

## LIPOPEROXIDAÇÃO DOS ÓLEOS ALIMENTARES

### LIPID PEROXIDATION OF VEGETABLE OILS

**Ricardo Felisberto, Luis Lamas, Márcio Lopes, Pedro Sousa, Ana L. Rodrigues**

Centro de Investigação em Ciências Veterinárias (CICV), Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Campo Grande, 376, 1749 - 024 Lisboa

**Resumo:** *Este trabalho tem por objectivo fazer uma revisão de alguns conceitos sobre a lipoperoxidação dos óleos e gorduras alimentares no uso quotidiano, bem como as implicações envolvidas nos processos de aquecimento durante a fritura e reutilização..*

**Abstract:** *This paper aims to review some concepts about lipid peroxidation of alimentary oils and fats in everyday use, as well as the implications involved in the processes of heating during frying and reuse.*

### INTRODUÇÃO

Actualmente, os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços são usados em géneros alimentícios fazendo parte da dieta humana. Os lipídios, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos gordos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações (Costa, 1993).

Os óleos vegetais são constituídos principalmente de triacilgliceróis (>95%) e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. (Costa, 1993)

A obtenção do óleo vegetal bruto é feita através de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas com recurso a solventes como extractores e prensagem (Gonçalves et al., 2002). Nesta fase, o óleo vegetal contém impurezas como ácidos gordos livres, prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, sendo necessário remover estas impurezas, pelos processos de refinação que envolvem a remoção do solvente, o branqueamento, a

desacidificação e a desodorização (Batista et al., 1999).

O uso quotidiano dos óleos vegetais entre a população, levou à necessidade de se avaliar melhor o seu grau de resistência, principalmente à sua estabilidade ao armazenamento e stress térmico. Na população em geral, é um procedimento comum o consumo de óleos e gorduras, mesmo após terem sido submetidos a altas temperaturas em processos de fritura.

Durante o aquecimento, observa-se um processo simultâneo de transferência de calor e massa. O calor é transferido do óleo para o alimento, e a água que evapora do alimento é absorvida pelo óleo. Assim, os factores que afectam a transferência de calor e massa, afectam as propriedades térmicas e físico-químicas do óleo e do alimento.

O processo de fritura dos alimentos é normalmente realizado em recipientes abertos, a temperaturas elevadas (180 – 200°C), e em contacto directo com o ar. Estas condições provocam modificações físico-químicas nos óleos (termo-oxidação, rancificação, lipoperoxidação), algumas das quais são observáveis a olho nú como o escurecimento, aumento da viscosidade e formação de espuma e fumo. Essas

transformações afectam as características sensoriais do óleo em uso e influenciam na aceitabilidade do produto frito, além de produzirem efeitos tóxicos como irritação gastrointestinal, inibição de enzimas, destruição de vitaminas e carcinogénese, quando da ingestão contínua e prolongada de produtos rancificados (Dobarganes et al., 1989).

Em Portugal, o decreto de lei 106/2005 de 29 de Junho fixa as características a que devem obedecer as gorduras e os óleos vegetais destinados à alimentação humana e as condições a observar na sua obtenção ou tratamento, bem como as regras da sua comercialização. Este decreto estipula o valor máximo de 15 miliequivalente de oxigénio activo/kg para as gorduras e óleos virgens e 10 miliequivalente de oxigénio activo/kg para gorduras e óleos refinados sem antioxidantes.

O uso de óleos vegetais in natura na culinária tem vindo a aumentar entre a população, que procura actualmente, hábitos alimentares mais saudáveis como o consumo de óleos comestíveis ricos em triacilgliceróis insaturados.

Os óleos e gorduras constituem os principais componentes dos alimentos insolúveis em água, possuindo poucos sítios reactivos na molécula, de modo que a ocorrência de reacções (rancificação) durante o processamento e armazenamento do alimento é menos variada que as de compostos solúveis em água como carboidratos e proteínas (Araújo, 1999).

## ÓLEOS E GORDURAS

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 gordos. 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 disso é de referir que são compostos por uma molécula de glicerol associada a três moléculas de ácidos gordos (Faria et al., 2002). Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicéridos (importantes como emulsionantes); ácidos gordos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróides e vitaminas (Faria et al., 2002).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbónica, sendo líquidos à temperatura ambiente; as gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido à sua constituição em ácidos gordos saturados.

Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente) (Fennema, 2000). De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente) (Giese, 1996).

## COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras apresentam como componentes substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias:

a) Glicéridos e b) Não-Glicéridos.

a) Glicéridos: são definidos como produtos da esterificação de uma molécula de glicerol com até três moléculas de ácidos gordos. Os ácidos gordos 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 reactividade química. Já os ácidos gordos insaturados, contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbónico; são mais reactivos e mais susceptíveis a termo-oxidação (Giese, 1996)

b) Não-Glicéridos: em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não-glicéridos. Os óleos vegetais brutos possuem menos de 5% e os óleos refinados menos de 2%. Na refinação, alguns destes componentes são removidos completamente, outros parcialmente.

Aqueles que ainda permanecem no óleo refinado, ainda que em vestígios, podem afectar as características dos óleos devido a alguma propriedade peculiar, como apresentar acção pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado ou ser muito colorido. Alguns exemplos de grupos não-glicéridos são os fosfatos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol); esteróis (estigmasterol); ceras (palmitato de cetila); hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno); carotenóides; clorofila; tocoferóis (vitamina E); lactonas e metilcetonas (Faria et al., 2002)

### **COMPORTAMENTO DOS ÓLEOS VEGETAIS SOB STRESS TÉRMICO**

Os alimentos que contêm óleos e gorduras degradam-se durante o armazenamento em atmosfera de oxigénio, devido à auto-oxidação. Quando estes são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reacções de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa (Dobarganes et al., 1989). Este fenómeno também pode ser observado durante as fases de refinação dos óleos vegetais (Gomes et al., 2003). Segundo 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 e 300°C, na ausência de oxigénio;
- c) Oxidação Térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigénio 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 (Araújo, 1999):

- Hidrólise dos Triacilgliceróis: resulta na libertação de ácidos gordos, glicerina, mono e diglicéridos;
- Oxidação: ocorre nos ácidos gordos com ligações duplas;
- Polimerização: extensa condensação de monómeros de ácidos gordos polinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

Desde há alguns anos, tem aumentado 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-se parte da dieta, exigindo-se pois óleos de boa qualidade na preparação dos alimentos e que permaneçam estáveis por longos períodos de tempo.

Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura, uma complexa série de reacções produz inúmeros compostos de degradação. Com o decorrer das reacções, as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais também se modificam (Faria et al., 2002). Quando o alimento é submerso no óleo quente em presença de ar, o óleo é exposto a três agentes que causam mudanças na sua estrutura: 1) a água, proveniente do próprio alimento e que leva a alterações hidrolíticas; 2) o oxigénio que entra em contacto com o óleo e a partir da sua superfície leva a alterações oxidativas e, finalmente, 3) a temperatura em que o processo ocorre, resultando em alterações térmicas, como isomerização e reacções 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, provocando alterações do sabor, textura, aroma e da cor nos alimentos, ocasionando perda do valor nutricional e gerando toxicidade (Fennema, 2000).

A estabilidade térmica dos óleos depende da sua estrutura química: óleos com ácidos gordos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito utilizados na culinária e na indústria, tem-se exigido a investigadores e técnicos especializados, novos métodos analíticos capazes de avaliar as condições de processamento, sendo, portanto, de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica dos óleos vegetais para um rigoroso controlo de qualidade (Araújo, 1999). Segundo a German Society for Fat Research (DGF), por exemplo, o óleo de fritar é considerado deteriorado se a acidez estiver acima de 1%. Um dos principais factores que determinam a estabilidade de uma substância é a sua estrutura molecular. Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbónica são um alvo de ataque importante de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais que actuam 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”) (Adhvaryu et al., 2000)

Como a reacção de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigénio ou remoção de hidrogénio ou electrões, tal reacção 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 pressão de oxigénio e depende de “sensores” como a clorofila e a mioglobina. Não apresenta período de indução e na presença de luz e oxigénio, transferem energia para a formação de

peróxido. A sua principal contribuição à alteração dos óleos e gorduras, está na mudança da configuração da insaturação de cis para trans (Araújo, 1999)

Contudo, nos óleos e gorduras de origem vegetal, os isómeros trans estão praticamente ausentes. Excepto 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%) (Barrera-Arellano & Block, 1993). Durante a refinação do óleo, é possível que traços de resíduos indesejáveis como os isómeros trans e monómeros cíclicos de ácidos gordos estejam presentes. Na refinação do óleo de colza (rico em ácido erúcido, na fase de desodorização são produzidos isómeros trans numa percentagem superior a 5% do total de ácidos gordos do óleo e uma quantidade de monómeros cíclicos de ácidos gordos em cerca de 650 mg/kg de óleo, quando condições severas são usadas (5–6h a 250°C).

O principal responsável pela formação destes monómeros é alta concentração do ácido linolénico e que sob aquecimento prolongado e por um período de tempo longo, sofre ciclização por meio da reacção de Diels–Alder.

Os monómeros cíclicos são compostos resultantes da oxidação dos óleos vegetais e fazem parte dos resíduos não-voláteis. Os monómeros mais comuns provêm de ácidos gordos com 18 carbonos, poliinsaturados, que ciclizam e sofrem uma dupla substituição no anel. A formação de monómeros cíclicos é mais pronunciada nos aquecimentos intermitentes dos óleos vegetais. Dependendo das condições de aquecimento, a concentração de monómeros cíclicos varia de 736 ppm (0,07%) a 1803 ppm (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 rancificação hidrolítica muito comum durante o armazenamento de alimentos, na qual a fracção lipídica presente é lentamente hidrolisada pela água à temperatura elevada ou por enzimas lipolíticas. Além disso, os hidroperóxidos são formados em óleos vegetais que possuem alto teor de ácidos gordos poliinsaturados durante a armazenagem, na presença de vestígios de oxigénio. Isto resultará também numa reversão do sabor do óleo pela formação de produtos voláteis, resultantes do processo de degradação de hidroperóxidos termolábeis em radicais alcóxil.

Por exemplo, a formação de hidroperóxidos e dienos conjugados, está relacionada à diminuição da concentração de  $\alpha$ -tocoferóis (um antioxidante natural) (Deiana *et al.*, 2002). 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 (Brenes *et al.*, 2002)

De entre os factores que influenciam as alterações que surgem nos óleos durante a fritura, alguns têm maior influência:

- a) O Efeito da Temperatura: em temperaturas superiores a 200°C há decomposição máxima dos óleos;
- b) Aquecimento Intermitente: onde a formação de peróxidos durante o aquecimento e sua decomposição durante o ciclo de arrefecimento, produzem muitos radicais livres e por conseguinte, severa deterioração dos óleos;
- c) Efeito da Razão Superfície / Volume: quanto maior a superfície de contacto do óleo com o ar, maior será a sua deterioração;
- d) Efeito da Adição de Óleo Fresco: ao se colocar óleo fresco sobre o óleo de fritura, acelera sua decomposição.

## CONCLUSÕES

Os óleos e gorduras são uma fonte importante de transferência de calor no processo de fritura dos alimentos. Contudo, sua reutilização sistemática, comum nos dias

de hoje, pode causar alterações na estrutura molecular, dando origem a compostos altamente reactivos como os radicais livres de ácidos gordos, que por sua vez originam aldeídos, dienos conjugados, hidroperóxidos, monómeros cíclicos e compostos poliméricos pesados que passam a fazer parte do alimento podendo causar danos à saúde do consumidor.

Os óleos vegetais poliinsaturados utilizados nos alimentos são bons para o organismo, mas quando submetidos a processos oxidativos, como a foto-oxidação e a termo-oxidação, as suas ligações duplas são alvos fáceis na decomposição desses óleos, transformando-os numa série de produtos secundários prejudiciais ao organismo. O aquecimento intermitente, sob a acção do oxigénio atmosférico acelera muito o mecanismo de deterioração dos óleos e gorduras, pela acção da hidrólise, oxidação e termo-oxidação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adhvaryu, A., Erhan, S.Z., Liu, Z.S. & Perez, J.M. (2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermoch Acta*, 364(1-2): 87.

Araújo, J.M.A. (1999). Química de Alimentos: teoria e prática (2ª ed., 416 p.). Viçosa: UFV.

Barrera-Arellano, D. & Block, J.M. (1993). Ácidos grasos trans en aceites liidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. *Grasas y Aceites*, 44(4-5), 286-293.

Batista, E., Monnerat, S., Kato, K., Stragevitch, L. & Meirelles, A.J.A. (1999). Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short - Chain Alcohols. *J Chem Eng Data*, 44(6), 1360-1364.

- Brenes, M., García, A., Dobarganes, M.C., Velasco, J. & Romero, C. (2002). Influence of Thermal Treatments Simulating Cooking Processes on the Polyphenol Content in Virgin Olive Oil. *J Agric Food Chem*, 50(21) 5062-5967.
- Costa Neto, P. R. (1993). Estudos Preliminares sobre Alterações e Purificação do óleo de Soja usado em Frituras Múltiplas. Dissertação apresentada à Universidade Federal do Paraná para obtenção do grau de mestre. Curitiba.
- Decreto de lei n.º 106/2005 de 29 Junho. Novo regime para as gorduras e óleos comestíveis.
- Deiana, M., Rosa, A., Cao, C.F., Pirisi, F. M., Bandino, G. & Dessì, M.A. (2002). Novel Approach to Study Oxidative Stability of Extra Virgin Olive Oils: Importance of  $\beta$ - Tocopherol Concentration. *J Agric Food Chem*, 50(15), 4342-4346.
- Dobarganes, M.C., Pérez-Camino, M. C., Márques-Riz, G. (1989). Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. *Grasas y Aceites*, 40(1),35-38.
- Faria, E.A., Leles, M.I.G., Ionashiro, M., Zuppa, T.O. & Antoniosi Filho, N. R. (2002). Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. *Ecl. Quím*, 27,111-119.
- Fennema, O.R. (2000). *Química de los alimentos* (2ª ed., 1258 p.). Zaragoza: Acríbia.
- Giese, J. (1996). Fats, Oils and Fat Replacers. Food Technology Special Report. 13. Gomes, T., Caponio, F. & Delcuratolo, D. (2003). Fate of oxidized triglycerides during refining of seed oils. *J Agric Food Chem*, 51(16), 4647-4651.
- Gonçalves, C., Batista, E. & Meirelles, A.J.A. (2002). Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *J Chem Eng Data*, 47(3), 416-420.