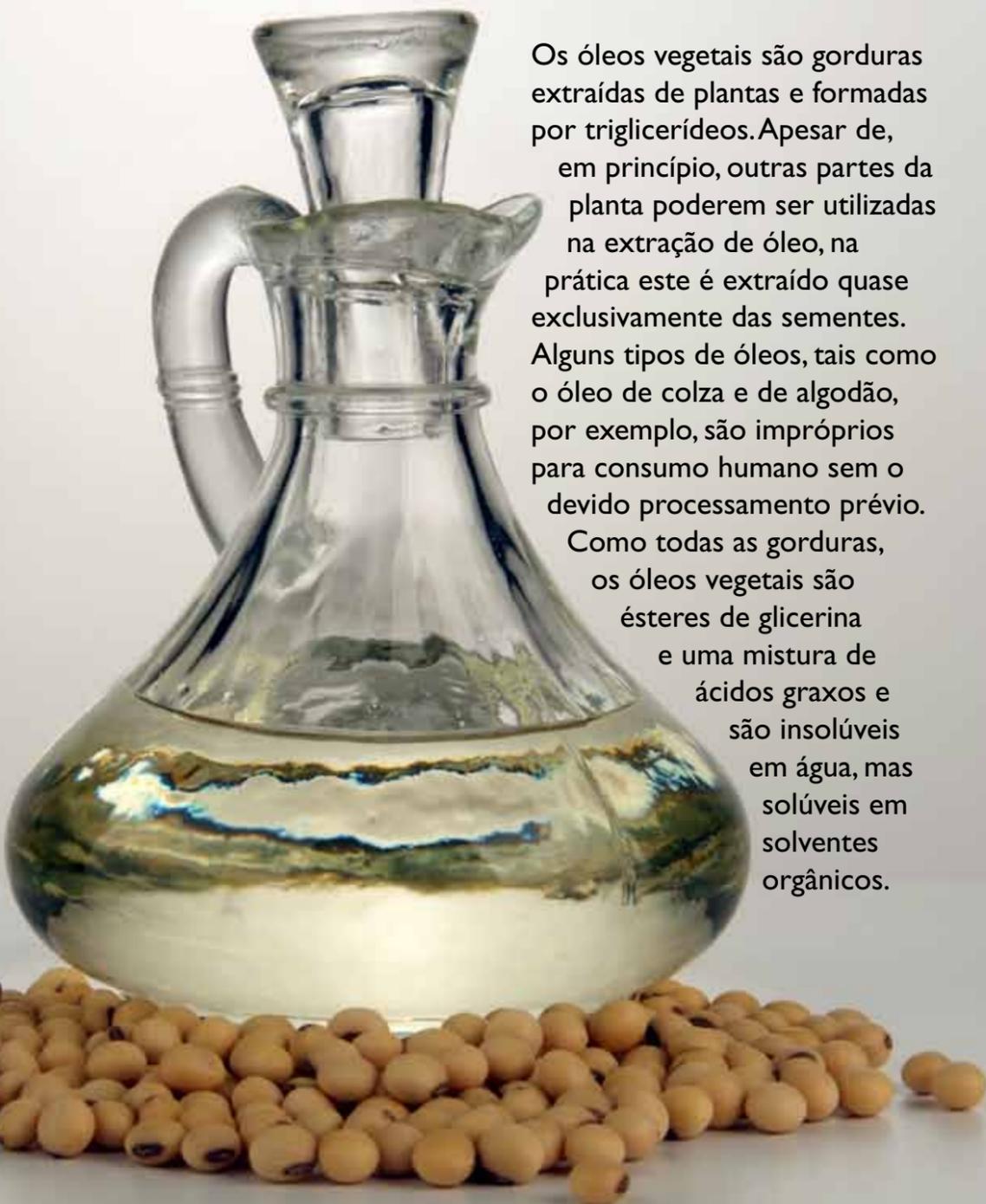


ÓLEOS VEGETAIS

E O ESTRESSE TÉRMICO

Os óleos vegetais são gorduras extraídas de plantas e formadas por triglicerídeos. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração de óleo, na prática este é extraído quase exclusivamente das sementes. Alguns tipos de óleos, tais como o óleo de colza e de algodão, por exemplo, são impróprios para consumo humano sem o devido processamento prévio. Como todas as gorduras, os óleos vegetais são ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos graxos e são insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos.



INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas, sendo que aproximadamente 2/3 são usados em produtos alimentícios, fazendo assim parte integrante da dieta humana. Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos. Os triacilgliceróis são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente, possuem uma consistência de líquido para sólido. Quando estão sob forma sólida são chamados de gorduras e quando estão sob forma líquida são chamados de óleos. Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas.

Os óleos oriundos de frutos, como o azeite de oliva, são denominados azeites. Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente; as gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados.

Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente). De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente). A maioria dos ácidos graxos de óleos comestíveis possui uma cadeia carbônica de 16 a 18 carbonos, embora o óleo de coco contenha um alto grau de ácido láurico com 12 átomos de carbono na sua constituição.

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídeos e não-glicerídeos. Os glicerídeos são definidos como produtos da esterifica-

ção de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, livres ou esterificados, constituindo os óleos e gorduras. Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. Já os ácidos graxos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação. Na Tabela 1, são apresentados o teor de gordura saturada e insaturada e o teor em ácidos graxos em alguns óleos vegetais e, na Tabela 2, a nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

Os não glicerídeos são encontrados em pequenas quantidades em todos os óleos e gorduras. Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente.

Aqueles que ainda permanecem

no óleo refinado, ainda que em traços, podem afetar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser altamente colorido. Alguns exemplos de grupos não-glicerídeos são os fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas.

OS DIFERENTES TIPOS DE ÓLEOS VEGETAIS

Os dois principais óleos vegetais processados e usados na indústria alimentícia são o óleo de soja e o óleo de palma. Em um segundo grupo encontram-se os

TABELA 1 – TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS EM ÓLEOS VEGETAIS

Óleos	Ácido graxo saturado	Ácido graxo monoinsaturado	Ácido graxo linoléico	Poliinsaturado linolênico
CANOLA	6%	58%	26%	10%
GIRASSOL	11%	2%	69%	—
MILHO	13%	25%	61%	1%
OLIVA	14%	77%	8%	< 1%
SOJA	15%	24%	54%	7%

TABELA 2 – NOMENCLATURA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS

Ácido	Símbolo	Ponto de fusão (°C)
Butírico (butanóico)	4:0	-4,2
Capróico (hexanóico)	6:0	-3,4
Caprílico (octanóico)	8:0	16,7
Cáprico (decanóico)	10:0	31,6
Láurico (dodecanóico)	12:0	44,2
Mirístico (tetradecanóico)	14:0	54,4
Palmitico (hexadecanóico)	16:0	62,9
Esteárico (octadecanóico)	18:0	69,6
Araquídico (eicosanóico)	20:0	75,4
Behênico (docosanóico)	22:0	80,0
Lignocérico (tetracosanóico)	24:0	84,2
Oléico (9(Z)-octadecenóico), (ω -9)	18:19	16 - 17
Linoléico (9(Z), 12(Z)-octadecadienóico), (ω -6)	18:26	5,0
Linolênico (9(Z), 12(Z), 15(Z)-octadecatrienóico), (ω -3)	18:33	11,0

óleos de canola, girassol e milho. Os óleos de algodão, amendoim e coco fazem parte de um terceiro grupo.

Óleo de soja. A soja é uma leguminosa domesticada pelos chineses há cerca de cinco mil anos. Sua espécie mais antiga, a soja selvagem, crescia principalmente nas terras baixas e úmidas, junto aos juncos nas proximidades dos lagos e rios da China Central. Há três mil anos, a soja espalhou-se pela Ásia, onde começou a ser utilizada como alimento. Foi no início do século XX que a soja passou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos. No Brasil, o grão chegou com os primeiros imigrantes japoneses, em 1908, mas foi introduzida oficialmente no Rio Grande do Sul em 1914. Porém, a expansão da soja no Brasil aconteceu nos anos 70, com o crescente interesse da indústria de óleo e a demanda no mercado internacional.

O óleo de soja é o mais utilizado no mundo. Apresenta cor levemente amarelada, límpida, com odor e sabor suave característico. É bastante utilizado no ramo alimentício, tanto domiciliar quanto na indústria. Apresenta alto teor de ácido linoléico (ômega 6), além de ácido oléico (ômega 9) e ácido linolênico (ômega 3).

Óleo de palma. O óleo de palma, também conhecido como óleo de dendê, é cultivado há mais de cinco mil anos. A palmeira, *Elaeis guineensis*, é originária da Guiné Ocidental, na África. No começo do século XV foi introduzida em alguns países da África, Sudeste Asiático e América Latina, todos ao longo da zona equatorial. Foi introduzida na Malásia em 1870, como planta ornamental. Foi somente em 1917 que passou a ser plantada comercialmente, de forma sistemática. A grande expansão do óleo de palma ocorreu nos anos 60, quando o governador da Malásia investiu em um forte programa de diversificação e desenvolvimento agrícola. No Brasil, foi introduzida pelos escravos no século XVI, e seu consumo limitou-se durante muito tempo ao conhecido azeite de dendê, tradicionalmente usado na culinária baiana. O verdadeiro desenvolvimento do óleo de palma no Brasil foi devido a criação da empresa Agropalma,



em 1982, que iniciou suas atividades de produção e extração do óleo de palma. O óleo de palma bruto é uma das fontes naturais mais ricas em carotenóides, com concentrações de aproximadamente 700 a 1.000ppm, principalmente betacarotenos e alfa-carotenos. É rico em vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis). Cerca da metade dos ácidos graxos do óleo de palma são do tipo saturado. Possui coloração levemente amarelo avermelhado e está entre os óleos mais produtivos do mundo, sendo que aproximadamente 80% da produção mundial é destinada a aplicação alimentícia, e os outros 20% restantes para finalidades

não alimentícias. Dentre as finalidades alimentícias pode-se citar o azeite de dendê, margarinas, sorvetes, bolachas, etc. A palma também produz palmiste, óleo extraído do caroço da fruta, cujas propriedades e especificações são bastante similares as do óleo de coco.

Óleo de canola (colza). Embora a colza fosse cultivada na Europa desde o século XIII, o seu uso não se intensificou até o desenvolvimento da energia a vapor, quando se descobriu que o óleo de colza aderiria muito mais às superfícies banhadas por água ou vapor do que qualquer outro lubrificante. O óleo

de colza era conhecido por conter alto teor de ácidos eicosenóicos e erúcicos, ambos não sendo considerados como indispensáveis para o desenvolvimento humano. Em 1974, o Dr. Baldur Stefansson, fitogenetista da Universidade de Manitoba, no Canadá, desenvolveu a primeira variedade de colza (*double low*), com níveis reduzidos de ácidos erúcicos e glucocinolatos. Essa variedade, batizada de *Tower*, foi a primeira a preencher os requisitos de qualidade usados para identificar o cultivo dessa semente fortemente melhorada e conhecida pelo nome de canola. Esse nome foi registrado inicialmente pela *Western Canadian Oilseed Crushers Association*, para referir-se ao óleo, torta e semente provenientes de variedades contendo 55mg a menos de ácido erúcico no óleo, e 3mg ou menos por grama de glucinolatos normalmente medidos na torta. Posteriormente, em 1980, os direitos de registro da marca foram transferidos para a *Canola Council of Canada* e, em 1986, foi definido que os requisitos para uso da marca exigiam que o óleo contivesse menos de 2% de ácido erúcico e que os componentes sólidos da semente contivessem menos de 30 micromoles de glucinolatos por grama. O óleo de canola, comparado aos outros óleos existentes, apresenta o menor teor de ácidos graxos saturados (7%), possui alto teor de monoinsaturados (61%), e 32% de poliinsaturados, com 11% de ácido alfa-linoléico (ômega-3). O óleo de canola tem coloração amarelada com sabor e odor característico.

Óleo de girassol. Originário da América do Norte, o girassol era utilizado como alimento pelos índios americanos. Ao ser introduzido na Europa e na Ásia, no século XVI, a beleza da

flor conquistou espaço como planta ornamental e horta. O potencial do girassol como óleo vegetal foi descoberto pelos russos. Hoje, a planta é cultivada em todos os continentes. O óleo de girassol é considerado um produto nobre por suas qualidades nutricionais. Possui alto teor de ácido linoléico e de vitamina E. É um óleo límpido, de cor amarelo dourado claro, com odor e sabor suave característico. É bastante utilizado para o preparo de alimentos, como saladas, cozidos, conservas e pratos finos.

Óleo de milho. Originário das Américas, o milho (*Zea mays*) foi o principal alimento das populações pré-colombianas. Ainda é um item alimentar importante no México, América Central, Antilhas e América Andina. Após a colonização da América, espalhou-se pelo mundo. Hoje, 70% da produção se destina à alimentação animal. Parte do



restante fica para a produção de óleo. Diferentemente das nozes, do amendoim e do gergelim, não é fácil ver o milho como grão oleaginoso. É que o óleo está em especial no germe ou embrião da semente, formada ainda pela película ou pericarpo e pelo endosperma, que é a reserva de amido e energia. No processamento, o germe é separado, seco e seu óleo removido por prensas mecânicas e/ou solventes. Então é refinado até

atingir o grau de pureza em que é consumido. Grande parte da produção vai para a fabricação de margarinas e o restante é embalado para uso culinário. O óleo do milho apresenta cor amarelo claro, odor e sabor suave característico. Possui uma composição favorável em termos de ácidos essenciais, sendo considerado um óleo de alta qualidade. O óleo extraído da fibra de milho é uma fonte de fitosteróis, fitostanóis, ferulato éster de sitostanol e campesterol, e são utilizados como produto redutor de colesterol. Contém ácidos graxos poliinsaturados linoléico (ômega-6) e linolênico (ômega-3).

Óleo de algodão. O algodão é conhecido desde 5000 a.C. e, 15 séculos antes de Cristo já era cultivado na Índia, onde se fabricava tecidos com suas fibras. A introdução do algodoeiro na Europa pode ser atribuída a Alexandre III, o Grande (336-323 a.C.), mas seu uso, durante muito tempo, foi extremamente restrito. Quando os espanhóis colonizaram a América, o algodão já era utilizado pelos nativos do novo continente. Existem diversas variedades de plantas algodoeiras. Na China, Índia, Paquistão e países vizinhos, cultivava-se uma variedade asiática que não existe em outras regiões do mundo. O algodão egípcio é nativo da América Central, sendo cultivado tanto no Egito quanto no Sul dos Estados Unidos e na América do Sul. Na região Leste da América do Norte, os colonizadores ingleses encontraram um outro tipo de algodão nativo, chamado de Upland, hoje um dos mais difundidos no mundo. O óleo de caroço de algodão é extraído da amêndoa. Esse óleo tem um leve sabor de castanha, com coloração

dourada claro ao amarelo avermelhado, que pode variar de acordo com o grau de refinamento. Contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo o principal compo-

nente o ácido linoléico (ômega-6) e ácido oléico (ômega-9). Esse óleo é utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.

Óleo de amendoim. O amendoim é a semente comestível da planta *Arachis hypogaea L.* da família Fabaceae. Embora confundido com noz, o amendoim é um membro da família da beterraba marinha e seu fruto é do tipo fruto ou vagem. A planta do amendoim é uma erva, com um caule pequeno e folhas tri-folioladas, com abundante indumento, raiz aprumada, medindo entre 30 a 50 cm de altura. As flores são pequenas, amareladas e, depois de fecundadas, inclinam-se para o solo e a noz desenvolve-se subterraneamente. O óleo de amendoim é extraído da semente de amendoim. Apresenta cor amarelo pálido, odor e sabor suave característico. Contém alto teor de vitamina E. É um óleo de fina qualidade, podendo ser utilizado em pratos especiais, saladas, além da indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética, entre outras.

Óleo de coco. O óleo de coco extra virgem é um produto 100% natural de origem vegetal da espécie *Cocos nucifera L.* Solidifica-se abaixo de 25°C. É prensado a frio, não é submetido ao processo de refinamento e desodorização, sendo extraído a partir da polpa do coco fresco por processos físicos, passando pelas etapas de trituração, prensagem e tripla filtração. Seu índice de acidez é no máximo até 0,5%, o que o caracteriza como um óleo extra virgem. É uma substância graxa que contém cerca de 90% de ácidos saturados extraídos mediante prensagem da polpa ou cerne dos cocos. É um alimento complementar com inúmeras propriedades benéficas para a saúde, proporcionando fortalecimento do sistema imunológico, facilitando a digestão e a absorção de nutrientes. São encontradas diversas substâncias no óleo de coco, entre elas os ácidos graxos essenciais e o glicerol, que é importante para o organismo, pois com ele o corpo produz ácidos graxos saturados e insaturados de acordo com suas necessidades. O óleo de coco extra virgem apresenta um alto índice de ácido láurico, mirístico e caprílico, entre outros.

EXTRAÇÃO E REFINO

Os processos de extração de óleo variam de acordo com a matéria-prima processada. Os dois métodos genéricos empregados na extração de óleos vegetais são a prensagem e a extração por solvente, ou ainda, uma combinação de ambos. Algumas matérias-primas, como a oliva ou a palma, por exemplo, dão ótimos resultados por prensagem; para sementes com alto teor de óleo, como os caroços de algodão ou as sementes de açafrão, costuma-se utilizar uma prensagem prévia seguida de extração por solvente, visando a obtenção de rendimentos mais elevados. A extração por solvente pode recuperar até 95% do óleo, resultado extremamente favorável, comparado com os 80% a 90% que seriam obtidos via prensagem hidráulica ou prensa-parafuso.

Da operação de extração, resulta o óleo bruto e outros subprodutos, dependendo do grão processado. Esse óleo bruto precisa passar por um processo de refino, o qual é mais ou menos complexo, conforme a matéria-prima original e a qualidade do óleo refinado que se deseja obter.

O processo de refino mais complexo envolve sete etapas: degomagem; neutralização ou refinação alcalina; branqueamento ou clarificação; winterização; hidrogenação; desodorização; e interesterificação.

Degomagem. O primeiro passo no processo de refino de muitos óleos é a degomagem. Os óleos são degomados misturando-os com água para hidratar os fosfatídeos, os quais logo a seguir, são removidos por centrifugação. A operação de degomagem pode ainda ser melhorada adicionando ácido cítrico ou fosfórico, ou gel de sílica. A degomagem remove substâncias emulsivas, como a lecitina. Os óleos de algodão não precisam ser degomados, mas os óleos de canola e soja requerem esse processo.

Neutralização. O óleo degomado é então tratado com um álcali (geralmente soda cáustica ou barrilha) para remover os ácidos graxos livres, glicerol, carboidratos, resinas e metais. O óleo e o álcali são misturados, formando sabões, as chamadas borras, que são removidas por centrifugação dos ácidos graxos que

são recuperados. Os sabões residuais são removidos com água quente.

O óleo de algodão pode também ser refinado por um processo chamado de refino por micelas. Esse processo permite que o óleo seja refinado no estado de micela, na planta de extração por solvente, antes da remoção do solvente. Esse método possibilita maior rendimento e, segundo alguns especialistas, resulta em um óleo de cor mais clara.

Clarificação. Do óleo neutralizado são removidos os pigmentos carotenóides e mucilagens que dão uma cor mais escura ao óleo, pois este precisa tornar-se claro, cristalino e apetecível. O óleo é então submetido a aquecimento e agitação, em tanques especiais, onde são adicionadas terras diatomáceas ou carvão ativo, que tem como objetivo absorver os pigmentos colorantes e mucilagens presentes e, quando da filtração, carregá-los para fora do óleo. Os óleos nessa fase quase não possuem mais cor e apresentam valor de peróxido de aproximadamente zero.

Winterização. Os óleos de soja não requerem esse tratamento, porém os óleos de canola, milho, girassol, cártamo, amendoim e algodão, devem passar pelo processo de winterização (do inglês, inverno), ainda chamado de congelamento. Os óleos que serão armazenados em locais frios necessitam desse processo para evitar que se tornem turvos com o frio, o que depõe contra a qualidade de qualquer óleo comestível. Essa fase visa exclusivamente a retirada da estearina natural, uma gordura de alto ponto de fusão, porém, em pequena quantidade dissolvida no óleo, sendo praticamente imperceptível em temperatura ambiente. O processo consiste no resfriamento gradativo do óleo vegetal, em células especiais, a 5°C a 6°C, durante aproximadamente 36 horas. Dessa forma, as pequenas quantidades de estearina solidificam-se, aglutinando-se umas as outras, e formando flocos maiores no meio do óleo, os quais são possíveis de serem filtrados. Em resumo, trata-se de uma separação por cristalização.

Hidrogenação. Em tanques hidrogenadores ou conversores, o óleo refinado e clarificado é tratado com gás hidrogênio puríssimo, ou seja, o



hidrogênio é borbulhado através do óleo sob condições especiais de temperatura e pressão. O hidrogênio, na presença do catalisador previamente adicionado ao óleo, produz uma reação química que modifica a característica do óleo, convertendo-o em gordura. Em outras palavras, o catalisador sensibiliza o óleo a ponto de permitir a entrada do hidrogênio em sua molécula (a adição de hidrogênio às ligações duplas carbono-carbono), aumentando seu ponto de fusão, e transformando-o em gordura. A hidrogenação é um processo seletivo que pode ser controlado de forma a produzir diferentes níveis de endurecimento, variando desde os mais líquidos

até os mais sólidos.

O óleo, agora gordura fundida, contendo ainda o catalítico, é resfriado levemente e segue para o processo de pós-branqueamento, idêntico ao processo de branqueamento. O processo de pós-branqueamento tem como objetivo a total eliminação de quaisquer resíduos de catalítico, bem como permite lapidar a coloração da gordura fundida, mantendo-a em alto padrão de qualidade. Do pós-branqueamento, a gordura fundida segue para o processo de desodorização.

Desodorização. A desodorização pode ser feita por processo contínuo ou descontínuo (por lote). Sua finalidade é remover as substâncias voláteis

dos óleos e gorduras, que lhes dão sabores e odores diversos (característicos ou adquiridos), mediante processo por arraste de vapor. Entre essas substâncias encontram-se os ácidos graxos livres voláteis, os triglicérides de baixo peso molecular, impurezas, etc. As altas temperaturas e o vácuo quase absoluto usados nesse processo garantem um produto completamente estéril, apresentando sabor e odor neutros e suaves. Trata-se de um dos produtos mais puros que se pode oferecer ao consumo. Poucos produtos são tão limpos quanto o óleo refinado, clarificado e branqueado.

Nessa fase, depois de pesado, o óleo ou gordura é depositado no desodorizador, aquecido à alta temperatura (200°C a 260°C) e submetido a alto vácuo (71cmHg). No fundo do tanque desodorizador é borbulhado vapor seco, arrastando em sua trajetória para cima os ácidos graxos livres (voláteis), os triglicérides de baixo pesos molecular, etc., e carregando-os para fora do sistema através do vapor contínuo. Esse processo dura algumas horas, após o qual o produto é resfriado a 60°C / 70 °C e, logo depois da análise do controle de qualidade, é liberado para o acondicionamento. É nessa fase do processo que se adicionam aos óleos os elementos antioxidantes (ou outros aditivos), cujo objetivo é prolongar a vida útil do produto, evitando a formação de ranço, mesmo quando submetidos a condições adversas.

Interesterificação. Esse processo permite que os ácidos graxos sejam redistribuídos na estrutura do glicerol. Sua natureza não é alterada e trata-se, realmente, de um simples rearranjo molecular. Os glicerídeos triinsaturados são sólidos e líquidos. É formado o máximo de glicerídeos mistos possíveis para se obter uma consistência favorável, em margarinas, por exemplo.

O processo geralmente utiliza métodos catalíticos a baixa temperatura. O óleo é aquecido, agitado e misturado com o catalisador a uma temperatura de 90°C. Também existem métodos enzimáticos. O processo não modifica o grau de saturação e o estado isomérico dos ácidos graxos, mas pode melhorar as propriedades funcionais do óleo.

OS ÓLEOS VEGETAIS E O ESTRESSE TÉRMICO

Os alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa. Isso também pode ser observado durante as fases de refino dos óleos vegetais. As modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas como:

a) auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;

b) polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200°C e 300°C, na ausência de oxigênio;

c) oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);

d) modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;

e) modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;

f) modificações químicas, que podem ser de três tipos: hidrólise dos triacilgliceróis, que resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos; oxidação, que ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas; e polimerização, com extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poliinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

Há alguns anos, aumentou o interesse sobre os efeitos fisiológicos que os óleos e gorduras aquecidos a elevadas temperaturas, principalmente na presença de ar, exercem sobre o organismo humano. No processo de fritura, o alimento é submerso em óleo quente, que age como meio de transferência de calor. Deve-se ainda considerar que parte do óleo utilizado para a transferência de calor é absorvido pelo alimento e torna-



sensoriais e nutricionais se modificam. Quando o alimento é submerso no óleo quente em presença de ar, o óleo é exposto a três agentes que causam mudanças em sua estrutura: 1) a água, proveniente do próprio alimento e que leva a alterações hidrolíticas; 2) o oxigênio, que entra em contato com o óleo e a partir de sua superfície leva a alterações oxidativas e, finalmente, 3) a temperatura em que o processo ocorre, resultando em alterações térmicas, como isomerização e reações de cisão (aldeídos e cetonas), formando diversos produtos de degradação, como epóxidos e hidroperóxidos. Portanto, as formas de deterioração de óleos vegetais são a hidrólise, a oxidação, e a polimerização. Sendo a oxidação a principal causa de deterioração, ela provoca alterações do sabor, textura, aroma e da cor nos alimentos, ocasionando perda do valor nutricional e gerando toxidez.

A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química: óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito utilizados na culinária e na indústria, tem-se exigido de pesquisadores e técnicos especializados, novos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, sendo, portanto, de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para um rigoroso controle de qualidade. Segundo a *German Society for Fat Research* (DGF), por exemplo, o óleo de fritura é considerado deteriorado se a acidez estiver acima de 1%. Um dos principais fatores que determinam a estabilidade de uma substância é a sua estrutura molecular. Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbônica são um alvo de ata-

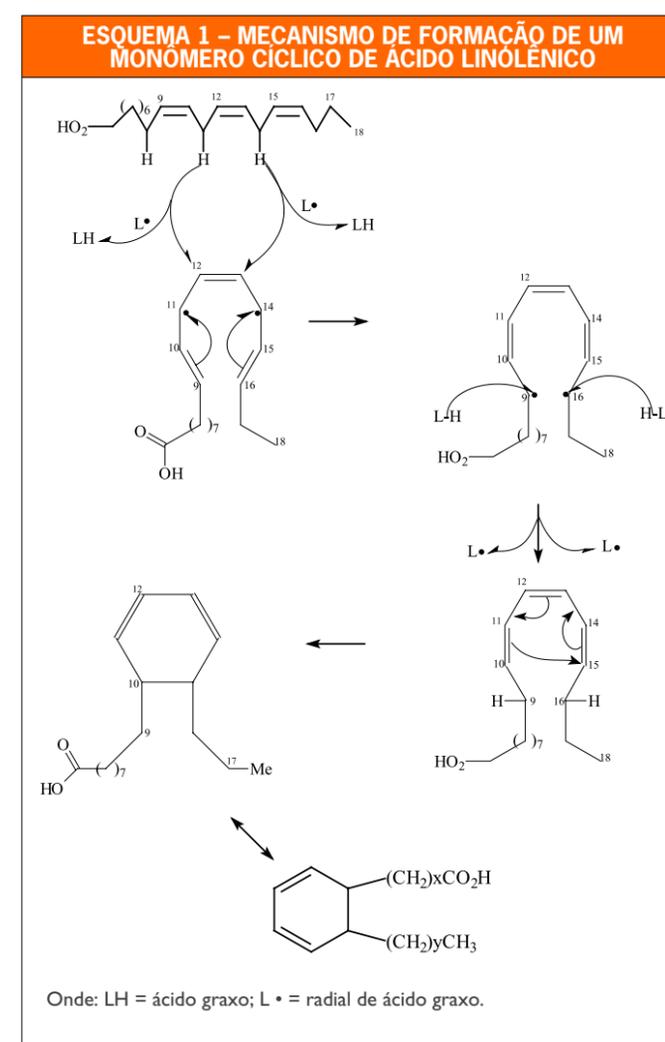
se parte da dieta, exigindo-se óleos de boa qualidade no preparo dos alimentos e que permaneçam estáveis por longos períodos de tempo.

Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura, uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação. Com o decorrer das reações, as qualidades funcionais,

que importante de agentes oxidantes, como radicais livres, enzimas e metais que atuam como catalisadores de processos oxidativos e da foto-oxidação. Os radicais livres são compostos resultantes da quebra de peróxidos e hidroperóxidos, formados durante o processo de oxidação dos óleos e que dão origem a compostos de oxidação secundária, como aldeídos e cetonas, responsáveis pelo odor desagradável (ranço).

Como a reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio ou elétrons, tal reação pode ser acelerada pelo calor, luz (foto-oxidação), ionização, traços de metais (Cu e Fe), metaloproteínas e pela enzima lipoxigenase. Um dos mecanismos mais importantes é o da foto-oxidação. É um mecanismo independente da formação de radicais livres e da presença de oxigênio e depende de “sensores”, como a clorofila e a mioglobina. Não apresenta período de indução e na presença de luz e oxigênio, transferem energia para a formação de peróxido. Sua principal contribuição à alteração dos óleos e gorduras está na mudança da configuração da insaturação de *cis* para *trans*.

Contudo, nos óleos e gorduras de origem vegetal, os isômeros *trans* estão praticamente ausentes. Exceto uma pequena quantidade residual que permanece durante a fase de hidrogenação, o que é inevitável. Em alguns produtos, como margarinas, porém, foram encontrados valores de ácidos *trans* excessivamente elevados (~25%). Durante o refino do óleo, é possível que traços de resíduos indesejáveis, como os isômeros *trans* e monômeros cíclicos de ácidos graxos, estejam presentes (veja esquema 1). No refino do óleo de colza (rico em ácido erúico, [22:1]), na fase de desodorização são produzidos isômeros



trans numa porcentagem superior a 5% do total de ácidos graxos do óleo e uma quantidade de monômeros cíclicos de ácidos graxos em torno de 650 mg/kg de óleo, quando condições severas são usadas (5 a 6 horas a 250°C). O principal responsável pela formação destes monômeros é alta concentração do ácido linolênico e que sob aquecimento prolongado e por um período de tempo longo, sofre ciclização por meio da reação de Diels-Alder.

Os monômeros cíclicos são compostos resultantes da oxidação dos óleos vegetais e fazem parte dos resíduos não-voláteis. Os monômeros mais comuns provêm de ácidos graxos com 18 carbonos, poliinsaturados, que ciclizam e sofrem uma dupla substituição no anel. A formação de monômeros cíclicos é mais pronunciada nos aquecimentos intermitentes dos óleos vegetais. De-

pendendo das condições de aquecimento, a concentração de monômeros cíclicos varia de 736ppm (0,07%) a 1,80ppm (0,18%) no óleo aquecido. Outra preocupação é a formação de polímeros. Há duas classes de polímeros: os polímeros oxidativos e os polímeros térmicos, formados por degradação térmica, que indicam degradação dos óleos vegetais.

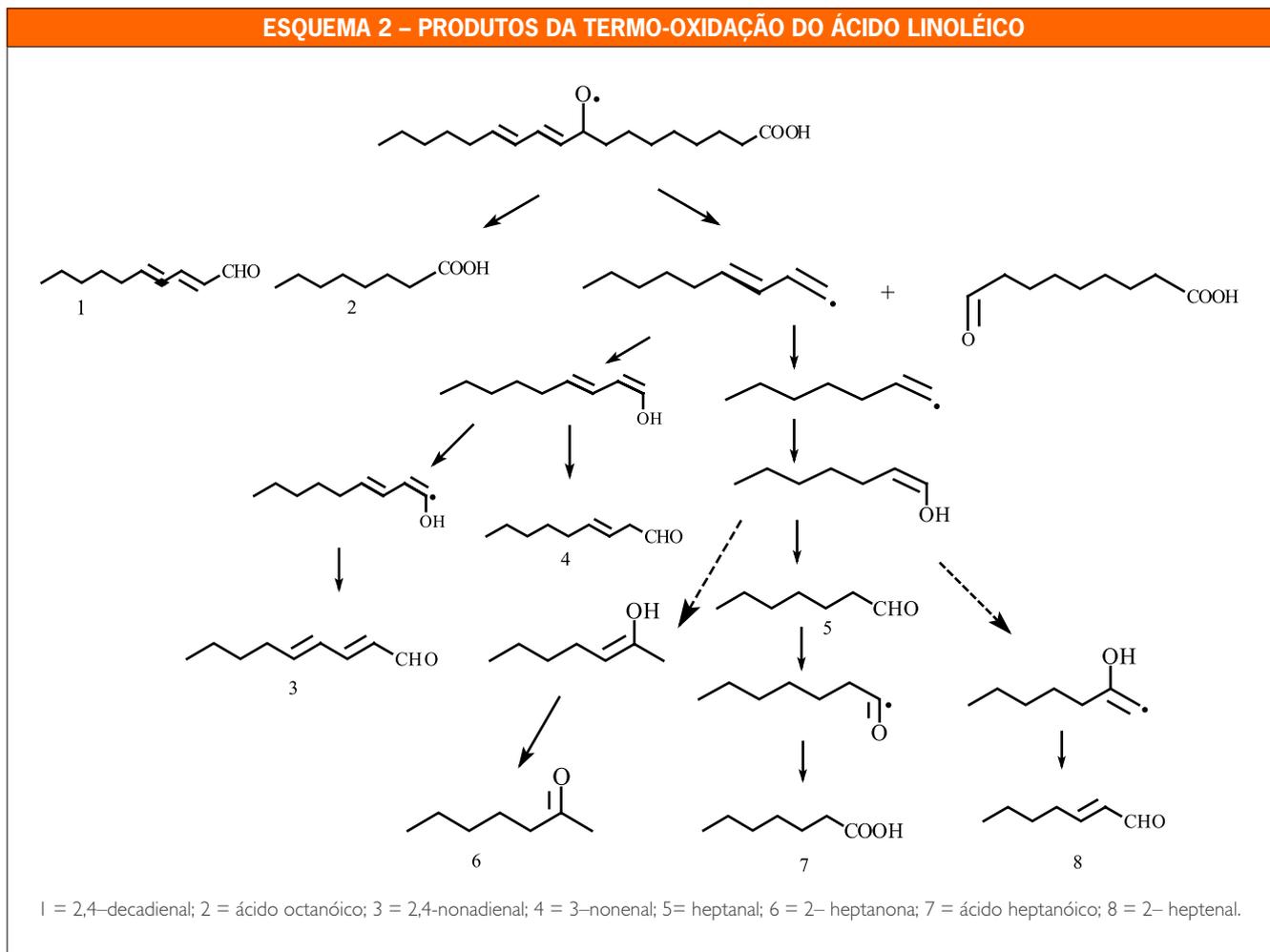
Uma outra alteração sensível é a rancidez hidrolítica muito comum durante o armazenamento de alimentos, na qual a fração lipídica presente é lentamente hidrolisada pela água à temperatura elevada ou por enzimas lipolíticas. Tipicamente, ácidos graxos contendo de quatro a dez carbonos, conferem reversão do sabor em alimentos, como sabor de sabão, por exemplo, inerente à hidrólise dos azeites de coco e dendê em alimentos de confeitaria. Além disso, os hidroperóxidos são formados em óleos vegetais que

possuem alto teor de ácidos graxos poliinsaturados (canola e soja, por exemplo) durante a estocagem, na presença de traços de oxigênio. Isso resultará também numa reversão do sabor do óleo pela formação de produtos voláteis, resultantes do processo de degradação de hidroperóxidos termolábeis em radicais alcóxil (veja Esquema 2).

Por exemplo, a formação de hidroperóxidos e dienos conjugados, está relacionada à baixa na concentração de α -tocoferóis (um antioxidante natural). Logo, a formação de hidroperóxidos e dienos conjugados, alvos fáceis de ataques por radicais livres, formados sob altas temperaturas, deterioram o óleo, tornando-o impróprio para o consumo.

Dentre os fatores que influenciam as alterações que surgem nos óleos durante a fritura, alguns têm maior influência:

ESQUEMA 2 – PRODUTOS DA TERMO-OXIDAÇÃO DO ÁCIDO LINOLÉICO



em temperaturas superiores a 200°C há decomposição máxima dos óleos; a formação de peróxidos durante o aquecimento e sua decomposição durante o ciclo de resfriamento produzem muitos radicais livres e, por conseguinte, severa deterioração dos óleos; quanto maior a superfície de contato do óleo com o ar, maior será a sua deterioração; e ao se colocar óleo fresco sobre o óleo de fritura, acelera sua decomposição.

OS ÓLEOS VEGETAIS E OS BENEFÍCIOS À SAÚDE

Pesquisas revelaram que muitos dos componentes encontrados naturalmente nos óleos vegetais têm propriedades benéficas para a saúde. Está provado que, uma vez isolados e concentrados, alguns destes ingredientes ativos podem ser utilizados para tratar uma série de doenças, desde a síndrome do cólon

irritável até à doença hepática crônica. Da mesma forma, há muito tempo se sabe que as propriedades de muitos ácidos graxos e outros componentes dos óleos vegetais aportam benefícios para a saúde.

O número de ingredientes ativos identificados, até então, nas sementes de oleaginosas é impressionante. Muitos desses componentes encontram-se nos produtos finais - os óleos -, enquanto outros podem ser parcial ou totalmente eliminados durante o processo de refinação.

A vitamina E é um poderoso antioxidante, sendo que os óleos vegetais são uma importante fonte alimentar desta vitamina. Cada ácido graxo também apresenta propriedades específicas. O ácido linoléico é o ácido graxo poliinsaturado com propriedades hipocolesterolêmicas, sendo que o ácido alfa-linoléico também se encontra relacionado com a saúde cardíaca. O ácido ricinoléico é um ingrediente ativo do óleo de rícino, sen-

do um poderoso estimulante laxativo, enquanto que o ácido gama-linoléico é responsável pelos principais benefícios atribuídos ao óleo de onagra, utilizado para tratar dores no peito e eczemas atópicos.

Os fitoesteróis são encontrados nos óleos vegetais, nomeadamente a partir dos óleos de gérmen. Atualmente, os níveis de fitoesteróis naturalmente encontrados em muitos óleos vegetais (óleo de milho: 968mg/100g, óleo de gérmen de trigo: 553mg/100g, e azeite: 221mg/100g) podem também contribuir significativamente para a diminuição dos níveis de colesterol sanguíneo.

Existem muitos outros ingredientes benéficos que podem ser extraídos e concentrados a partir do processo de refinação de subprodutos, tais como os betacarotenos, vitamina K, fosfatidilcolina, utilizada no tratamento de doenças hepáticas, e a fosfatidilserina, utilizada na prevenção do envelhecimento cerebral.