

Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura

Elaine Abrão Assef Sanibal¹
Jorge Mancini Filho²

A fritura por imersão total é um método altamente eficiente pela sua rapidez. As características principais desse processo são: a alta temperatura e a rápida transferência de calor. A aceitação dos alimentos processados por fritura é universal e apreciada por diferentes grupos populacionais.

Os óleos utilizados na fritura implicam em aspectos nutricionais importantes, envolvendo o transporte das vitaminas lipossolúveis, o fornecimento dos ácidos graxos essenciais das séries $\omega 6$ e $\omega 3$, precursores dos eicosanóides, o aporte energético e por apresentarem ampla aceitação pelas diversas camadas sociais (Perkins & Erickson, 1996).

Durante o processo de fritura de imersão, os óleos são continuamente expostos a vários fatores que levam a uma grande diversidade de reações químicas, tais como: hidrólise, oxidação e polimerização da molécula do triacilglicerol (Takeoka *et al.*, 1997). Há evidências que animais de laboratório alimentados com óleos ou gorduras exaustivamente processadas em fritura, podem apresentar alterações metabólicas que resultam na perda de peso, supressão do crescimento, diminuição do tamanho do fígado e dos rins, má absorção de gorduras, diminuição da taxa de dessaturação dos ácidos graxos linoléico e α -linolênico, aumento da taxa de colesterol no fígado e fertilidade reduzida (Eder, 1999).

O processo de oxidação, de acordo com Nawar (1996), pode ser acelera-

do através da presença de contaminantes, tais como: metais que apresentam mais de um estado de valência (cobalto, cobre, ferro, manganês e níquel), encontrados na maioria dos óleos comestíveis, originários da própria terra, onde suas sementes foram cultivadas ou através de equipamentos utilizados no processo de refino, de estocagem ou de cocção.

O número, a posição e a geometria das duplas ligações na molécula do ácido graxo, afetam a taxa de oxidação. Assim, por exemplo, os isômeros *cis* são mais susceptíveis à oxidação do que os isômeros *trans* e os não-conjugados mais reativos do que os conjugados.

A presença de ácidos graxos livres pode incorporar metais catalíticos presentes no equipamento ou nos tanques e recipientes de estocagem, provocando o aumento da taxa de oxidação.

A taxa de oxidação dos óleos e gorduras é independente da pressão de oxigênio, quando o fornecimento de oxigênio é ilimitado. Entretanto em baixa pressão de oxigênio a taxa de oxidação é proporcional à pressão do oxigênio. Os efeitos da pressão do oxigênio são influenciados por outros fatores, tais como: a temperatura e a área superficial.

A temperatura é também importante em relação aos efeitos da pressão parcial do oxigênio na taxa de oxidação. Com o aumento da temperatura, a taxa de concentração de oxigênio torna-se menos influente, pois o oxigênio é menos solúvel em temperatura elevada.

A taxa de oxidação aumenta de acordo com a área superficial, onde o óleo ou a gordura são expostos ao contato com o ar. Entretanto, quando a relação volume e superfície aumenta, reduzindo a pressão parcial do oxigênio, a taxa de oxidação se torna menor.

Há dois fatores benéficos quanto à manutenção da qualidade dos óleos e gorduras durante o processo de fritura. O primeiro é o vapor formado a partir da umidade do alimento que arrasta subprodutos do processo de oxidação e o segundo é a reposição de óleo ou gordura durante o processo de fritura, que diluem os subprodutos do processo de oxidação.

Devido a complexidade do processo, não há um único método pelo qual podemos detectar todas as situações que envolvem a deterioração de óleos no processo de fritura. A determinação do ponto de descarte, tem impacto econômico significativo implicando em maior custo, quando o óleo for descartado muito cedo e pela perda da qualidade do alimento, quando descartado tardiamente. Alguns indicadores utilizados por restaurantes e *fast-foods*, para determinar o ponto de descarte do óleo ou da gordura são: alteração de cor, a presença de fumaça em temperaturas de fritura, presença de espuma e alterações do aroma e do sabor (O'Brien, 1998).

Por outro lado, apenas com base nas características sensoriais, a avaliação da deterioração de óleos e gorduras no processo de fritura, se torna

1. Doutoranda;

2. Professor Titular. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental - Fac. Ciências farmacêuticas - Universidade de São Paulo - e-mail: sanibal@usp.br, jmcancini@usp.br

subjetiva e instável. A determinação dos compostos polares, na maioria dos casos, é o método que fornece a medida mais segura do processo de deterioração. Para o monitoramento durante a operação de fritura, onde não há a migração da gordura do alimento para o meio de fritura, a mudança na constante dielétrica é um método simples, assim como também, a utilização dos testes rápidos. Alguns métodos isolados como o índice de peróxido e a determinação de ácidos graxos livres se prestam mais para a fase inicial no processo de oxidação, por isso não são medidas recomendadas para avaliação da deterioração de óleos e gorduras de fritura.

Frituras por imersão

Há dois tipos de fritura por imersão: contínua e descontínua. A fritura contínua normalmente utilizada pelo mercado industrial para fritura de *snacks* extrusados, massas fritas, pré-fritura e fritura de batatas e a fritura descontínua utilizada principalmente, pelo mercado institucional que compreende as redes de *fast-food*, restaurantes e pastelarias. Do ponto de vista prático, independente do tipo de fritura, o equilíbrio do calor em uma fritadeira é necessário para permitir a preparação do alimento frito sem que este fique encharcado. O equilíbrio de calor refere-se à relação entre o calor introduzido e o calor necessário. A habilidade da fritadeira para aquecer a gordura é geralmente medida em Btu/h e é inerente ao seu modelo. O desempenho satisfatória de uma fritadeira está relacionada em manter o calor de acordo com a demanda.

A exigência de calor é uma função de como, rapidamente, é removida a umidade do alimento, através da evaporação da umidade do alimento por ebulição. A adição do alimento na fritadeira, reduz a temperatura do óleo e o sistema de aquecimento deverá estar apto a recuperar a temperatura mais rapidamente em relação à temperatura que perdeu. A temperatura do óleo é mantida durante a fritura com uma evolução contínua do vapor.

As temperaturas empregadas no processo de fritura são geralmente em torno de 162 a 196°C. As principais

considerações para temperatura de fritura são: tempo excessivo para fritar em temperatura baixa e degradação do óleo ou gordura em temperaturas de fritura muito altas. Temperaturas elevadas, 200 a 220° C, parecem ter um papel importante na formação de subprodutos lipídicos, assim como monômeros cíclicos de ácidos graxos e ácidos graxos isoméricos geométricos, e um ponto crítico não somente para a quantificação de produtos formados, mas também para a natureza desses componentes. Sebedio (1996), estudou comparativamente os óleos de soja e de amendoim em fritura de batata em diferentes temperaturas. Trinta operações de fritura foram conduzidas à 180, 200 e 220° C em um período de 15 dias, uma fritura de manhã e outra à tarde. Não houve reposição lipídica até o final das trinta operações. Os resultados indicaram que os óleos já continham uma quantidade de isômeros geométricos do ácido linoléico e o óleo de soja continha isômeros monotrans, devido ao processo de refino. As quantidades de isômeros do ácido linoléico, assim como os isômeros do ácido linolênico, somente aumentaram a partir da 10ª fritura à 220° C, enquanto que nenhuma diferença foi indicada às temperaturas de 180 e 200° C. Isômeros *trans* do ácido linolênico foram formados a 200° C. A quantidade de monômeros cíclicos aumentaram a partir do momento que houve aumento da temperatura e do número de frituras. Não houve diferença na quantidade de monômeros cíclicos nos produtos fritos nos dois óleos, entretanto proporções relativas de monômeros cíclicos foram diferentes para o produto frito em um óleo contendo uma apreciável quantidade de ácido linolênico (óleo de soja) comparado com as batatas fritas no óleo de amendoim.

Regulamentação que controla a qualidade de óleos e gorduras utilizados no processo de fritura de imersão

O Brasil não tem nenhum regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras no processo de fritura. As Normas que regulamentam a ade-

quação de um óleo para o consumo no Brasil, as NTA 50, prevêem alguns itens físico-químicos para controle da adequação do óleo, assim como: índice de iodo, valor de peróxido e índice de acidez, no entanto não se referem aos óleos e gorduras de fritura. Excepcionalmente, no município de São Paulo, a SEMAB, Secretaria do Meio Ambiente, responsável em fiscalizar estabelecimentos como lanchonetes, restaurantes, pastelarias, etc. adotou o Oil Test da empresa Policontrol, para auxiliar os fiscais no monitoramento da qualidade de óleos e gorduras utilizadas em fritura de imersão.

Alguns parâmetros analíticos podem ser utilizados na avaliação da característica da qualidade de óleos e gorduras. O índice de iodo depende da composição do óleo, sendo útil em óleos não processados. Óleos interestificados ou hidrogenados têm seus índices de iodo alterados, de modo que a caracterização do óleo através do índice de iodo se torna muito difícil, sendo necessário um ajuste da metodologia para cada tipo de óleo, tipo de interestificação e grau de hidrogenação.

O índice de peróxido é aplicável em estágios iniciais da oxidação. Durante o processo de oxidação, o valor de peróxido atinge um pico e depois declina. Assim, esse não é o melhor parâmetro analítico para ser utilizado em óleos e gorduras de fritura.

O índice de acidez apesar de não ser o melhor índice analítico para avaliar a qualidade do óleo ou gordura de fritura, é o parâmetro químico escolhido pela norma brasileira. O índice de acidez utilizado como ponto de referência pela NTA 50 é de 0,3% de ácido oléico para óleos e gorduras vegetais refinados.

Nos Estados Unidos, a Food and Drug Administration (FDA) não estabeleceu um regulamento para controle de óleos de fritura, uma vez que não foi determinado que óleos de fritura utilizados em fritura de imersão são prejudiciais a saúde. Assim, o código de proteção alimentar do FDA, contém um manual de padrões para assegurar práticas higiênicas e de operações adequadas na manutenção de equipamento em estabelecimentos alimentícios.

A partir de inquéritos em 36 cidades dos Estados Unidos realizados en-

tre 1989 e 1994 em 50 Departamentos Estaduais de Saúde e Alimentos, pode-se constatar a inexistência de qualquer lei ou regulamento para controlar a utilização de óleos e gorduras para fritura em restaurantes e estabelecimentos alimentícios. Neste levantamento verificou-se apenas a exigência de que óleos e gorduras utilizados em estabelecimentos, como por exemplo, *food-service*, sejam obtidos de fornecedores oficialmente aprovados.

Vários estudos relatam um interesse na legislação ou regulamento que exija informação aos clientes do tipo de óleo a ser utilizado em preparação de alimentos fritos e a concentração de gordura saturada. Alguns países da Europa, como: Bélgica, França, Alemanha e Suíça, as amostras de óleo de fritura de estabelecimentos comerciais são submetidas, entre outras análises e testes rápidos, à quantificação de compostos polares os quais não deve ultrapassar 25%.

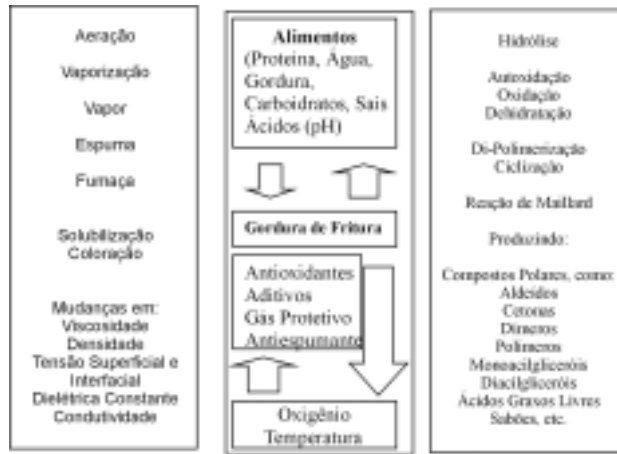
Leis e regulamentos para controle da qualidade de óleos e gorduras de fritura foram adotados por poucos países. No entanto, alguns países fornecem guias práticos como recomendação de boas práticas na operação de fritura e procedimentos para análises, onde se controla a qualidade dos óleos, gorduras e alimentos fritos.

Transformações físicas e químicas no processo de fritura

As mudanças físicas que ocorrem no óleo ou gordura durante o processo de fritura incluem: escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma. As alterações químicas podem ser resumidas em três tipos diferentes de reações: os óleos e gorduras podem hidrolisar para formar ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou podem oxidar para formar peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos,

hidróxidos e cetonas e/ou podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol e se associarem, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos.

As reações que ocorrem no processo de fritura foram esboçadas por Gertz (2000), de acordo com o esquema abaixo:



Esquema 1: Transformações químicas e físicas no processo de fritura.

Através de análises qualitativas e quantitativas os hidroperóxidos isoméricos *cis* e *trans*, tanto geométricos como de posição formados a partir do oleato, linoleato e linolenato, foram identificados em óleos e gorduras de fritura através de modernos equipamentos analíticos. Podendo-se identificar os isômeros geométricos *trans* de ácidos graxos essenciais (ácido linoléico, 18:2n-6 e ácido alinolênico, 18:3n-3), originados pelo aquecimento durante o processo de fritura de imersão ou pelo refino de óleos durante o tratamento térmico. Ovesen *et al.* (1998), examinaram a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados *trans* em gorduras de fritura utilizadas pelas redes de *fast-food*, Burger King e Mc Donald's. As gorduras destas redes de *fast-food*, continham grande quantidade de ácidos graxos *trans* C18:1, 21,9±2,9% e 16,6±0,4%, respectivamente.

Romero *et al.* (2000), avaliaram a produção de ácidos graxos *trans* em fritura de imersão de alimentos congelados (peixe, atum, croquetes, batatas

pré-fritas, etc.) com diferentes óleos, azeite de oliva extra virgem, óleo de girassol com alta concentração de ácido oléico e óleo de girassol, em 20 operações de fritura, com reposição contínua e sem reposição. Os óleos de fritura extraídos apenas das batatas, foram analisados através de cromatografia gás-líquida. O ácido elaidico foi o ácido graxo *trans* mais abundante no óleo de oliva extra virgem de fritura e extraído das batatas. Enquanto que, isômeros *trans* do ácido linoléico foram mais abundantes no óleo de girassol. O óleo de girassol com alta concentração de ácido oléico ficou entre os dois. Os dados fizeram com que os autores concluíssem que a reposição lipídica freqüente contribuiu com a melhora da qualidade dos alimentos fritos, devido a menor quantidade de ácidos graxos *trans*. Os óleos sem reposição lipídica apresentaram maiores quantidades de ácidos graxos *trans*. Vários fatores devem ocorrer, entre os quais, a adição de óleo fresco dilui a concentração dos compostos produzidos durante a fritura, e adiciona os antioxidantes que ajudam a manter a composição dos óleos de fritura.

Sanibal & Mancini-Filho (2000), avaliaram as mudanças na composição dos ácidos graxos de óleo de soja (OS) e gordura parcialmente hidrogenada de soja (GPHS) utilizados no processo de fritura. De acordo com as tabelas 1 e 2, pode-se verificar que o processo de fritura leva a uma diminuição na concentração dos ácidos graxos polinsaturados, por conseqüência um aumento proporcional dos ácidos graxos saturados e um aumento na formação de ácidos graxos *trans*, tanto no OS como na GPHS. Porém, a formação de isômeros *trans* dos ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados, ocorreram em menores proporções na GPHS, confirmando a sua maior estabilidade em relação ao OS. No entanto, a concentração de ácidos graxos *trans* foi menor no óleo de soja.

Implicações nutricionais

As frituras apresentam limitações do ponto de vista nutricional. Efeitos antinutricionais dos óleos e gorduras de fritura têm sido estudados desde a década de 1950. Ruiz *et al.* (1995), coletaram amostras através do Servi-

Tabela 1. Composição de ácidos graxos (%) de óleo de soja em diversos tempos no processo de fritura de batata.

Horas de fritura	0	10	20	30	40	50
Total saturados	15,24 ^f	17,38 ^e	18,94 ^d	21,01 ^c	22,59 ^b	23,26 ^a
Total monoins.	22,69 ^e	23,89 ^d	24,75 ^c	25,95 ^b	26,67 ^a	26,64 ^a
Total polins.	59,90 ^a	52,95 ^b	46,61 ^c	40,45 ^d	35,54 ^e	32,58 ^f
Total mono <i>trans</i>	0,00 ^f	2,10 ^e	6,35 ^d	9,11 ^c	11,99 ^b	14,27 ^a
Total poli <i>trans</i>	2,10 ^e	3,26 ^a	3,08 ^b	3,11 ^a	2,97 ^c	2,85 ^d
Não identificados	0,07	0,22	0,27	0,37	0,24	0,40

^{a,b,c,d} Médias na mesma linha seguidas de letras diferentes, diferem significativamente entre si ao nível de 5%.

Tabela 2. Composição de ácidos graxos (%) de gordura de soja em diversos tempos no processo de fritura de batata.

Horas de fritura	0	10	20	30	40	50
Total saturados	21,89 ^d	23,07 ^{cd}	23,91 ^c	23,98 ^{bc}	25,41 ^{ab}	25,55 ^a
Total monoins.	36,01 ^a	33,91 ^b	33,60 ^b	33,15 ^b	32,90 ^b	33,02 ^b
Total polins.	12,76 ^a	11,23 ^b	9,96 ^c	8,87 ^d	8,06 ^e	7,30 ^f
Total mono <i>trans</i>	20,22 ^d	23,60 ^b	24,93 ^{bc}	27,06 ^{ac}	27,12 ^{ac}	28,01 ^a
Total poli <i>trans</i>	8,70 ^a	7,96 ^b	7,29 ^c	6,68 ^d	6,22 ^e	5,89 ^f
Não identificados	0,42	0,23	0,31	0,26	0,29	0,23

^{a,b,c,d} Médias na mesma linha seguidas de letras diferentes, diferem significativamente entre si ao nível de 5%.

ção de Inspeção da Junta de Andalucía na Espanha de restaurantes e *fast-foods*. Quando observaram que a média dos compostos polares, ácidos graxos livres e ácidos graxos alterados, foi de 25,56% , 6,35% e 10,01%, respectivamente. Por outro lado, Skrokki (1995), avaliou a qualidade dos óleos e gorduras de fritura, através do valor de acidez, ponto de fumaça, valor de *Fritest*, cor e aroma em 49 amostras coletadas na Finlândia em restaurantes e *fast-foods*. Quando observou que a média para o valor de acidez foi de 1,3 e ponto de fumaça 198° C. O *Fritest* deu um valor médio de 2,7. Visualmente os óleos tinham uma boa aparência e a cor marron escura foi observada em poucas amostras. O atributo aroma, indicou uma boa avaliação quando comparado com o padrão. Das amostras examinadas, 16% deveriam ser trocadas, porque estavam com a qualidade comprometida.

Durante a fritura a degradação termo-oxidativa leva à formação de triacilgliceróis de grupos acil insaturados com modificações nas suas propriedades nutricionais e a formação de muitos compostos oxidados e polimerizados, a maioria com polaridade mais alta do que a molécula de

triacilglicerol original. González-Muñoz *et al.* (1998), pesquisaram a digestibilidade da oleína de palma utilizada em fritura, no lúmen intestinal de ratos jovens, como também os compostos das alterações termo-oxidativa e hidrolítica, formados durante o processo de fritura. De acordo com os resultados, a oleína de palma utilizada em repetidas operações de fritura de batata sem reposição, apresentou aumento de compostos poliméricos e triacilgliceróis oxidados. Os compostos formados pela oxidação possivelmente inibem ou pelo menos retardam a ação da lipase pancreática na hidrólise de triacilgliceróis não oxidados. A digestibilidade foi bastante diminuída com o aumento dos compostos poliméricos.

Sob condições de fritura, os óleos e gorduras são levados à formação de inúmeros isômeros geométricos *trans* dos ácidos graxos oléico, linoléico e a-linolênico (Bretillon *et al.*, 1998). Há controvérsias sobre a significância dos ácidos graxos *trans* na nutrição humana, particularmente no que concerne seus efeitos negativos no perfil das lipoproteínas, com implicações desfavoráveis na aterosclerose. Há evidências de que a modesta ingestão de áci-

dos graxos *trans* pode afetar o perfil das lipoproteínas, aumentando a lipoproteína de baixa densidade (LDL), diminuindo a lipoproteína de alta densidade (HDL) e aumentando a lipoproteína a (Lpa) (Ascherio & Willett, 1997). Uma outra questão é se os ácidos graxos *trans*, são melhores ou piores do que os ácidos graxos saturados, substituídos no consumo de alguns alimentos fritos, gorduras e margarinas. Sundram *et al.* (1997), estudaram os efeitos do ácido eláidico no perfil das lipoproteínas em humanos normolipídicos em relação ao ácido graxo saturado. Dessa forma, os objetivos desse estudo foram a substituição de ácidos graxos *trans* por certos ácidos graxos saturados (12:0 + 14:0 e 16:0) ou monoinsaturados (*cis* 18:1). Os resultados demonstram a diferença entre os efeitos dos ácidos graxos saturados e *trans* no metabolismo das lipoproteínas em humanos. Os ácidos graxos *trans* diminuíram o HDL enquanto que os ácidos graxos saturados aumentaram o HDL e ambos aumentaram o LDL.

Apesar das controvérsias, os ácidos graxos *trans* têm sido cada vez mais pesquisados, tanto no campo tecnológico, como em relação aos aspectos nutricionais. Várias propostas tem surgido como uma alternativa na formulação da gordura vegetal hidrogenada sem isômeros *trans*. Modificações futuras na legislação, possivelmente incluirão maiores informações para os consumidores.

Tyagi & Vasishtha (1996), investigaram as mudanças quanto às características de qualidade e composição de ácidos graxos do óleo de soja sob as condições de fritura. Mudanças no perfil de ácidos graxos durante a fritura foram, basicamente, entre os ácidos graxos insaturados, considerando que os ácidos graxos saturados (mirístico, palmítico e esteárico) ficaram constantes. O ácido oléico (C18:1) mostrou gradual diminuição de 26,7 para 20,7% depois de 70 horas e chegou a uma perda de aproximadamente 21%. O ácido linoléico (C18:2), depois de 70 horas, deteriorou mais rápido e 52% foi perdido. Perdas de ácido linolênico (C18:3) foram maiores, aproximadamente de 72%. As medidas de insaturação foram dadas pelo valor de iodo. Durante a fritura, uma

progressiva diminuição no valor de iodo, confirmou a perda dos ácidos graxos insaturados. Essa diminuição pode ser atribuída à destruição das duplas ligações pelo processo de oxidação, secção e polimerização.

Todos os PUFAs, ácidos graxos polinsaturados, desempenham papel importante no metabolismo e transporte das gorduras, na função imune e de manutenção da função e integridade das membranas celulares. Os ácidos graxos formados a partir dos ácidos graxos essenciais: araquidônico, eicosapentaenóico e docosahexaenóico, servem como substrato para a biossíntese das prostaglandinas, leucotrienos e tromboxanos. Os eicosanóides derivados do ácido araquidônico (20:4n-6), são potentes pró-inflamatórios e pró-agregatórios, opostos em comparação aos eicosanóides derivados do ácido eicosapentaenóico (EPA), protetores contra doenças coronarianas, hipertensão e doenças inflamatórias, assim como: a artrite reumatóide, a psoríase e a colite ulcerativa.

As incorporações do ácido araquidônico nos fosfolípidos e subsequentemente à biossíntese de eicosanóides ocorrem via cicloxigenase e lipoxigenase.

De acordo com Barrera-Arellano & Block (1993), os ácidos graxos *trans* formados no processo de hidrogenação de óleos vegetais, assim como no processo de fritura de imersão, afetam a disponibilidade de ácidos graxos essenciais. Observa-se também que os efeitos negativos dos ácidos graxos *trans* sobre o metabolismo de ácidos graxos essenciais, não ocorrem quando o ácido linoléico é ingerido em quantidades suficientes junto com os isômeros *trans*. Dietas contendo 2% de ácido linoléico e 20% de isômeros *trans* não apresentaram efeitos adversos nas sínteses de prostaglandinas, na funcionalidade das membranas, na agregação das plaquetas e na oxidação dos ácidos graxos, indicando que 2% de ácido linoléico e o consumo de 8 g/dia de ácidos graxos *trans*, é uma relação segura.

Medidas de deterioração de óleos e gorduras de fritura

A complexidade no processo de fritura implica em inúmeras reações produzindo numerosos produtos de de-

composição. Suas implicações sensoriais e nutricionais são as principais preocupações quanto aos alimentos fritos. A questão é como definir o ponto correto para descartar um óleo ou gordura utilizada na fritura, ou seja, até quando podemos utilizar um óleo ou gordura sem que esse comprometa negativamente o desempenho do produto final e não traga prejuízos à saúde. Na verdade não há um único caminho para se obter essa resposta, pode ser adequado para uma condição, mas totalmente insatisfatório para outras, pois muitas são as variáveis, assim como: óleos ou gorduras utilizadas, tipos de alimentos fritos, muitas vezes no mesmo meio de fritura, tipo de equipamento e condições de operação. Vários são os métodos para monitorar a decomposição oxidativa e termal de óleos durante o processo de fritura, geralmente baseados na polaridade relativa de produtos da decomposição oxidativa, como demonstramos abaixo:

“Fração em Éter de Petróleo Insolúvel”, método desenvolvido na Alemanha, onde os ácidos graxos oxidados são insolúveis em éter de petróleo. Fritsch (1981), fez uma breve revisão sobre métodos para medir a deterioração de óleos e gorduras no processo de fritura. A primeira tentativa para definir uma gordura de fritura deteriorada foi feita pela *German Society for Fat Research* em 1973. Foi recomendado que a gordura de fritura utilizada seja considerada deteriorada se o aroma e sabor estiverem inaceitáveis, ou se a avaliação sensorial for duvidosa, a concentração de éter de petróleo insolúvel em ácidos graxos oxidados for igual ou do que 1,0%; ou se o ponto de fumaça for mais baixo do que 170° C.

“Compostos Polares Totais” por cromatografia em coluna, parece ser o melhor substituto para o método da fração insolúvel de éter de petróleo em ácidos graxos oxidados. Foi demonstrado que 27% de compostos polares equivalem a 1% de éter de petróleo insolúvel em ácidos graxos oxidados. White (1991), fez uma revisão dos métodos para avaliar as mudanças que ocorrem durante o processo de fritura. O reconhecimento da qualidade dos alimentos fritos é comprometido pela qualidade da gordura de fritura. A *German Society for Fat*

Science organizou dois simpósios para fritura em óleo e gordura em 1970 e depois em 1979. Eles propuseram que compostos polares totais, devem ser determinados como complemento da análise sensorial. Esse método se tornou padrão em vários países da Europa que relacionam a ingestão dos óleos e gorduras utilizados em fritura como um risco à saúde.

“Constante Dielétrica” é um equipamento desenvolvido pela Northern States Instrument Corp. (Lino Lakes, MN), cuja medida é a constante dielétrica de separação de líquidos. O instrumento é uma unidade compacta e relativamente barato, é simples para operar e necessita somente de pequena quantidade de amostra para cada medida. O instrumento deve ser equilibrado com óleo fresco, o mesmo utilizado na operação de fritura. Mancini-Filho *et al.* (1986), utilizaram este aparelho no monitoramento de óleos utilizados em *fast-food* dos Estados Unidos, visando o reaproveitamento dos óleos a partir de tratamentos com terras diatomáceas.

Os kits de testes rápidos têm o objetivo de fornecer um resultado imediato para o monitoramento da qualidade e ponto de descarte de óleos e gorduras de fritura. Esses testes são baseados em uma mudança química que ocorre no óleo e gordura durante o processo de fritura, normalmente relacionada com a quantidade de compostos polares.

Oil Test é comercializado pela empresa Policontrol Instr. Contr. Ambie. Ind. e Com. , São Paulo, Brasil. É um teste colorimétrico, relacionado com os compostos polares na concentração de 25 a 27% como ponto de descarte. A reação do óleo com reagentes é comparada com uma escala de quatro cores, representando bom, regular, troca e péssimo.

O Oxifri-Test é comercializado pela empresa Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Alemanha, também sensível a compostos polares em uma concentração de 25 a 27% que define o ponto de descarte. A reação do óleo com reagentes é comparado com uma escala de quatro cores, representando bom, ainda bom, troca e ruim.

O Fritest é comercializado pela empresa Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Alemanha , é um teste

colorimétrico relacionado com a formação de compostos carbonil. A mistura do óleo ou gordura com o reagente é comparado com uma escala de três cores, representando bom, regular e troca.

Al-Kahtani (1991), avaliou a qualidade dos óleos de fritura em restaurantes através de métodos laboratoriais e testes rápidos, entre eles o Fritest e o Oxifrit-test. Os resultados mostraram correlação altamente significativa entre o Oxifrit-test e Fritest com a concentração de compostos polares. Assim também, Dobraganes & Márquez-Ruiz (1998), a partir de análises de um número grande de amostras de óleo e gordura de fritura, coletados em restaurantes, encontraram significativa correlação entre os testes rápidos (Oxifrit-test e Fritest) e o método que avalia a concentração de compostos polares. Em trabalho realizado por Sanibal & Mancini-Filho (2001), verificou-se que a utilização dos testes rápidos, Oxifrit-test, Fritest e Oil test, para monitorar a qualidade de óleo e gordura de fritura, pode ser um indicador do ponto de descarte, considerando que obtiveram uma correlação positiva com os parâmetros físicos e químicos.

Diferentes meios de fritura

No processo de fritura de imersão, óleos e gorduras têm uma função muito importante. Em primeiro lugar asseguram a estabilidade ao produto frito e conferem as características importantes e desejáveis aos alimentos, como: aroma, sabor, cor e a dissolução à boca.

Os fatores que dependem dos óleos e gorduras de fritura são peculiares às suas composições químicas e físicas e/ou causados pela presença de antioxidantes naturais, aditivos e contaminantes.

A rápida perda de antioxidantes presentes nos óleos, durante o processo de fritura, estimula o início da fase de oxidação. Assim, a preocupação é manter os níveis de antioxidantes naturais no processo de refino, para evitar uma iniciação rápida de oxidação na fritura. Durante a fritura, a ausência de tocoferóis é compatível com níveis da degradação de óleos

monoinsaturados

Ruiz *et al.*, (1999), consideraram a variabilidade da qualidade dos óleos de fritura, avaliando a estabilidade oxidativa de batatas fritas preparadas em diferentes óleos, não somente em relação ao nível de insaturação desses óleos, mas também em relação aos níveis de degradação, conforme a diminuição de a-tocoferol. Os níveis de a-tocoferol para óleos sem utilização foram 603 mg/Kg para o óleo de girasol e 650 mg/Kg para o óleo de girasol obtido através de semente geneticamente modificada, com alta concentração de ácido oléico. As mudanças durante a fritura mostraram, claramente, que a susceptibilidade à oxidação na fritura deve ser mais dependente dos antioxidantes remanescentes do que o nível de insaturação.

Os óleos ou gorduras mais apropriados para o processo de fritura, são selecionados através de estudos experimentais que mostram que a alta concentração de ácidos graxos polinsaturados comprometem a estabilidade oxidativa.

Rani *et al.* (1995), avaliaram comparativamente o desempenho do óleo de soja e de óleo vegetal parcialmente hidrogenado em fritura de batata, controlada à 180°C por cinco minutos no período de 60 horas. As batatas foram analisadas a cada 12 horas de fritura, através das características sensoriais e físicas. As batatas fritas em gordura hidrogenada tiveram uma absorção maior em relação às batatas fritas em óleo.

O mesmo tipo de hidrogenação associado a um processo rigorosamente controlado de cristalização e têmpera permite obter uma gordura que se mantém fluida e homogênea à temperatura ambiente facilitando o seu manuseio.

O processo de hidrogenação pode ser levado a um estágio mais avançado, a ponto de se obter uma gordura sólida à temperatura ambiente. Uma gordura desse tipo será bastante resistente às reações oxidativas que ocorrem durante a fritura, produzindo alimentos fritos de melhor qualidade, com maior tempo de vida, com características sensoriais de melhor qualidade (a superfície do alimento frito se apresenta mais crocante e seca). Trata-se de gordura adequada

para operações de baixa vida útil requerida para o alimento frito ou ainda para fritura sob pressão.

Pode-se por outro lado, conduzir o processo de hidrogenação a qualquer nível intermediário entre os acima citados. A estabilidade oxidativa estará em qualquer caso assegurada. A variação está relacionada com a sensação à boca do alimento frito e quanto ao aspecto da sua superfície, melhor para as gorduras de ponto de fusão mais baixo. No caso de salgadinhos consumidos à temperatura ambiente, deve-se utilizar gordura de ponto de fusão não muito alto.

Em virtude das condições de fritura, onde se tem a presença de oxigênio, alta temperatura e umidade, os processos que consistem na mistura de óleos mais susceptíveis à oxidação ricos em ácidos graxos polinsaturados, com outros mais resistentes, ricos em ácidos graxos saturados, têm como objetivo melhorar a vida útil requerida para o alimento frito e a estabilidade do produto frito.

Goburdhun & Jhurree (1995), avaliaram comparativamente óleo de soja puro, a mistura de óleo de soja com oleína de palma e o óleo de soja puro com uma mistura de antioxidantes, no processo de fritura de batata à 180°C, com reposição lipídica durante a fritura. A concentração da oleína de palma foi de 17,27% e a mistura com

antioxidantes consistiu na adição de butil tetrahidroxitolueno (BHT), butil hidroxi-anisol (BHA), galato de propila e ácido cítrico em 250 p.p.m. de óleo de soja puro. De acordo com as mudanças físico-químicas e parâmetros sensoriais, a adição de oleína de palma e antioxidantes, melhorou a qualidade do produto frito e aumentou a estabilidade do óleo.

Os óleos resultantes de sementes geneticamente modificadas são as alternativas mais recentes ou complemento da hidrogenação, que trata da utilização de óleos com a composição de ácidos graxos geneticamente modificados, tendo como objetivo a melhora da estabilidade oxidativa. Assim, foram desenvolvidos os óleos de milho, canola, girassol e girassol com alta concentração de ácido oléico, assim como, canola e óleo de soja com baixa concentração de ácido linolênico.

Há ainda poucos estudos referentes aos efeitos dos produtos de degradação na estabilidade de estocagem de alimentos fritos em óleos de sementes geneticamente modificados.

Warner & Mounts, (1993), avaliaram comparativamente, através do processo de fritura, os óleos de milho, geneticamente modificado, com alta concentração de ácido oléico (65%), com o óleo de milho normal, óleo de milho hidrogenado e com o óleo de girassol com alta concentração de ácido oléico (80-90%). O aroma e sabor das batatas fritas nos diferentes óleos foi avaliado por degustadores treinados depois de estocadas a 60° C. Os óleos foram avaliados de acordo com o aroma e sabor à temperatura ambiente e formação de compostos polares. O óleo de milho geneticamente modificado teve a mais baixa formação de compostos polares a partir de 20 horas de fritura e melhores características de aroma e sabor em relação aos demais óleos.

Ruiz *et al.* (1995), avaliaram em fritura de batata o óleo de girassol obtido de sementes geneticamente modificadas com alta concentração de ácido oléico. A evolução da deterioração através da avaliação dos ácidos graxos alterados (monômeros oxidados, dímeros não-polares, dímeros oxidados, e polímeros) durante a fritura, mostrou que a alteração da termo oxidação depende do nível de

insaturação e obedece a seguinte ordem decrescente: óleo de girassol, óleo de girassol com alta concentração de ácido oléico e a oleína de palma.

Xu *et al.* (1999), avaliaram o processo de fritura de batata em três óleos de canola geneticamente modificados com alta concentração de ácido oléico, com diferentes níveis de ácido linolênico (alta, médio e baixa), em óleo de girassol com alta e média concentração de ácido oléico, em um óleo comercial à base de oleína de palma e um óleo de canola hidrogenado. Somente os óleos comerciais continham aditivos. O óleo de canola com baixa concentração de ácido linolênico e o óleo de girassol foram os melhores dos seis óleos testados na avaliação sensorial, embora o primeiro tenha sido melhor nas avaliações de índice de cor, quantidade de ácidos graxos livres e compostos polares. O óleo de canola com concentração média de ácido linolênico foi tão bom quanto a oleína de palma na avaliação sensorial, mas foi melhor na estabilidade oxidativa. O óleo de canola hidrogenado recebeu as pontuações mais baixas na avaliação sensorial. O óleo de canola com alta concentração de ácido oléico e baixo de ácido linolênico, 2,5% de concentração, foi o melhor adaptado ao processo de fritura de imersão.

Tompkins & Perkins (2000), compararam a fritura de batatas e peixe empanado, utilizando óleos de soja não hidrogenados, parcialmente hidrogenados e geneticamente modificados, com baixa concentração de ácido linolênico (Hid-LoLn), comparando-os com dois óleos de soja hidrogenados tradicionais. De acordo com os resultados analíticos (ácidos graxos livres, valor de anisidina, cor, quantidade de material polimérico, valor de saponificação), não houve diferença significativa entre eles.

A presença de componentes menores, assim como tocoferóis remanescentes, efeitos do processamento (temperaturas, adição de ácido cítrico, agentes antiespumantes) e práticas de fritura (reposição lipídica), todos esses fatores são importantes na estabilidade dos óleos no processo de fritura. Petukhov *et al.* (1999), avaliaram comparativamente no processo de fritura de batata, o óleo de canola geneticamente

modificado com baixa concentração de linolênico e alta concentração de oléico, com o óleo de canola puro e hidrogenado. Os resultados foram analisados de acordo com os teores de ácidos dienólicos conjugados, ácidos graxos livres, polímeros, produtos da oxidação e compostos polares. Os óleos geneticamente modificados mostraram uma pequena melhora na estabilidade oxidativa. A qualidade inicial dos quatro óleos foi similar, exceto em relação à quantidade de tocoferóis presentes. Todos os óleos deterioraram após de 5 dias de fritura, mas as diferenças não foram como esperadas, possivelmente como resultado de variações nos níveis de tocoferol.

Conclusões

No processo de fritura as alterações físicas e químicas de óleos e gorduras, implicam na formação de compostos que podem trazer implicações nutricionais. Assim, conclui-se que há necessidade de se avaliar a concentração destas substâncias e também o grau de comprometimento nutricional e metabólico que as mesmas podem induzir e ainda é de fundamental importância, o monitoramento adequado da qualidade dos óleos e gorduras empregados nos processos de fritura. Outro aspecto que deve ser considerado é a incorporação adequada e o controle de aditivos sintéticos como o BHA, BHT, PG e outros ou naturais como vitaminas e compostos fenólicos que possam retardar o processo oxidativo.

Referências bibliográficas

- AL-KAHTANI, H.A. Survey of quality of used frying oils from restaurants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, v.68, n.11, p.857-862, 1991.
- ASCHERIO, A. & WILLETT, W.C. Health effects of *trans* fatty acids. *Am. J. Clin. Nutr.*, Bethesda, v.66, n.4, p.1006-1010, 1997.
- BARRERA-ARELLANO, D. & BOLCK, J.M. Ácidos grasos *trans* en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. *Grasas Aceites*, Sevilla, v.44, n.4-5, p.286-293, 1993.
- BRETILLON, L.; CHARDIGNY, J.M.; NOEL, J.P.; SEBEDIA, J.L. Desaturation and chain elongation of [1-¹⁴C] mono-*trans* isomers of linoleic and α -linolenic acids in perfused rat liver. *J. Lipid Res.*, New York, v.39, p.2228-2236, 1998.
- DOBAGANES, M.C. & MÁRQUEZ-RUIZ, G. Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. *Grasas Aceites*, Sevilla, v.49, n.3/4, p.331-334, 1998.
- EDER, K. The effects of a dietary oxidized oil on lipid metabolism in rats. *Lipids*, Champaign, v.34, n.7, p.717-725, 1999.