., method 2301, 1987.
19. Jorge, N. Alterações em óleos de fritura. **Hig. Aliment.**, 11(52): 15-22, 1997.
20. Kawashima, L.M.; Soares, L.M.V. Gorduras em sorvetes nacionais: conteúdo, composição de ácidos graxos e teor de trans-isômeros. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 13: 194-202, 1993.
21. Lawson, H. **Food oils and fat: technology, utilization and nutrition**. Chapman & Hall, 1995. 339 p.
22. Lillard, D. A. Effect of processing on chemical and nutritional changes in food lipids. **J. Food Protec.**, 46(1): 61-7, 1983.
23. Lopes, M. R. V. **Estudo comparativo entre métodos analíticos tradicionais e testes rápidos utilizados na avaliação da qualidade dos óleos e gorduras de fritura**. São José do Rio Preto, 2002. [Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista].
24. Mancini-Filho, J. Avaliação da participação dos ácidos graxos trans em processos metabólicos. In: **Ciências dos alimentos - avanços e perspectivas na América Latina**. 1997. 16p.
25. Márquez-Ruiz, G.; Tasioula-Margari, M.; Dobarganes, M.C. Quantitation and distribution of altered fatty acids in frying fats. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 72: 1171-6, 1995.
26. Masson, L. et al. Comportamiento de aceite poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. **Grasas y Aceites**, 48(5): 273-281, 1997.
27. Masson, L. et al. Fat deterioration in deep fat frying «french fries» potatoes at restaurant and food shop sector. **Grasas y Aceites**, 50: 460-468, 1999.
28. Mensink, R.P.; Katan, M.B. Effect of dietary *trans* fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in health subjects. **N. Engl. J. Med.**, 323: 439-45, 1990.
29. Morettin, P. A.; Bussab, W.O. **Estatística básica**. 4^a ed. São Paulo, Atual, 321 p., 1987.

30. Ovesen, L.; Leth, T.; Hansen, K. Fatty acid composition and contents of *trans* monounsaturated fatty acids in frying fats, and in margarines and shortenings marketed in Denmark. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 75: 1079-83, 1998.
31. Padovesi, R.; Mancini-Filho, J. Ácidos graxos trans. In: Curi, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K.; Procópio, J. **Entendendo as gorduras**. São Paulo. Manoli, 2002. cap., 36. p. 509-21.
32. Palaez-Alvarez, V.M.; Szmrecsányi, T.; Tango, J.S. Determinants of technological innovation in the shortening industry. In: **International Meeting On Fats & Oils Technology**, Anais, Campinas, p.129-137, 1991.
33. Paul, S.; Mittal, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 37(7): 635-62, 1997.
34. Pozo-Díez, R. M. **Estudio del proceso de fritura de alimentos frescos y congelados prefritos. Comportamiento del aceite de semilla de girasol de alto contenido en ácido oleico**. Alcalá de Henares, 1995. [Tese de Doutorado em Farmácia - Facultad de Farmacia - Universidad de Alcalá de Henares].
35. Santana, D.M.; Marques, M.M.; Rosa, C.A.R. Determinação por cromatografia gasosa da composição em ácidos graxos e teor de ácidos graxos *trans* oléico em algumas marcas de batata frita. **Bol. Soc. Bras. Cienc. Tecnol. Alim.**, 33: 64-9, 1999.
36. Takeoka, G. R.; Full, G. H.; Dao, L. T. Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats. **J. Agric. Food Chem.**, 45: 3244-9, 1997.
37. Tyagi, V.K.; Vasishtha, A.K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 73: 499-505, 1996.
38. Varela, G.; Ruiz-Roso, B. Frying process in the relation fat/degenerative diseases. **Grasas y Aceites**, 4(3/4): 359-65, 1998.