

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

JULIANA ARANTES SILVA

**COMPARATIVO ENTRE GORDURA VEGETAL HIDROGENADA
DE SOJA E OLEÍNA DE PALMA DURANTE PROCESSO DE
FRITURA EM ESCALA INDUSTRIAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPO MOURÃO

2021

JULIANA ARANTES SILVA

**COMPARATIVO ENTRE GORDURA VEGETAL HIDROGENADA
DE SOJA E OLEÍNA DE PALMA DURANTE PROCESSO DE
FRITURA EM ESCALA INDUSTRIAL**

**Comparative between hydrogenated vegetable fat from soy and refined
palm olein during industrial scale frying process**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Tecnologia de
Alimentos da Universidade Tecnológica Federal
do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Ailey Aparecida Coelho
Tanamati.

Coorientador: Prof. Dr. Evandro Bona.

CAMPO MOURÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Câmpus Campo Mourão



JULIANA ARANTES SILVA

**COMPARATIVO ENTRE GORDURA HIDROGENADA DE SOJA E OLEÍNA DE PALMA
DURANTE PROCESSODE FRITURA EM ESCALA INDUSTRIAL**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia de Alimentos.

Data de aprovação: 17 de Dezembro de 2020

Prof.a Ailey Aparecida Coelho Tanamati, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Marcela Boroski, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Prof Paulo Henrique Marco, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Stephani Caroline Beneti, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 17/12/2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e à minha família pela proteção, suporte e amor a cada novo dia.

Aos professores Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati e Dr. Evandro Bona, pela oportunidade, paciência e ensinamentos ao longo deste projeto.

Aos professores Dra. Stéphanie Caroline Beneti, Dr. Paulo Henrique Marco e Dra. Marcela Boroski, por aceitarem e se disponibilizarem para a banca com ótimas sugestões.

Aos alunos que me ajudaram nas análises laboratoriais, Júlio José Mokarzel Biffi e Eron Lucas Dorocz, muito obrigada.

Às colegas do PPGTA que se tornaram grandes amigas: Janmille, Daniela, Talita, Regiane e Luciana.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e UTFPR pelo suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

SILVA, J. A. **Comparativo entre gordura vegetal hidrogenada de soja e oleína de palma durante processo de fritura em escala industrial.** 2020. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2020.

A fritura contínua por imersão é um processo industrial de preparo de alimentos que ocorre em óleo ou gordura sob alta temperatura. Esse processo de cozimento apresenta vantagens pela rapidez, praticidade e desenvolve no alimento características sensoriais agradáveis. O uso inadequado durante o processo de fritura, os óleos e gorduras tornam-se mais suscetíveis a reações de degradação, tornando-se responsáveis pela qualidade sensorial e nutricional do alimento frito. O objetivo do trabalho foi determinar a composição em ácidos graxos, parâmetros físico-químicos de qualidade e caracterização dos compostos voláteis por microextração em fase sólida (SPME) em *headspace* estático e cromatografia em fase gasosa nas amostras de gordura vegetal hidrogenada e oleína de palma refinada, utilizadas no processo de fritura industrial de produtos cárneos em diferentes ciclos de fritura. As análises de controle de qualidade que foram realizadas nas gorduras de fritura foram os índices de acidez, peróxido, iodo, p-anisidina, valor total de oxidação, assim como a extinção específica por absorção na região do ultravioleta. Essas análises são necessárias, pois estão relacionadas as características sensoriais e nutricionais dos alimentos fritos. Os ácidos graxos majoritários nas gorduras sem utilização foram os ácidos palmítico, oleico e linoleico, sendo em média na oleína de palma refinada de 38,65%, 45,17%, 10,07% e para a gordura vegetal hidrogenada de 11,70%, 36,99%, 20,81%, respectivamente. Já nas gorduras submetidas aos ciclos de fritura, os teores dos ácidos palmítico, oleico e linoleico alcançaram na oleína de palma refinada um valor de 39,77%, 45,21%, 10,01% e para a gordura vegetal hidrogenada de 12,30%, 38,74%, 20,86%, respectivamente. Foram identificados ácidos graxos *trans* na gordura vegetal hidrogenada sem utilização em ambos lotes, sendo 14,62% e 21,23%. Os resultados dos índices de acidez e peróxidos encontrados nas amostras ficaram de acordo com a legislação Brasileira vigente. O valor da oxidação total (totox) atingiu, após a fritura, o máximo de 59,22 na oleína de palma refinada e 60,13 na gordura vegetal hidrogenada. As gorduras foram analisadas por espectroscopia nas regiões do ultravioleta e infravermelho médio, sendo possível acompanhar o processo de oxidação e identificar bandas espectrais como a presença de grupos carbonila, e isômeros *cis* e *trans* para a finalidade de avaliar a qualidade das gorduras. Em relação aos compostos voláteis o de maior percentual nas gorduras que ainda não passaram pelo processo de fritura foi o 2-4-decadial e o composto formado em maior quantidade foi a acroleína. Os resultados indicam que o reuso de gordura durante um ciclo de fritura extenso acarreta em uma decomposição indesejada. Diante disso, essas análises são importantes para avaliar a qualidade e característica dos óleos e gorduras utilizados durante o processo de fritura industrial. Em relação ao comparativo entre as duas gorduras, a oleína de palma refinada sofreu menor decomposição,

logo, em termos de oxidação, esta seria a gordura ideal para ser utilizada durante o ciclo de fritura industrial.

Palavras-chave: Compostos orgânicos voláteis. Microextração em fase sólida. Ácidos graxos. Fritura por imersão.

ABSTRACT

SILVA, J. A. **Comparative between hydrogenated vegetable fat from soy and palm olein during industrial scale frying process**. 2020. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Federal Technology University Parana. Campo Mourão, 2020.

Continuous immersion frying is an industrial food preparation process that takes place in oil or fat under high temperature. This cooking process has advantages for its speed, feasibility and develops pleasant sensory characteristics in the food. Inappropriate use during the frying process, oils and fats become more susceptible to degradation reactions, becoming responsible for the sensory and nutritional quality of the fried food. The objective of the work was to determine the composition in fatty acids, quality physical-chemical parameters and characterization of volatile compounds by solid phase microextraction (SPME) in static headspace and gas chromatography in samples of hydrogenated vegetable fat and refined palm olein, used in the industrial frying process of meat products in different frying cycles. The quality control analyzes that were performed on the frying fats were the acidity, peroxide, iodine, p-anisidine indices, total oxidation value, as well as the specific extinction by absorption in the ultraviolet region. These analyzes are necessary because they are related to the sensory and nutritional characteristics of fried foods. The major fatty acids in unused fats were palmitic, oleic and linoleic acids, with 38,65%, 45,17%, 10,07% and for the hydrogenated vegetable fat of 11,70%, 36,99%, 20,81%, respectively. In the fats submitted to the frying cycles, the levels of palmitic, oleic and linoleic acids reached in the refined palm olein a value of 39,77%, 45,21%, 10,01% and for the hydrogenated vegetable fat of 12,30%, 38,74%, 20,86%, respectively. Trans fatty acids were identified in the hydrogenated vegetable fat without use in both batches, 14,62% and 21,23%. The results of the acidity and peroxide indexes found in the samples were in accordance with the Brazilian legislation in force. The total oxidation value (totox) reached, after frying, a maximum of 59.22 in refined palm olein and 60.13 in hydrogenated vegetable fat. The fats were analyzed by spectroscopy in the ultraviolet and medium infrared regions, making it possible to monitor the oxidation process and identify spectral bands such as the presence of carbonyl groups, and cis and trans isomers for the purpose of evaluating the quality of the fats. Regarding volatile compounds, the highest percentage in the fats that have not yet gone through the frying process was 2-4-decadienal and the compound formed in greater quantity was acrolein. The results indicate that the reuse of fat during an extended frying cycle leads to unwanted decomposition. Therefore, these analyzes are important to assess the quality and characteristics of the oils and fats used during the industrial frying process. In relation to the comparison between the two fats, refined palm olein suffered less decomposition, therefore, in terms of oxidation, this would be the ideal fat to be used during the industrial frying cycle.

Keywords: Volatile compounds. Microextraction in solid phase. Fatty acids. Frying by immersion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula de um triacilglicerol.	6
Figura 2 - Fruto de palma.	10
Figura 3 - Suporte para microextração em fase sólida SPME.	28
Figura 4 - Espectros FTIR obtidos das amostras durante o processo de fritura.	44
Figura 5 - Espectros FTIR médios para gordura vegetal hidrogenada e oleína de palma refinada.....	45
Figura 6 - Principais bandas de absorção (de 1600 a 630 cm^{-1}) dos espectros FTIR obtidos para as amostras.	46
Figura 7 - Principais bandas de absorção (de 3100 a 2780 cm^{-1}) dos espectros FTIR obtidos para as amostras.	46
Figura 8 - Gráfico de escores de PC1xPC2xPC3.....	47
Figura 9 - Gráfico de escores da PC1.	48
Figura 10 - Gráfico de Loading.	49
Figura 11 - Gráfico de escores da PC2.	50
Figura 12 - Gráfico de Loading.	50
Figura 13 – Cromatogramas CG-FID e tempos de retenção de cada padrão identificado.	51
Figura 14 - Análise hierárquica de agrupamentos.	57
Figura 15 - Gráfico de scree.	58
Figura 16 - Biplot (A) PC1 e PC2, (B) PC2 e PC3.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e sua nomenclatura.....	7
Tabela 2 - Percentual dos ácidos graxos das fontes lipídicas.....	9
Tabela 3 - Composição de ácidos graxos do óleo de palma bruto e seu percentual.....	11
Tabela 4 - Principais bandas do espectro FTIR (4000 – 400 cm ⁻¹) para óleos e gorduras vegetais.....	19
Tabela 5 - Concentração percentual dos ácidos graxos nas amostras de oleína de palma refinada.....	32
Tabela 6 - Concentração percentual dos ácidos graxos nas amostras e gordura vegetal hidrogenada.....	33
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos das amostras de oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada.....	38
Tabela 8 - Valores do parâmetro físico-químico extinção específica.....	42
Tabela 9 - Percentual de compostos orgânicos voláteis identificados nas gorduras ao longo dos ciclos de fritura.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AA - Ácido araquidônico

AG - Ácidos graxos

AGMI - Ácido graxo monoinsaturado

AGPI - Ácido graxo poli-insaturado

AGS - Ácido graxo saturado

AGT - Ácido graxo *trans*

CG - Cromatografia em fase gasosa

E₂₃₂ - Extinção específica em 232 nm

E₂₇₀ - Extinção específica em 270 nm

FAME - Ésteres metílico de ácidos graxos

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GVH - Gordura vegetal hidrogenada

IA - Índice de acidez

IP - Índice de peróxido

IpA - Índice de p-anisidina

IR - Infravermelho

IV - Índice de iodo

LA - Ácido linoleico

LNA - Ácido alfa-linolênico

OP - Oleína de palma refinada

PC - Componentes Principais

PCA - Análise dos componentes principais

POO - Palmítico-Oleico-Oleico

POP - Palmítico-Oleico-Palmítico

PF1 - Oleína de palma refinada (filé) no ponto 1

PF2 - Oleína de palma refinada (filé) no ponto 2

PF3 - Oleína de palma refinada (filé) no ponto 3

PF4 - Oleína de palma refinada (filé) no ponto 4

PF5 - Oleína de palma refinada (filé) no ponto 5

PS1 - Oleína de palma refinada (*steak*) no ponto 1

PS2 - Oleína de palma refinada (*steak*) no ponto 2

PS3 - Oleína de palma refinada (*steak*) no ponto 3
PS4 - Oleína de palma refinada (*steak*) no ponto 4
PS5 - Oleína de palma refinada (*steak*) no ponto 5
SF1 - Gordura vegetal hidrogenada (filé) no ponto 1
SF2 - Gordura vegetal hidrogenada (filé) no ponto 2
SF3 - Gordura vegetal hidrogenada (filé) no ponto 3
SF4 - Gordura vegetal hidrogenada (filé) no ponto 4
SF5 - Gordura vegetal hidrogenada (filé) no ponto 5
SS1 - Gordura vegetal hidrogenada (*steak*) no ponto 1
SS2 - Gordura vegetal hidrogenada (*steak*) no ponto 2
SS3 - Gordura vegetal hidrogenada (*steak*) no ponto 3
SS4 - Gordura vegetal hidrogenada (*steak*) no ponto 4
SS5 - Gordura vegetal hidrogenada (*steak*) no ponto 5
SPME - Microextração em fase sólida
TAG - Triacilgliceróis
Totox - Valor total de oxidação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 PROCESSO DE FRITURA	4
3.2. CARACTERIZAÇÃO DE GORDURA DE FRITURA INDUSTRIAL	5
3.2.1 Características gerais dos óleos e gorduras.....	5
3.2.2 Gordura hidrogenada de soja	8
3.2.3 Óleo de palma	10
3.3 CONTROLE DE QUALIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS	12
3.3.1 Índice de acidez.....	12
3.3.2 Índice de peróxido	12
3.3.3 Índice de iodo	13
3.3.4 Índice de p-anisidina.....	14
3.3.5 Extinção específica por absorção na região do ultravioleta	14
3.4 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.....	15
3.5 MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)	16
3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	17
3.7 ANÁLISE MULTIVARIADA.....	19
3.7.1 Pré-processamento dos dados.....	19
3.7.2 Quimiometria	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1 AMOSTRAGEM	21
4.3 MÉTODOS	23
4.3.1 Índice de acidez.....	23
4.3.2 Índice de peróxido	24
4.3.3 Índice de iodo	24
4.3.4 Índice de p-anisidina.....	25

4.3.5	Extinção específica por absorção na região do ultravioleta	26
4.3.6	Ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa	27
4.3.7	Condições de microextração em fase sólida e análise cromatográfica	28
4.3.8	Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e reflectância total atenuada	29
4.3.9	Tratamento dos dados no Matlab	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	31
5.2	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	36
5.3	ANÁLISE DOS ESPECTROS FTIR	44
5.4	ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR SPME51	
6.	CONCLUSÕES	60
7.	REFERÊNCIAS	62
ANEXOS	75

1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleos e gorduras no processo de fritura é uma das maneiras mais antigas e populares empregadas no preparo de alimentos. Fritar é um processo de cozimento, onde o alimento é submerso em óleo ou gordura em elevada temperatura (GIL et al., 2004; ADU et al., 2019). Trata-se de um método rápido, fácil e prático de preparo de alimentos, utilizado de forma doméstica e largamente empregado por estabelecimentos comerciais, como em bares, lanchonetes, restaurantes, indústrias de salgadinhos (*snacks, chips*), cadeias de alimentação rápida (*fast food*), bem como por ambulantes em feiras livres, praças e passeios públicos (STEEL, 2002).

A fritura confere ao alimento frito características sensoriais agradáveis como cor, sabor, textura e palatabilidade, apresentando grande aceitação pelos consumidores. Durante o processo de cocção ocorre a transferência de calor e massa, com isso o meio de fritura passa a fazer parte da composição do alimento frito. O calor é transferido do óleo para o alimento e, parte da água que evapora do alimento, é absorvido pelo óleo, sendo que quanto maior a quantidade de água no alimento maior será a absorção de óleo (YANG et al., 2020). Essas transferências afetam as propriedades físico-químicas do meio de fritura e do alimento, ou seja, os produtos das reações poderão compor os alimentos fritos (SAGUY; DANA, 2006; GARCIA et al., 2014).

Durante o processo de fritura, óleos e gorduras são aquecidos a altas temperaturas na presença de oxigênio, condições que favorecem uma série de reações complexas de degradação levando a formação de uma variedade de compostos orgânicos voláteis e não voláteis. Segundo Hosseini et al. (2016) a oxidação é acelerada pela alta temperatura do processo, sendo a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e sensoriais do óleo e ou gordura. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço (FILHO; VASCONCELOS, 2016). As características sensoriais e nutricionais do alimento frito poderão ser afetadas, podendo chegar a níveis em que o produto torna-se impróprio ao consumo (MASON et al., 2007). Por isso, o processo de fritura não deve ser avaliado apenas quanto às características sensoriais agradáveis desenvolvidas no alimento frito, mas considerar as alterações na composição do

meio de fritura e conseqüentemente nas propriedades nutricionais do alimento (ALBUQUERQUE, 2009).

O processo de fritura utiliza óleos e gorduras, que são lipídios de origem animal e ou vegetal, que para os humanos desempenham funções essenciais como fonte de reserva de energia, síntese de outras substâncias ou melhor funcionamento destas, como as vitaminas lipossolúveis, fosfolipídios e esteróis. Em relação a estrutura, os óleos e gorduras são formados a partir de ácidos graxos, que se encontram esterificados com o glicerol, formando os triacilgliceróis (SCHERR; RIBEIRO, 2009).

Os ácidos graxos presentes no triacilglicerol podem ser saturado, monoinsaturado ou poli-insaturado com duas ou mais insaturações (NELSON; COX, 2018). Os triacilgliceróis contendo ácidos graxos poli-insaturados em sua estrutura normalmente são líquidos em 25°C, enquanto os que contêm ácidos graxos saturados são normalmente sólidos ou pastosos nessa temperatura. De modo geral, as gorduras são constituídas predominantemente por ácidos graxos saturados, enquanto que, os óleos vegetais predominam os ácidos graxos insaturados (VISENTAINER et al., 2011).

A presença de insaturações nos ácidos graxos está relacionada a formação da rancidez oxidativa do triacilglicerol. Com isso, a estabilidade oxidativa decresce com o aumento de duplas ligações na cadeia carbônica. Logo, os ácidos graxos poli-insaturados (AGPI) e ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) são mais suscetíveis a reações de oxidação do que os ácidos graxos saturados (AGS). Portanto, a estabilidade é relevante na escolha do meio de fritura (CORSINI; JORGE, 2006; PINZI et al., 2009; PARK; KIM, 2016). As gorduras de palma e gordura vegetal hidrogenada apresentam um elevado teor de AGS e são amplamente utilizadas como meio de fritura doméstica e ou industrial (MISAN et al., 2015; ANIOLOWSKA; KITA, 2016; JURID et al., 2020).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Comparar a estabilidade oxidativa da oleína de palma refinada e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo industrial de fritura de produtos de carne de frango usando parâmetros físico-químicos, composição em ácidos graxos, compostos orgânicos e espectroscopia de infravermelho médio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os índices de acidez, peróxido, p-anisidina e iodo, valor total de oxidação e dienos e trienos conjugados nas amostras de gordura de fritura industrial;
- Determinar a composição em ácidos graxos, por cromatografia em fase gasosa acoplada ao detector por ionização de chama, nas amostras de gordura de fritura industrial;
- Determinar a composição dos compostos orgânicos voláteis, por microextração em fase sólida em *headspace* e cromatografia em fase gasosa nas amostras de gordura de fritura industrial;
- Caracterizar as amostras de gordura na região do infravermelho médio;
- Comparar os resultados obtidos, para a oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada, utilizando métodos estatísticos para avaliar a composição, bem como o nível de oxidação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE FRITURA

A definição de fritura está associada ao alimento que é submerso em óleo ou gordura quente, ocupando parte do espaço deixado pela água no produto alimentício, apresentando uma dupla função: por um lado, atua na transferência de calor e, por outro, chega a ser um novo ingrediente do produto frito ao ser absorvido pelo mesmo (LUNARDI; JORGE, 2005). A temperatura máxima para fritura deve ser de 180°C e deve ser controlada através de termostato já presente nas fritadeiras industriais (BRASIL, 2005).

As mudanças químicas que ocorrem no meio de fritura podem ser resumidas em dois tipos de reações: hidrólise e auto-oxidação (GREGÓRIO; ANDRADE, 2004). As reações hidrolíticas são catalisadas pela ação do calor e umidade, com a formação de ácidos graxos livres, monoacil-glicerol e diacilglicerol. Já a auto-oxidação lipídica está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e acontece em três etapas: iniciação, propagação e terminação (RAMALHO; JORGE, 2006).

Na iniciação, são formados os radicais a partir da retirada de um hidrogênio do carbono da molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. A propagação é a etapa em que os radicais livres são convertidos em outros radicais, formando peróxidos e hidroperóxidos, dienos conjugados, hidróxidos e cetonas, que são os produtos primários da oxidação (BORGIO; ARAÚJO, 2005; RAMALHO; JORGE, 2006) e que podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol dimérico e polimérico. Logo, a última etapa do processo de oxidação é o término, onde dois radicais combinam-se, formando produtos estáveis obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (FOX; STACHOWIAK, 2007).

Vários fatores contribuem para degradação do meio de fritura, como o binômio tempo e temperatura do processo (ZIAIIFAR et al., 2008). Conforme o uso do óleo de fritura aumenta, as reações de oxidação se intensificam e há produção de moléculas complexas e compostos orgânicos voláteis que liberam aroma desagradável (BORGIO; ARAÚJO, 2005). De acordo com a literatura, a temperatura elevada é um dos principais catalisadores no processo de oxidação

do meio de fritura, sendo acelerado com o tempo. Assim, a inter-relação tempo/temperatura de aquecimento são fatores preponderantes no processo de fritura, já que influenciam consideravelmente o nível de alteração do óleo e da gordura (FREIRE et al., 2013). A relação superfície/volume de óleo também influencia na degradação do meio de fritura. Quanto maior a exposição do meio de fritura ao ar, maior a velocidade de degradação (MALACRIDA; JORGE, 2006).

A composição em AG do meio de fritura também está relacionada a sua estabilidade, pois os AGPI são mais suscetíveis à degradação, quando comparados aos AGS (MARMESAT et al., 2012). Nesse sentido, destacam-se o uso da oleína de palma, gordura vegetal hidrogenada, óleos de girassol e algodão em fritura por imersão (LI et al., 2018). Ainda, a presença de antioxidantes naturais, como os tocoferóis e os sintéticos, diminuem a velocidade de degradação de óleos e gorduras (NAGHSHINEH et al., 2010).

Dentre os parâmetros que afetam a composição do óleo utilizado no processo de fritura, a natureza do alimento que será frito é uma das mais importantes. Quando os alimentos são empanados ou de origem animal, partículas da superfície podem se desprender para o óleo e serem queimadas, intensificando o seu escurecimento e conferindo sabores e aromas desagradáveis, além de acelerar a degradação do óleo (JORGE; LOPES, 2003; COLTRO et al., 2003).

Em relação à adição de óleo novo, observa-se que quanto maior a velocidade de adição de óleo novo àquele em uso, para compensar o óleo absorvido pelo produto frito, melhor sua qualidade momentânea (COLTRO et al., 2003; DAMY; JORGE, 2003). A incorporação frequente de óleo novo (15 a 25%) ao óleo de fritura diminui a formação de compostos polares, diglicerídios e ácidos graxos livres e pode aumentar o tempo de sua utilização (ARAÚJO, 2008).

3.2. CARACTERIZAÇÃO DE GORDURA DE FRITURA INDUSTRIAL

3.2.1 Características gerais dos óleos e gorduras

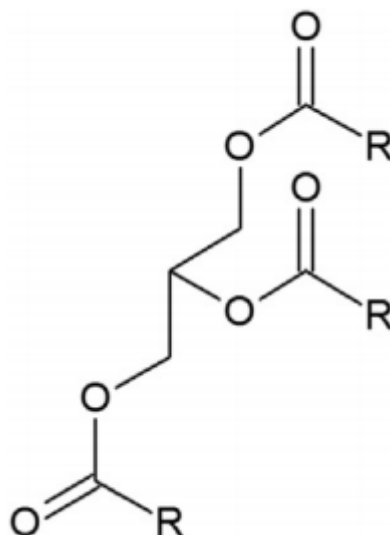
Uma ingestão equilibrada de óleos e gorduras é fundamental para a alimentação humana. Eles fornecem uma fonte concentrada de energia,

elementos essenciais para o corpo e agem como meio de transporte para as vitaminas lipossolúveis A, D, E e K (DUIJN, 2014).

A diferença entre óleos e gorduras refere-se ao estado físico à temperatura ambiente. O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA, resolução nº 20/77) define a temperatura de 25°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão se situa abaixo de tal temperatura (BRASIL, 1977).

Óleos e gorduras são compostos principalmente de triacilgliceróis (TAGs) (Figura 1) e as estruturas moleculares dos TAGs determinam as propriedades físico-químicas e as qualidades nutricionais dos lipídios (MENSINK et al., 2016).

Figura 1 - Molécula de um triacilglicerol.



Fonte: PEREIRA; MEIRELLES; MAXIMO, 2019.

Os TAG de óleos vegetais e gorduras animais contêm diferentes tipos de AG que podem estar ligados a cadeia do glicerol, portanto, revelam o seu perfil de AG. Como cada AG apresenta propriedades químicas específicas, o perfil do AG é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam (KNOTHE; GERPEN, 2006).

Os AG são os componentes definidores dos lipídios, comumente encontrados nos tecidos vegetais, sendo a maioria compostos por 16 a 18 átomos de carbonos de cadeia linear apresentando até três ligações duplas de

configuração *cis* (GUNSTONE, 2011). Os AG são classificados como ácidos graxos saturados (AGS), monoinsaturados (AGMI) e poli-insaturados (AGPI) que são anexados a molécula de glicerol e a proporção de cada um desses grupos de AG varia de acordo com a fonte do lipídio (KADHUM; SHAMMA, 2017).

A Tabela 1 apresenta os nomes sistemáticos e usuais de alguns AG observados com maior frequência em óleos vegetais.

Tabela 1 - Principais ácidos graxos encontrados em óleos vegetais e sua nomenclatura.

Simbologia	Nomenclatura sistemática	Nomenclatura usual
14:0	Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico
16:0	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico
16:1(n-7)	Ácido 9-hexadecenóico	Ácido palmitoléico
17:0	Ácido heptadecanóico	Ácido margárico
18:0	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico
18:1(n-12)	Ácido 6-octadecenóico	Ácido petroselínico
18:1(n-9)	Ácido 9-octadecenóico	Ácido oleico
18:1(n-9 <i>trans</i>)	Ácido <i>trans</i> -9-octadecenóico	Ácido elaídico
18:1(n-7)	Ácido 11-octadecenóico	Ácido <i>cis</i> -vacênico
18:1(n-7 <i>trans</i>)	Ácido <i>trans</i> -11-octadecenóico	Ácido <i>trans</i> -vacênico
18:2(n-6)	Ácido 9, 12-octadecadienóico	Ácido linoleico
18:2(n-6 <i>trans</i>)	Ácido <i>trans</i> -9, <i>trans</i> -12-octadecadienóico	Ácido linolelaídico
18:3(n-6)	Ácido 6,9,12-octadecatrienóico	Ácido γ -linolênico
18:3(n-3)	Ácido 6,9,15-octadecatrienóico	Ácido α -linolênico
18:3(t-9,t-12,t-15) ω 3	Ácido <i>trans</i> -9, <i>trans</i> -12, <i>trans</i> -15-octadecatrienóico	Ácido linolenelaídico
20:0	Ácido eicosanóico	Ácido araquídico
20:1(n-9)	Ácido 9-eicosenóico	Ácido gadoléico
21:0	Ácido heneicosanóico	-
20:2	Ácido 11,14-eicosadienóico	-
22:0	Ácido docosanóico	Ácido behênico
24:0	Ácido tetracosanóico	Ácido lignocérico

Fonte: CHRISTIE, 2013.

A composição dos óleos vegetais é uma característica específica e a determinação quantitativa dos micro e macro componentes pode facilitar a identificação da origem do óleo. Aproximadamente 95% dos componentes dos óleos, encontram-se sob a forma de TAG. Os óleos vegetais são ricos em AGMI e AGPI. Já as gorduras de origem animal são ricas em AGS (CSERHÁTI et al., 2005).

Vários óleos convencionais e não convencionais que foram caracterizados pela sua composição em ácidos graxos possuem aplicações nas indústrias de alimentos. Ácidos graxos do tipo ω -9 como, por exemplo, o ácido

oleico (23 – 52%); o do tipo ω -3, como o α -linolênico (7 - 47,3%) e do tipo ω -6, como o ácido linoleico (20 – 65%) foram relatados em óleos de semente, como por exemplo óleo de soja e óleo de girassol, sendo seus principais constituintes (RAO et al., 2015).

A estabilidade térmica do óleo depende de sua estrutura química, de modo que os ácidos graxos saturados são mais estáveis em comparação aos ácidos graxos insaturados (SAMPAIO; CARAZZA, 2012), ou seja, a presença de insaturações eleva o potencial de oxidação do óleo (AMBRÓSIO et al., 2006).

3.2.2 Gordura hidrogenada de soja

O processo de hidrogenação de óleos comestíveis foi descoberto por Wilhelm Normann em 1902, e desde então apresenta grande importância econômica mundial (DIJKSTRA, 2012). No Brasil, a indústria de hidrogenação de óleos vegetais surgiu no final da década de 1950, produzindo a princípio gordura hidrogenada e margarina dura (MARTIN et al., 2008). Com o aperfeiçoamento do processo de hidrogenação, através do desenvolvimento da hidrogenação seletiva (DIJKSTRA, 2010), tornou-se possível a produção de gorduras específicas, com diferentes características sensoriais e pontos de fusão, ampliando sua utilização na produção de alimentos, como na utilização em margarinas, *shortenings* (gorduras específicas), pastas para untar a base de chocolate, biscoitos e produtos de panificação (PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013).

A hidrogenação é realizada em tanques fechados, onde o gás hidrogênio é intimamente misturado com o óleo na presença de 0,05 a 0,20% de catalisador finamente dividido, a temperaturas superiores a 180°C, com pressões entre 0,5 a 1 atm. No decorrer do processo, algumas das duplas ligações dos ácidos graxos são eliminadas, enquanto uma proporção significativa de duplas ligações *cis* são isomerizadas através de conversão *cis-trans* e de mudança posicional ao longo da cadeia (SABARENSE, 2003; GIOIELLI, 2003). O óleo totalmente hidrogenado é obtido quando todas as duplas ligações são saturadas no processo e, portanto, os isômeros *trans* inexistem. Do contrário, tem-se a hidrogenação parcial, usualmente empregada (GHOTRA; DYAL; NARINE, 2002). De acordo com Ray (1985) o emprego de baixas temperaturas e alta

pressão, na presença do catalisador haverá formação de gordura com baixo teor de AGT. No entanto, essas condições de reação ainda continuam formando gorduras com alto teor de AGT (IIDA et al., 2020).

Na Tabela 2 encontram-se a composição percentual em ácidos graxos no óleo de soja e gordura vegetal parcialmente hidrogenada.

Tabela 2 - Percentual dos ácidos graxos das fontes lipídicas.

Ácidos graxos	Óleo de soja	GVPH*
14:0	0,07	n.d.
16:0	10,66	11,47
17:0	0,07	n.d.
18:0	3,22	13,46
20:0	n.d.	0,38
22:0	0,43	n.d.
24:0	n.d.	n.d.
Saturados	14,77	25,31
16:1	0,07	n.d.
17:1	n.d.	n.d.
18:1 9c	24,19	18,30
18:1 10c	n.d.	4,50
18:1 11c	n.d.	n.d.
20:1	0,46	n.d.
22:1	0,46	n.d.
Monoinsaturados	24,72	22,80
18:2	54,70	8,84
18:3 ω -3	5,03	0,52
Poli-insaturados	59,73	9,36
18:1 9t	n.d.	36,80
18:2 tt	n.d.	3,07
18:2 tc	n.d.	0,89
18:2 ct	n.d.	0,98
Trans	n.d.	41,74

* GVPH: Gordura vegetal parcialmente hidrogenada; n.d.: não detectados.

Fonte: SABARENSE; FILHO, 2003.

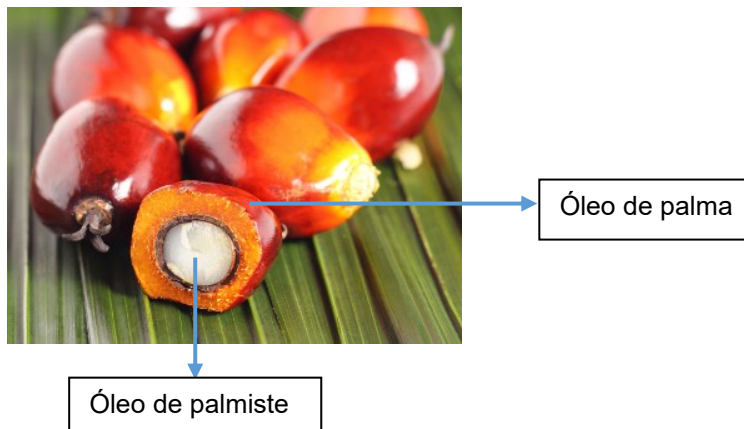
A hidrogenação catalítica de óleos vegetais é uma tecnologia bem estabelecida na indústria alimentícia, com o principal interesse de estabilizar o óleo vegetal por meio da hidrogenação de ácidos graxos poli-insaturados sensíveis à oxidação (PHILIPPAERTS; JACOBS; SELS, 2013). No entanto, uma consequência do processo de hidrogenação de óleos vegetais é a formação de isômeros *trans* (LIU; INBARAJ; CHEN, 2007), cujo consumo regular está associado ao risco de desenvolver doenças cardiovasculares (MARTIN et al., 2008). Uma forma de reduzir os níveis de ácidos graxos *trans* em alimentos é

por meio da substituição gradual de gorduras hidrogenadas por gorduras modificadas de palma ou de coco, e a utilização de tecnologias alternativas como o fracionamento e a interesterificação (YE; WAGH; MARTINI, 2011).

3.2.3 Óleo de palma

O óleo de palma é um destaque dentre os diversos tipos de óleos existentes por possuir característica peculiar como a separação natural de suas frações, a oleína e estearina, e ser fonte de compostos nutracêuticos importantes como os carotenoides e tocoferóis, que melhoram a estabilidade oxidativa do óleo. Também conhecido como azeite de dendê, o óleo de palma é obtido da extração da polpa ou mesocarpo dos frutos da palmeira (*Elaeis guineensis*) encontrado originalmente na costa leste do continente africano e cultivado em regiões de clima tropical, e da semente obtêm o óleo de palmiste (Figura 2) (WANTUIL, 2016).

Figura 2 - Fruto de palma.



Fonte: ABRAPALMA, 2018.

O óleo de palma é o óleo mais consumido no mundo, sendo contabilizados 70 milhões de toneladas na safra de 2017/2018, o que corresponde a 35,3% da produção mundial de óleo vegetal, naquele período. Logo em seguida vem o óleo de soja com 56 milhões de toneladas ou 28,4% (ABIDES, 2019). Isso pode ser justificado pelo fato de que o óleo de palma possui uma série de atributos, dentre os quais se destacam a grande versatilidade industrial; alto valor nutricional; não

ser um óleo poluente; não apresentar instabilidade química, ser homogêneo e sem odor após o beneficiamento (SILVA, 2007).

Os maiores produtores mundiais de palma e óleo de palma são Indonésia, Malásia e Tailândia, enquanto o Brasil ocupa a posição de décimo quarto lugar como produtor mundial do fruto. Segundo a Abrapalma (Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma), mais de 85% da produção está concentrada no Pará, onde existem 207 mil hectares de palma. A palma tem potencial econômico importante, sendo possível obter, a partir de 1 hectare, até 5 toneladas de óleo por ano (ELER, 2018).

A fase líquida do óleo de palma, rica em ácidos graxos insaturados, é chamada de oleína e é caracterizada por seu baixo ponto de fusão. A fase sólida, rica em ácidos graxos saturados, chamada de estearina, apresenta ponto de fusão mais elevado. A oleína de palma deteriora-se mais lentamente em relação a outros óleos vegetais como de girassol e soja, sendo, portanto, recomendada para o processo de fritura (MACHADO et al., 2007). Segundo Carvalho et al. (2001), as características peculiares e nutricionais deste óleo fazem com que se destaque no mercado internacional de óleos e gorduras.

A análise química da composição do óleo de palma bruto mostra que o mesmo é rico em ácidos graxos saturados, sendo o ácido palmítico e o esteárico seus principais representantes; e ácidos graxos insaturados, destacando o ácido oleico e linoleico (Tabela 3) (MBA; DUMONTN; NGADI, 2015).

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos do óleo de palma bruto e seu percentual.

Ácido graxo	Faixa %
Láurico (12:0)	0,1-1,0
Mirístico (14:0)	0,9-1,5
Palmítico (16:0)	41,8-46,8
Palmitoleico (16:1)	0,1-0,3
Esteárico (18:0)	4,5-5,1
Oleico (18:1)	37,3-40,8
Linoleico (18:2)	9,1-11,0
Linolênico (18:3)	0,4-0,6
Araquidônico (20:0)	0,2-0,7

Fonte: O'BRIEN, 2010; Adaptado de MBA; DUMONTN; NGADI, 2015.

3.3 CONTROLE DE QUALIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS

Diversos métodos analíticos são empregados para verificar a qualidade de óleos e gorduras. Na sequência serão apresentados alguns métodos físico-químicos para avaliar as características, ou ainda, determinar compostos formados na oxidação de óleos e gorduras.

3.3.1 Índice de acidez

Para a identificação e avaliação de óleos e gorduras, são utilizadas análises para estabelecer as propriedades físicas ou químicas dos mesmos, como os índices de acidez, de iodo, saponificação e peróxidos e as constantes físicas como ponto de fusão e o índice de refração (MUELLER et al., 2013).

A determinação do índice de acidez (IA) é um parâmetro químico que permite uma avaliação do estado de conservação do óleo, o qual está relacionado com a quantidade de AG livres (SANIBAL; FILHO, 2002).

Os óleos possuem diferentes tipos de AG, podendo ter diversos tamanhos de cadeias. Quando as cadeias são quebradas, esses AG se partem em pequenas estruturas, ficando com seus íons de hidrogênio livres. Essa quebra ocorre devido a decomposição, que se dá através da luz e calor, chamada de rancidez hidrolítica (MACHADO; CHAVES; ANTONIASSI, 2006).

A rancidez modifica as características físico-químicas do óleo, tornando-o escuro e viscoso, aumentando sua acidez e produzindo um odor característico. Portanto, a acidez está relacionada com a qualidade e grau de pureza dos AG, quanto maior o valor da acidez maior será o grau de decomposição do óleo. O índice de acidez é definido como massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados e gorduras animais (OSAWA; GONCALVES; RAGAZZI, 2006).

3.3.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido (IP) é um indicador do estado da oxidação, e sua presença é sinal de que há deterioração no sabor e odor. Os radicais, em contato

com oxigênio, formam peróxidos que em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de hidroperóxido e outras espécies radicais (ZANELA et al., 2008).

A oxidação está diretamente relacionada com os AG insaturados, onde o oxigênio reage com suas duplas ligações formando peróxidos. Estes compostos produzem reações paralelas através dos hidroperóxidos formados. A oxidação é a principal forma de deterioração da qualidade de óleos e gorduras e os níveis de oxidação dependem principalmente das condições de armazenamento, temperatura, presença de luz e da disponibilidade de oxigênio (KANAVOURAS; HERNANDEZ, 2006).

Os hidroperóxidos dão origem a radicais, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais. Os radicais formados são instáveis, e quando sua concentração atinge certo nível, acabam se decompondo ou rompendo-se, formando produtos de massa molecular mais baixa (aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres), os quais são voláteis e responsáveis pela rancificação (SOARES, 2012).

O IP atinge um pico e depois declina, e a partir deste ponto tem-se o aumento nas concentrações dos produtos secundários da oxidação. Os aldeídos voláteis são importantes para a característica do aroma dos óleos oxidados. O hexanal normalmente é formado durante a oxidação, através de hidroperóxidos, os quais podem levar a formação de produtos secundários da oxidação, como o malondialdeído (SOARES, 2012).

3.3.3 Índice de iodo

O índice de iodo foi introduzido nas rotinas laboratoriais em 1884 pelo químico alemão Arthur von Hübl e foi um marco na análise de óleos e gorduras. A medição do ponto de fusão também forneceu uma maneira de caracterizar o produto e revelou que quando um óleo fosse parcialmente hidrogenado até um determinado ponto de fusão o índice de iodo poderia variar, introduzindo assim o conceito de seletividade da reação (DIJKSTRA, 2010).

A determinação do índice de iodo é baseada no fato de o iodo, assim como outros halogênios, se adicionar às duplas ligações presentes nas cadeias insaturadas dos ácidos graxos, sendo que cada dupla ligação pode incorporar

dois átomos de halogênio, um em cada carbono da dupla ligação. Portanto, quanto mais insaturados estiverem os ácidos graxos em óleos ou gorduras, maior será a quantidade de iodo consumido durante a reação e, por conseguinte, maior o índice de iodo (NUNES et al., 2016).

De acordo com Ferreira et al. (2015), quanto menor o índice de iodo, menor será a quantidade de duplas ligações e probabilidade de processos oxidativos.

3.3.4 Índice de p-anisidina

Esse índice verifica a presença de compostos secundários de oxidação, de modo que, quando o valor de p-anisidina é considerado alto, sua absorvância também aumenta, e pode significar uma elevada quantidade desses produtos secundários (SILVA, 2008).

A legislação atual não prevê um limite para o valor de p-anisidina, mas é uma determinação muito utilizada na indústria para controle de qualidade de óleos e gorduras (SILVA, 2015). O valor de p-anisidina está relacionado ao de peróxidos e permite verificar o nível de peróxidos que podem representar o potencial de degradação da qualidade sensorial e aldeídos que representam o estado de deterioração efetivo (OSAWA, 2005).

O valor de p-anisidina é uma análise capaz de medir aldeídos saturados que são produtos secundários de oxidação. Em um meio acético a p-anisidina forma um composto de coloração amarela com aldeídos que possuem dupla ligação conjugada (O'KEEFE et al., 2010). O valor de p-anisidina é associado ao valor de índice de peróxido (IP) e a partir de ambos é possível se chegar ao valor tottox, (valor total da oxidação), representado pela Equação 1:

$$\text{Valor tottox} = 2 (\text{IP}) + (\text{IpA}) \quad \text{Equação 1}$$

3.3.5 Extinção específica por absorção na região do ultravioleta

A extinção específica por absorção na região do ultravioleta é determinada nos comprimentos de onda de 232 e 270 nm. Deve-se a presença de dienos e trienos conjugados, que são produtos secundários do processo de

oxidação que ocorre em ácidos graxo insaturados. Os valores destas absorções são expressos na extinção específica $E_{1\text{cm}} 1\%$ (extinção de uma solução de óleo a 1% em solvente, em uma espessura de 1 cm) que se expressa convencionalmente como K, também denominado coeficiente de extinção (JORGE, 2010).

Segundo Cella e colaboradores (2002) o acompanhamento dos espectros de absorção na região do ultravioleta das amostras de óleo fornece uma indicação das alterações que ocorrem durante o processo oxidativo, visto que o índice de peróxidos não reflete o aumento da degradação do óleo com o tempo de fritura. Por serem instáveis, os peróxidos são rapidamente formados e quebrados em moléculas menores, como aldeídos e cetonas. Porém, os dienos e trienos conjugados que se formam concomitantemente, permanecem no óleo de fritura.

3.4 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

A Cromatografia em fase gasosa (CG) é uma técnica de análise que apresenta alta capacidade na separação de compostos constituintes de diversas matrizes complexas como, alimentos, petróleo e derivados, amostras ambientais e biológicas (RAMOS; BRINKMAN, 2009; CHIU; KUO, 2019). A cromatografia em fase gasosa é um método físico-químico de análise de identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) das espécies (NASCIMENTO et al., 2018). Apresenta um alto poder de resolução e de detecção em escala de nano a pictogramas (AMORIM, 2019).

A separação dos componentes é baseada nas diferenças de velocidade que são transportados os componentes constituintes de uma amostra, através de uma coluna (fase estacionária) por uma fase móvel (gás inerte) (SKOOG et al., 2006). Uma das limitações do método é a necessidade de que a amostra seja volátil. Por isso, na maioria das situações há a necessidade de etapas de preparação e derivatização química (AMORIM, 2019).

Os métodos cromatográficos possuem vantajosas características na separação e avaliação de AG (saturados e insaturados) e triacilgliceróis, inclusive em complexas matrizes de produtos alimentícios, com uma alta semelhança nas estruturas químicas (CSERHÁTI et al., 2005). As aplicações

cromatográficas usam informações derivadas de sinais analíticos do instrumento (e.g. área dos picos) que são amplamente utilizados para a classificação de óleos vegetais comestíveis e a detecção de suas adulterações (RUIZ-SAMBLÁS et al., 2012).

O cromatógrafo em fase gasosa é composto por um injetor, onde é inserida a amostra e deve estar com alta temperatura para que vaporize a amostra, logo a baixo a entrada do gás de arraste. Em seguida devem ser conectados a uma coluna que fará a separação das amostras em diferentes taxas, dependendo de várias propriedades físicas e químicas e suas interações com o recheio da coluna. A última etapa é a detecção dos componentes que ocorre no detector. Cada composto que chega ao detector gera um sinal elétrico, que é enviado para um sistema de análise de dados, gerando um pico em um cromatograma. O momento da detecção também é registrado (tempo de retenção) de cada composto separado. O tipo de detector escolhido depende do tipo de análise pretendida, sendo que o detector por ionização em chama (FID) é considerado de uso universal na cromatografia em fase gasosa de compostos orgânicos. Este injetor detecta a formação de íons pela combustão da amostra na presença de H₂ e O₂, originando uma corrente elétrica no coletor gerando um sinal (PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008; AMORIM, 2019).

A utilização da cromatografia em fase gasosa na análise da composição de AG de óleos vegetais, na forma de ésteres metílicos de ácidos graxos, é largamente usada para a classificação e discriminação de óleos vegetais, usadas em combinação com os métodos quimiométricos (DABBOU et al., 2012; MORADI et al., 2013; CARVALHO, 2019; SANCHES et al., 2020).

3.5 MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)

Um avanço importante na análise de *headspace* estático foi o desenvolvimento da microextração em fase sólida (SPME), um método rápido e simples para coleta de voláteis em limites de detecção de ppb (partes por bilhão). A SPME é uma técnica baseada em ad/absorção e dessorção de substâncias voláteis de uma fibra revestida com diferentes tipos de adsorventes/absorventes. A fibra fica inserida na agulha da seringa, onde os voláteis podem ser adsorvidos/absorvidos, *headspace* estático, através do perfuro do septo,

empurrando o êmbolo e expondo a fibra. Após o equilíbrio entre a fibra e a amostra volátil (alguns minutos à meia hora), a fibra é retraída na agulha e pode ser transferida para um cromatógrafo de gás para dessorção. Uma das vantagens da técnica é a reutilização da fibra. A dessorção térmica dos compostos orgânicos voláteis da fibra elimina a necessidade de solvente, evitando-se assim a contaminação por impurezas. Entretanto, não há repetitividade em SPME, uma vez que, ao destruir a amostra para realizar a injeção, não há possibilidade de uma nova injeção da amostra, no entanto, uma nova amostra pode ser feita e realizada nas mesmas características que a anterior (THOLL et al., 2006; MENDES, 2017; FENSTERSEIFER, 2018; ALBUQUERQUE, 2019).

Existem diferentes fibras que podem ser usadas em SPME, utilizando compostos de diferentes polaridades, diferentes espessuras dos revestimentos das fibras, para análise dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis. Enquanto revestimentos mais finos podem garantir uma rápida difusão e liberação de compostos semivoláteis, revestimentos mais espessos podem reter melhor os compostos mais voláteis até a dessorção térmica (BICCHI et al., 2000).

Para este trabalho foi selecionada a fibra divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) para a identificação de diferentes classes de compostos orgânicos voláteis da gordura vegetal hidrogenada e oleína de palma refinada por microextração em fase sólida.

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante ferramenta na área de ciência e tecnologia de alimentos devido à identificação dos grupos funcionais dos compostos (STEFANOV et al., 2013; MOSSOBA et al., 2014).

Uma categoria de espectrômetros utiliza transformações matemáticas para converter sinais modulados de luz em dados espectrais. Este é o caso da transformada de Fourier, que, quando aplicado ao infravermelho é conhecido como FTIR (KIM; HIMMELSBACH; KAYS, 2007). No FTIR a luz é dividida em dois feixes cujos caminhos são alterados através da utilização de um elemento

óptico em movimento (e.g. um espelho móvel). Os feixes são recombinados para produzir um padrão de interferência que contém todos os comprimentos de onda de interesse que são matematicamente convertidos em dados espectrais utilizando a transformada de Fourier (ASTM, 2012). De acordo com Ellis et al. (2012), o infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) proporciona informações sobre os modos vibracionais das moléculas, cujas posições nas bandas do espectro podem ser correlacionadas com frequências de grupos característicos e fornecer uma impressão digital (*fingerprints*). O FTIR representa uma importante ferramenta que pode ser utilizada para controle de qualidade e monitoramento de processos na indústria de alimentos, por exemplo, pode ser um método opcional para medir a rancidez em óleos e gorduras vegetais (INNAWONG et al., 2004). Na espectroscopia a composição química de amostras complexas é caracterizada por meio de sinais analíticos (bandas de absorção) onde as informações extraídas, relacionadas com a qualidade do alimento, devem ser posteriormente processadas (TOZETTO; DEMIATE; NAGATA, 2007).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho são amplamente usadas nas análises qualitativas e quantitativas de óleos vegetais (YANG; IRUDAYARAJ; PARADKAR, 2005). Para óleos vegetais, as principais bandas formadas se devem aos grupos $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, que se originam das cadeias de AG, do grupo glicerol da molécula de triacilglicerol e das moléculas de fosfolipídios ou outros componentes presentes na amostra (ULBERTH; BUCHGRABER, 2000; VLACHOS et al., 2006; ROHMAN; MAN, 2010). Na Tabela 4 podem ser observadas as principais bandas do espectro FTIR para óleos e gorduras vegetais.

Tabela 4 - Principais bandas do espectro FTIR (4000 – 400 cm⁻¹) para óleos e gorduras vegetais.

Frequência (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional	Intensidade
3010	=C-H (cis-)	Alongamento de insaturados	Média
2923	-C-H (CH ₂)	Alongamento (assimétrico)	Muito forte
2853	-C-H (CH ₂)	Alongamento de saturados (assimétrico)	Muito forte
1746	-C=O (éster, aldeído, cetona)	Alongamento	Muito forte
1655	-C=C- (cis-)	Alongamento	Muito fraca
1465	-C-H (CH ₂ , CH ₃)	Flexão (<i>scissoring</i>)	Média
1378	-C-H (CH ₃)	Flexão grupo metil (simétrico)	Média
1237	-C-O, -CH ₂ -	Alongamento, Flexão	Média
1160	-C-O, -CH ₂ -	Alongamento, Flexão	Forte
1119	-C-O (éster)	Alongamento	Média
1098	-C-O (éster)	Alongamento	Média
1033	-C-O (éster)	Alongamento	Muito fraca
966	-HC=CH- (<i>trans</i> -)	Flexão fora do plano	Fraca
914	-HC=CH- (cis-)	Flexão fora do plano	Muito fraca
722	-(CH ₂) _n -, - HC=CH- (cis-)	Flexão (oscilante)	Média

Fonte: ZHANG et al., 2012.

3.7 ANÁLISE MULTIVARIADA

3.7.1 Pré-processamento dos dados

A etapa de pré-processamento é, geralmente, o conjunto de tratamentos matemáticos que são aplicados aos dados antes da construção dos modelos. O propósito desta etapa é de reduzir ruídos, inclinações e deslocamentos na linha de base e garantir que os dados estejam adequados para as análises estatísticas seguintes. Essas variações aparecem em quase todas as análises reais e são decorrentes de erros aleatórios provenientes do preparo de amostra ou do próprio equipamento (RUIZ-SAMBLÁS et al., 2012).

3.7.2 Quimiometria

A quimiometria é um conjunto de ferramentas matemáticas, estatísticas, e outras bases lógicas, bastante usadas, por exemplo, em construir modelos de calibração multivariada com o objetivo de organizar e interpretar eficientemente um grande número de dados derivados das análises químicas (PEREIRA, 2017).

Atualmente, há um interesse crescente em determinar a relação intrínseca de dados multivariados de amostras por um método analítico validado. Os métodos quimiométricos têm sido amplamente usados para determinar as semelhanças e diferenças entre alimentos, comparando parâmetros particulares em diferentes amostras (YAN et al., 2020). Podem ser destacadas algumas características importantes da quimiometria como sua capacidade de estimar modelos comportamentais de dados químicos, fornecendo tanto modelos explícitos (reconhecimento de padrões, funções matemáticas, etc.) como modelos implícitos (regras de comportamento) (BOSQUE-SENDRA et al., 2012).

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é um método bastante popular de análise multivariada linear não supervisionada para o reconhecimento de padrões comumente usada para reduzir a dimensionalidade dos dados e pode identificar melhor as diferenças entre as amostras e permitir a visualização de *outliers* (ZHOU et al., 2020). A PCA é um método recomendado para uma exploração inicial de tendências, grupos, redundâncias e pontos extremos (JANDRIĆ; CANNAVAN, 2017).

Do ponto de vista matemático (FERREIRA, 2015), o procedimento da análise de componentes principais pode ser descrito como a decomposição de uma matriz \mathbf{X} (*amostras x variáveis*) em duas matrizes, uma de escores \mathbf{T} (*amostras x componentes principais*) e uma matriz ortogonal de pesos \mathbf{L} (*variáveis x componentes principais*), conforme a Equação 2.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TL}^T \quad \text{Equação 2}$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

As amostras de gordura vegetal hidrogenada (GVH) e oleína de palma refinada (OP) foram doadas por uma Cooperativa Agroindustrial localizada na região oeste do Paraná – Brasil, em agosto de 2018.

As coletas das gorduras ocorreram em quatro ciclos de fritura diferentes durante a produção, separadamente, de *steak* de frango (S) e filé de frango (F). Cada turno de produção durou aproximadamente 16 horas, onde a fritadeira funcionou continuamente completando um ciclo de fritura. O consumo de gordura foi de aproximadamente 185,40 kg h⁻¹.

Na sequência encontram-se descritas algumas condições do processo de fritura e amostragem, a qual foi realizada por um funcionário da empresa.

Inicialmente ocorreu o abastecimento da fritadeira industrial com oleína de palma refinada sem utilização, a qual fica armazenada no tanque externo (tanque 1) cuja capacidade é de 16500 kg a uma temperatura de 45°C a 60°C.

A temperatura da gordura na fritadeira foi elevada entre 185°C a 205°C, para então dar início ao processo de fritura por imersão de *steak* de frango. O tempo de permanência do alimento na fritadeira foi de aproximadamente 25 s.

Durante o ciclo de fritura, toda gordura da fritadeira foi constantemente filtrada, ficando armazenada num tanque interno (tanque 2), cuja capacidade é de 4170 kg e temperatura de aproximadamente 160°C. Essa gordura foi reutilizada no ciclo de fritura.

Ao longo de todo ciclo de fritura foi necessário reabastecer a fritadeira com gordura. Esse reabastecimento foi realizado utilizando gorduras do tanque 1 e do tanque 2.

Para os demais turnos de produção, houve mudanças no tipo de gordura e/ou no tipo de alimento a ser produzido. O segundo ciclo foi realizado na fritura do filé de frango com oleína de palma refinada. Já o terceiro ciclo foi realizado empregando gordura vegetal hidrogenada na fritura de *steak* de frango, enquanto que o quarto ciclo foi na produção de filé de frango no mesmo tipo de gordura.

As coletas das gorduras foram realizadas em cinco diferentes pontos para cada ciclo de fritura, totalizando 20 amostras.

Cabe ressaltar que as amostras do ponto 1 referem-se as gorduras sem utilização, ou seja, do início do ciclo, coletadas no tanque 1. Já as amostras do ponto 2, são amostras de gordura do final do ciclo de fritura, armazenadas no tanque 2.

As amostras foram identificadas usando o tipo de gordura e o tipo de alimento frito: oleína de palma refinada para o filé de frango (PF); oleína de palma refinada para *steak* de frango (PS); gordura vegetal hidrogenada para filé de frango (SF) e gordura vegetal hidrogenada para *steak* de frango (SS). A letra S para designar a gordura vegetal hidrogenada foi escolhida, pois a GVH utilizada pela indústria trata-se de gordura vegetal hidrogenada a partir do óleo de soja.

No Quadro 1 encontram-se as identificações das amostras e condições da amostragem.

Quadro 1 - Dados dos pontos de coleta das gorduras ao longo do ciclo de fritura.

Ponto	Siglas das amostras	Características das gorduras	Local de coleta	Tempo aproximado de fritura	Temperatura (°C) aproximada
1	PF1, PS1, SF1 e SS1	Gordura sem utilização (antes do ciclo)	Tanque externo (Tanque 1)	-	45-60°C
2	PF2, PS2, SF2 e SS2	Gordura residual de fritura (armazenada ao final do ciclo)	Tanque interno (Tanque 2)	-	160°C durante o ciclo e 90°C durante o armazenamento
3	PF3, PS3, SF3 e SS3	Gordura da fritadeira (início do ciclo)	Filtro malha	1h	195-205°C
4	PF4, PS4, SF4 e SS4	Gordura da fritadeira (meio do ciclo)	Filtro malha	8h	190°C
5	PF5, PS5, SF5 e SS5	Gordura da fritadeira (final do ciclo)	Filtro malha	16h	Coletada a 185°C e permanece a 190°C durante o ciclo

Fonte: Autoria própria.

Os laudos dos produtos com as informações técnicas encontram-se para a gordura vegetal hidrogenada no ANEXO I e para a oleína de palma refinada no ANEXO II.

4.2 MATERIAIS

Para a determinação do índice de acidez foram utilizados éter etílico e etanol em grau p.a. (Dinâmica) e soluções de fenolftaleína e hidróxido de sódio (Dinâmica). Na determinação do índice de peróxido foram utilizados tiosulfato de sódio (Dinâmica), amido (Synt), saturada de iodeto de potássio (Dinâmica), ácido acético (Dinâmica) e clorofórmio (Dinâmica). Para a determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta foi utilizado o ciclohexano grau UV-HPLC (Sigma-Aldrich). Para a determinação do índice de p-anisidina foi utilizado isooctano (Dinâmica), solução de p-anisidina (Dinâmica) e ácido acético glacial (Dinâmica). Para a determinação dos ácidos graxos foram utilizados hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich), reagente esterificante (cloreto de amônio (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich) e metanol (Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (Sigma-Aldrich) e isooctano grau UV-HPLC (Sigma-Aldrich). Foi utilizado um padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) Mix C14-C24 (Sigma-Aldrich) na etapa de identificação dos compostos medidos nas gorduras. Ar sintético (White Martins), nitrogênio (White Martins) e hidrogênio (White Martins) foram utilizados para as análises cromatográficas. Para a metodologia por microextração em fase sólida foi necessário a fibra Divinylbenzeno/Carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS – 50/30 μm , da marca Supelco, suporte para a fibra (HOLDER) da marca Sigma-Aldrich, glicerina, cromatógrafo a gás e os padrões dos compostos orgânicos voláteis propanal, acroleína, pentanal, hexanal, nonanal, 1-octen-3-ol, trans-2-nonenal e 2-4-decadienal da Sigma-Aldrich.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Índice de acidez

O IA foi determinado, em duplicata, conforme o método proposto no Manual de Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008), pela titulação com solução padrão de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração expressa em mg de KOH por grama, conforme Equação 3.

$$IA = \frac{V \times f_c \times C \times 5,61}{m}$$
Equação 3

Onde:

V = volume de NaOH (mL);

f_c = fator de correção;

C = concentração de NaOH (mol L⁻¹);

m = massa da amostra (g).

4.3.2 Índice de peróxido

O IP foi determinado, em duplicata, conforme método proposto no Manual de Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008), pela titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,01 mol L⁻¹ e a concentração expressa em meq de O₂ por quilo, calculado de acordo com a Equação 4. Foi realizado um teste em branco.

$$IP = \frac{(A-B) \times N \times f \times 1000}{m}$$
Equação 4

Onde:

A = volume, em mL, da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra;

B = volume, em mL, da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco;

N = concentração molar da solução de tiosulfato de sódio (eq L⁻¹);

f = fator da solução de tiosulfato de sódio;

m = massa, em gramas, da amostra.

4.3.3 Índice de iodo

O IV, definido como a quantidade (g) de iodo que reage (nas ligações insaturadas C=C) em 100 g de ácidos graxos, foi determinado, em triplicata, por cálculo a partir da composição em ácidos graxos insaturados obtidos por cromatografia em fase gasosa (GC) utilizando a metodologia proposta (AOCS, 2012b). O IV foi calculado utilizando os percentuais (% em massa) dos ésteres

metílicos de ácidos graxos da amostra e os respectivos coeficientes dos ácidos palmitoléico (C16:1), oleico (C18:1), linoleico (C18:2), linolênico (C18:3), gadoleico (C20:1) e erúcico (C22:1). Utilizou-se a equação geral (Equação 5) para o cálculo do índice de iodo em misturas de ácidos graxos:

$$IV = \sum_{100} \times \frac{A_{AG} \times 253,81 \times DL}{M_{AG}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A_{AG} = é a proporção (%) do ácido graxo na mistura;

M_{AG} = é a massa molecular do ácido graxo;

DL = é o número de duplas ligações do ácido graxo;

253,81 = é a massa atômica de dois átomos de iodo em g mol^{-1} (KNOTHE, 2007).

A partir da equação geral (Equação 5), uma nova equação (Equação 6) foi obtida da metodologia da AOCS com os respectivos ácidos graxos insaturados previstos pela mesma e os seus coeficientes, para obter o índice de iodo a partir dos ácidos graxos livres:

$$IV = (\% \text{ C16:1} \times 0,9976) + (\% \text{ C18:1} \times 0,8986) + (\% \text{ C18:2} \times 1,810) + (\% \text{ C18:3} \times 2,735) + (\% \text{ C20:1} \times 0,8175) + (\% \text{ C22:1} \times 0,7497) \quad \text{Equação 6}$$

Onde o índice de iodo resulta na quantidade de iodo (g) a cada 100 g de óleo (g $\text{I}_2/100\text{g}$ óleo).

4.3.4 Índice de p-anisidina

A p-anisidina, em meio acético, forma um complexo de cor amarela com os aldeídos que possuem duas duplas ligações conjugadas, em particular com o *trans, trans*-2,4-decadienal, resultante da degradação do ácido linoleico. O IpA trata-se de um método normalizado pela IUPAC, estabelecendo-se que, por via de regra, um bom óleo deve apresentar um IpA inferior a 10 (HAMILTON et al, 1983). O IpA foi realizado em duplicata e calculado a partir da Equação 7:

$$IpA = \frac{10 (1,2 Abs_{350nm})}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

m = massa de gordura pesada (g).

O valor do IpA encontra-se associado ao valor do IP, traduzindo o chamado valor totox (valor total de oxidação):

$$\text{Valor totox} = 2 (\text{IP}) + (\text{IpA}) \quad \text{Equação 8}$$

Esta combinação permite correlacionar o nível de peróxidos, que representa o potencial de degradação da qualidade sensorial, e os aldeídos, representativos do estado de deterioração efetivo. Considera-se que um óleo e gordura bem conservados devem apresentar um valor totox inferior a 10 (HAMILTON et al, 1983; BERSET et al, 1996).

4.3.5 Extinção específica por absorção na região do ultravioleta

A análise espectrofotométrica das amostras foi realizada, em duplicata, diluindo-se as amostras em ciclohexano grau HPLC, conforme método proposto no Manual de Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008). As determinações da absorbância foram realizadas em 232 nm e 270 nm usando o mesmo solvente como referência, em Espectrofotômetro USB-ISS-UV-VIS (Red Tide). A extinção específica ($E_{1cm}^{1\%}$) foi calculada através da Equação 9.

$$E \frac{1\%}{1cm} = \frac{A\lambda}{(c \times l)} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$E \frac{1\%}{1cm}$ = extinção específica no comprimento de onda λ ;

$A\lambda$ = absorbância medida no comprimento de onda λ ;

C = concentração da solução, em g 100 mL⁻¹;

l = caminho óptico da cubeta, em cm.

4.3.6 Ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa

4.3.6.1 Preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos

A preparação dos FAME (*fatty acid methyl ester*) foi feita conforme o método proposto por Hartman e Lago (1973), adaptado por Maia e Rodriguez – Amaya (1993). Foram pesados, em triplicata, tubos de ensaio com tampa rosqueável, aproximadamente 30 mg de cada amostra, onde os lipídios foram saponificados em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio em metanol e esterificados com uma mistura constituída de cloreto de amônio, metanol e ácido sulfúrico na proporção de 1:30:1,5 (m/v/v). Após a adição de 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio, os FAME foram extraídos com 2 mL de isoctano, acondicionado em recipiente do tipo *vial* e armazenados em freezer a -18°C para posterior análise cromatográfica.

4.3.6.2 Análise Cromatográfica dos ésteres metílicos dos ácidos graxos

Os FAME foram analisados num cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus, equipado com injetor capilar Split/Splitless, com sistema de detecção por ionização em chama (FID). Foi injetado um volume de $1 \mu\text{L}$ de amostra numa temperatura de 230°C com divisão de 1:50. Os FAME foram separados numa coluna capilar BPX-70 (60m x 0,25mm d.i. x $0,25\mu\text{m}$ com 70% Cianopropil polisilfenil-siloxano). A temperatura inicial da coluna foi de 160°C por 2 min, aumentada a 2°C min^{-1} até 170°C por mais 2 min. Na sequência foi realizado uma primeira rampa a 4°C min^{-1} até 180°C por 4 min e logo a segunda rampa a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 235°C mantendo esta temperatura durante 9 min. As vazões dos gases foram de $1,4 \text{ mL min}^{-1}$ para o gás H_2 , 30 mL min^{-1} para o gás auxiliar (N_2) e 30 e 300 mL min^{-1} para os gases da chama hidrogênio e ar sintético, respectivamente. A temperatura do FID foi de 240°C e as análises foram realizadas em triplicatas. As áreas dos picos foram integradas utilizando software GCsolution versão 2.41 (Shimadzu). Os resultados foram expressos como porcentagens de área normalizadas dos ácidos graxos.

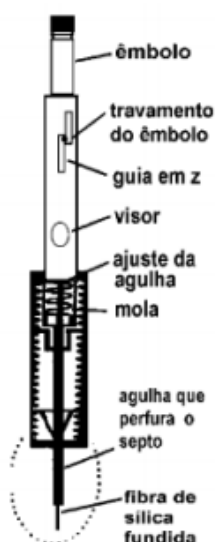
A identificação de ácidos graxos foi feita comparando os tempos de retenção relativa dos picos de éster metílico de ácidos graxos de padrão (Mix C14-C24), injetado nas mesmas condições das amostras.

4.3.7 Condições de microextração em fase sólida e análise cromatográfica

A análise utilizando microextração em fase sólida (SPME) foi feita através de um dispositivo que consiste basicamente em uma seringa com uma fibra de sílica fundida (Figura 3). Considerando o dispositivo como uma seringa, na extremidade oposta ao êmbolo, possui um tubo hipodérmico que fica exposto protegendo a fibra e funcionando como agulha para perfurar os septos.

Inicialmente uma alíquota de 10 mL de amostra de gordura foi colocada em frasco para análise de voláteis (*vial*) de 40 mL devidamente fechado. Em seguida este foi colocado num banho de glicerina a 55°C, numa chapa aquecedora e sob agitação magnética por 5 min até a estabilização e equilíbrio térmico. Em seguida, a fibra foi exposta ao sistema em aquecimento, permanecendo por 35 min. Após o tempo de exposição, a fibra foi recolhida no holder e imediatamente inserida manualmente no injetor do cromatógrafo a gás.

Figura 3 - Suporte para microextração em fase sólida SPME.



Fonte: QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001, modificado.

A separação dos compostos orgânicos voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC – 2010 Plus, onde a fibra ficou exposta por 10

min no injetor manual a 250°C. Utilizou-se uma coluna capilar WAX (30 m, 0,53 mm ID, 0,50 μm), com temperatura inicial de 30°C por 3 min, aquecendo até 80°C aquecendo a 2°C min^{-1} , em seguida aquecendo até 100°C numa razão de 5°C min^{-1} , permanecendo por 5 min e finalmente aquecida até 250°C numa razão de 15°C min^{-1} , num tempo de análise de 42 min. O detector a uma temperatura de 250°C e a vazão dos gases igual à do item 4.2.1. A injeção da fibra foi realizada de forma manual sem divisão de amostra (splitless).

A identificação dos compostos orgânicos voláteis foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos padrões propanal, acroleína, pentanal, hexanal, nonanal, 1-octen-3-ol, trans-2-nonenal e 2-4-decadienal da Sigma-Aldrich. As áreas dos picos foram integradas utilizando software GCsolution versão 2.41 (Shimadzu) e os resultados expressos em porcentagem de compostos orgânicos voláteis da área relativa da média de duas injeções.

4.3.8 Espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e reflectância total atenuada

Foi selecionada a região de 3050 – 660 cm^{-1} para evitar regiões que continham ruído (< 660 cm^{-1}) e com ausência de sinal (> 3050 cm^{-1}). Essa região corresponde a 2479 números de onda (resolução 2 cm^{-1}). Na região selecionada foi realizado um alisamento para eliminar o ruído usando o algoritmo de Savitsky-Golay com um polinômio de ordem 2 e uma janela de 11 pontos.

Após o alisamento, foi realizada uma correção de linha base subtraindo um polinômio de ordem 1 dos espectros com base na região de 2300–1900 cm^{-1} para a regressão. Após os pré-tratamentos foi feita uma análise de componentes principais (PCA) na matriz dos espectros centrados na média. Toda a análise dos espectros foi conduzida no MATLAB (R2008b).

4.3.9 Tratamento dos dados no Matlab

Os arquivos de texto (txt) contendo os cromatogramas foram transferidos para o MATLAB e para padronizar os tempos de retenção, os mesmos foram interpolados para todas as amostras apresentarem sinal a cada 0,001 minutos

no intervalo de 0 até 42 minutos. Assim, cada cromatograma resultou em 42001 variáveis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A Tabela 5 e Tabela 6 apresentam o perfil dos ácidos graxos (porcentagem de área relativa) nas amostras de oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada.

Os ácidos graxos majoritários identificados nas gorduras sem utilização, coletadas no tanque 1 de armazenamento externo, PF1, PS1, SF1 e SS1 foram: palmítico com 38,55%, 38,75%, 11,77% e 11,63%; oleico com 45,27%, 45,08%, 38,02% e 35,97%; linoleico com 9,97%, 10,18%, 20,77% e 20,86%, respectivamente. As amostras de gordura SF1 e SS1 apresentaram, respectivamente, 13,15% e 14,69% de ácido elaídico em sua composição.

Nas gorduras PF1 e PS1 não houve diferença significativa ($P < 0,05\%$) nos percentuais dos ácidos graxos majoritários. Já, nas amostras de gordura vegetal hidrogenada o teor de ácido oleico foi maior em SF1, enquanto que, o ácido elaídico foi maior em SS1.

De acordo com Mba et al. (2015) foram encontrados na literatura percentuais variando entre 40-48% para o ácido palmítico, 36-44% para o ácido oleico e 6,5-12% para o ácido linoleico em amostras de gordura de palma. Os percentuais encontrados por Liu et al. (2019) foram 49,60% (palmítico), 34,85% (oleico) e 5,80% (linoleico), foram diferentes dos obtidos neste estudo.

As Tabelas 5 e 6 apresentam também os somatórios dos percentuais dos ácidos graxos nas gorduras estudadas. O total de AGS (43,93%), AGMI (45,78%) e AGPI (10,20%) foi semelhante entre as gorduras PF1 e PS1. No estudo realizado na gordura de palma Khaskheli e Chou (2020) os valores encontrados de AGS, AGMI e AGPI foram 49,35%, 40,68% e 9,96%, respectivamente.

Tabela 5 - Concentração percentual dos ácidos graxos nas amostras de oleína de palma refinada.

Ácidos graxos	Amostras									
	PF1	PF2	PF3	PF4	PF5	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
12:0	0,21±0,01 ^b	0,25±0,04 ^{ab}	0,22±0,01 ^{ab}	0,30±0,04 ^a	0,28±0,03 ^{ab}	0,27±0,05 ^{ab}	0,26±0,02 ^{ab}	0,25±0,01 ^{ab}	0,27±0,02 ^{ab}	0,30±0,02 ^a
14:0	0,74±0,01 ^a	0,78±0,07 ^a	0,75±0,01 ^a	0,85±0,02 ^a	0,89±0,13 ^a	0,79±0,05 ^a	0,78±0,03 ^a	0,78±0,01 ^a	0,81±0,01 ^a	0,83±0,03 ^a
16:0	38,55±0,06 ^d	39,10±0,19 ^{bc}	38,68±0,02 ^{cd}	39,64±0,09 ^a	39,66±0,28 ^a	38,75±0,04 ^{cd}	39,08±0,07 ^c	39,04±0,05 ^{cd}	39,77±0,07 ^a	39,62±0,09 ^{ab}
18:0	4,09±0,13 ^c	3,86±0,27 ^{cd}	4,01±0,01 ^{cd}	3,64±0,03 ^d	3,68±0,28 ^{cd}	3,81±0,15 ^{cd}	3,94±0,02 ^{cd}	3,99±0,07 ^{cd}	3,97±0,03 ^{cd}	3,85±0,06 ^{cd}
20:0	0,34±0,01 ^{cdef}	0,31±0,05 ^{def}	0,33±0,01 ^{cdef}	0,29±0,02 ^f	0,31±0,07 ^{def}	0,31±0,01 ^{ef}	0,33±0,01 ^{cdef}	0,32±0,01 ^{def}	0,33±0,01 ^{cdef}	0,31±0,02 ^{ef}
18:1n9c	45,27±0,06 ^a	45,14±0,39 ^a	45,21±0,03 ^a	45,05±0,08 ^a	44,86±0,32 ^a	45,08±0,11 ^a	45,14±0,09 ^a	45,11±0,09 ^a	44,99±0,03 ^a	44,85±0,14 ^a
18:1n7	0,64±0,01 ^e	0,64±0,01 ^e	0,63±0,01 ^e	0,58±0,08 ^e	0,61±0,02 ^e	0,63±0,01 ^e	0,64±0,02 ^e	0,64±0,01 ^e	0,65±0,03 ^e	0,54±0,15 ^e
18:2n6c	9,97±0,11 ^d	9,75±0,39 ^{de}	10,01±0,03 ^d	9,52±0,06 ^{de}	9,55±0,21 ^{de}	10,18±0,14 ^d	9,66±0,03 ^{de}	9,69±0,02 ^{de}	9,08±0,02 ^e	9,46±0,07 ^{de}
18:3n3	0,18±0,02 ^d	0,16±0,02 ^d	0,16±0,01 ^d	0,13±0,06 ^d	0,16±0,04 ^d	0,16±0,02 ^d	0,15±0,01 ^d	0,16±0,01 ^d	0,13±0,01 ^d	0,24±0,16 ^d
ΣAGS	43,93±0,10 ^d	44,30±0,05 ^{def}	43,99±0,02 ^{de}	44,72±0,06 ^{efg}	44,81±0,13 ^{fg}	43,94±0,05 ^d	44,39±0,10 ^{def}	44,39±0,12 ^{def}	45,15±0,05 ^g	44,91±0,08 ^{fg}
ΣAGMI	45,78±0,38 ^c	45,92±0,06 ^c	45,84±0,04 ^c	45,63±0,10 ^c	45,47±0,34 ^c	45,72±0,12 ^c	45,79±0,08 ^c	45,75±0,09 ^c	45,64±0,04 ^c	45,39±0,28 ^c
ΣAGPI	10,17±0,13 ^b	9,91±0,41 ^{ab}	10,15±0,02 ^b	9,65±0,06 ^{ab}	9,72±0,24 ^{ab}	10,34±0,13 ^b	9,81±0,04 ^{ab}	9,86±0,03 ^{ab}	9,21±0,02 ^a	9,70±0,20 ^{ab}
I.V.	59,22±0,24 ^a	58,66±0,41 ^a	59,18±0,01 ^a	58,07±0,17 ^a	58,05±0,21 ^a	59,38±0,12 ^a	58,47±0,14 ^a	58,53±0,14 ^a	57,21±0,05 ^a	58,08±0,39 ^a

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. PF: Oleína de palma Filé; PS: Oleína de palma Steak; AGS: Ácido Graxo Saturado; AGMI: Ácido Graxo Monoinsaturado; AGPI: Ácido Graxo Poli-insaturado; I.V.: Índice de iodo.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Concentração percentual dos ácidos graxos nas amostras e gordura vegetal hidrogenada.

Ácidos Graxos	Amostras									
	SF1	SF2	SF3	SF4	SF5	SS1	SS2	SS3	SS4	SS5
16:0	11,77±0,02 ^{efgh}	12,09±0,03 ^{efgh}	12,09±0,03 ^{efgh}	12,30±0,02 ^e	12,19±0,02 ^{ef}	11,63±0,07 ^h	12,27±0,43 ^{ef}	11,65±0,07 ^{gh}	12,16±0,44 ^{efg}	12,02±0,12 ^{efgh}
18:0	6,45±0,03 ^b	6,57±0,06 ^{ab}	6,57±0,04 ^{ab}	6,67±0,01 ^{ab}	6,64±0,02 ^{ab}	6,63±0,07 ^{ab}	6,98±0,26 ^a	6,71±0,03 ^{ab}	6,95±0,21 ^a	6,39±0,27 ^b
20:0	0,36±0,01 ^{bcde}	0,38±0,01 ^{abcd}	0,37±0,01 ^{abcd}	0,38±0,01 ^{abcd}	0,38±0,01 ^{abcd}	0,39±0,01 ^{abc}	0,43±0,02 ^a	0,41±0,01 ^{ab}	0,41±0,01 ^{ab}	0,36±0,03 ^{bcde}
22:0	0,44±0,01 ^a	0,46±0,02 ^a	0,45±0,01 ^a	0,46±0,01 ^a	0,45±0,01 ^b	0,50±0,01 ^b	0,53±0,01 ^b	0,50±0,01 ^b	0,52±0,02 ^b	0,43±0,02 ^b
18:1n9t	13,15±0,14 ^a	13,07±0,23 ^a	13,18±0,08 ^a	13,13±0,12 ^a	13,20±0,04 ^a	14,69±0,03 ^a	13,34±0,78 ^a	13,37±0,14 ^a	13,54±0,28 ^a	13,21±0,19 ^a
18:1n9c	38,02±0,14 ^{bc}	38,25±0,07 ^{bc}	38,35±0,04 ^{bc}	38,74±0,05 ^b	38,55±0,02 ^{bc}	35,97±0,27 ^d	36,17±0,07 ^d	37,12±0,20 ^{cd}	38,19±0,20 ^{bc}	37,19±0,29 ^{cd}
18:1n7	6,55±0,04 ^a	6,53±0,05 ^a	6,57±0,03 ^a	6,58±0,02 ^a	6,60±0,05 ^a	1,77±0,09 ^{cd}	1,75±0,11 ^d	1,87±0,09 ^{bcd}	1,96±0,01 ^b	1,94±0,01 ^{bc}
20:1n9	0,17±0,01 ^{ab}	0,17±0,01 ^{ab}	0,17±0,01 ^{ab}	0,17±0,01 ^{ab}	0,17±0,01 ^{ab}	0,14±0,01 ^c	0,18±0,01 ^a	0,17±0,01 ^{ab}	0,17±0,01 ^{ab}	0,16±0,01 ^{bc}
18:2n6t	1,47±0,01 ^b	1,46±0,01 ^b	1,45±0,03 ^b	1,47±0,01 ^b	1,47±0,01 ^b	6,54±0,15 ^a	6,67±0,30 ^a	6,59±0,02 ^a	4,96±0,93 ^a	6,59±0,07 ^a
18:2n6c	20,77±0,03 ^a	20,23±0,23 ^{abc}	20,02±0,06 ^{abc}	19,42±0,05 ^c	19,61±0,04 ^{bc}	20,86±0,11 ^a	20,85±0,60 ^a	20,74±0,13 ^a	20,35±0,75 ^{ab}	20,86±0,51 ^a
18:3n3	0,85±0,01 ^{ab}	0,79±0,01 ^{abc}	0,77±0,01 ^{abc}	0,69±0,01 ^c	0,72±0,01 ^{bc}	0,87±0,01 ^a	0,82±0,03 ^{abc}	0,85±0,01 ^{ab}	0,78±0,05 ^{abc}	0,84±0,05 ^{ab}
ΣAGS	19,02± 0,04 ^a	19,51±0,06 ^{abc}	19,49±0,06 ^{abc}	19,80±0,02 ^{bc}	19,67±0,01 ^{abc}	19,16±0,13 ^{ab}	20,22±0,72 ^c	19,27±0,06 ^{ab}	20,05±0,68 ^c	19,20±0,28 ^{ab}
ΣAGMI	44,74±0,12 ^c	44,95±0,02 ^c	45,09±0,06 ^c	45,49±0,05 ^c	45,33±0,02 ^c	37,88±0,19 ^a	38,09±0,09 ^a	39,17±0,27 ^{ab}	40,32±0,19 ^b	39,29±0,29 ^{ab}
ΣAGPI	21,63±0,04 ^{ef}	21,01±0,25 ^{cdef}	20,78±0,06 ^{cde}	20,11±0,05 ^c	20,33±0,05 ^{cd}	21,73±0,12 ^f	21,67±0,63 ^{ef}	21,59±0,13 ^{ef}	21,14±0,79 ^{def}	21,69±0,56 ^{ef}
ΣAGT	14,62±0,14 ^b	14,53±0,21 ^b	14,63±0,09 ^b	14,60±0,12 ^b	14,67±0,04 ^b	21,23±0,18 ^d	20,01±0,50 ^{cd}	19,97±0,15 ^{cd}	18,49±0,65 ^c	19,80±0,27 ^{cd}
I.V.	74,23±0,19 ^b	73,27±0,52 ^b	72,93±0,09 ^b	71,99±0,15 ^b	72,25±0,10 ^b	72,58±0,37 ^b	72,63±0,16 ^b	73,36±0,22 ^b	73,44±0,56 ^b	73,60±0,03 ^b

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em triplicata. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. SF: Gordura vegetal hidrogenada Filé; SS: Gordura vegetal hidrogenada Steak; AGS: Ácido Graxo Saturado; AGMI: Ácido Graxo Monoinsaturado; AGPI: Ácido Graxo Poli-insaturado; I.V.: Índice de iodo.

Fonte: Autoria própria.

Em estudo realizado por Gee (2007), foi medida a composição em ácidos graxos da oleína de palma refinada antes de ser utilizada na fritura e suas principais frações. Os resultados foram semelhantes aos adquiridos neste trabalho, como por exemplo, para o ácido palmítico, para o qual Gee (2007) relatou percentuais variando entre 36,80–43,20%, enquanto que para o ácido oleico, os valores foram entre 39,80–44,60% e para o ácido linoleico o percentual foi entre 8,80–12,90%.

Um perfil em ácidos graxos semelhante aos das gorduras SF1 e SS1 foi verificado por Miyazawa et al. (2020) em óleo de soja parcialmente hidrogenado, apresentando ácido palmítico (13,11%), oleico (32,73%), linoleico 16,13% e elaídico 22,09%. O total de AGS e AGPI foram semelhantes nessas gorduras que ainda não foram utilizadas no processo de fritura, no entanto, houve diferença significativa para os somatórios dos AGMI sendo maior em SF1 (44,74%) e já para total de AGT, que atingiu 21,23% em SS1.

O AGT de maior percentual na gordura vegetal hidrogenada foi o ácido elaídico, com 14,69% em SS1. O maior somatório para os AGT foi encontrado na amostra SS1 sendo de 21,23%, sem diferença significativa entre as gorduras SS2, SS3 e SS5.

Foram verificadas diferenças significativas na composição percentual em ácidos graxos nas gorduras coletadas do ponto 1 ao ponto 5, para ambos produtos fritos.

Na gordura de palma o percentual do ácido palmítico teve um aumento comparando PF1 (38,55%) a PF4 (39,64%) e PF5 (39,66%). O mesmo ocorreu entre PS1 (38,75%), PS4 (39,77%) e PS5 (39,62%), onde para as últimas amostras os tempos de fritura foram 8h e 16h, respectivamente. Já o teor do ácido linoleico apresentou diferença significativa apenas entre PS1 (10,01%) e PS4 (9,08%). Nos somatórios, verificou-se um aumento no percentual de AGS de PF1 (43,93%) comparado a PF4 (44,72%) e PF5 (44,81%). Comportamento semelhante entre PS1 (43,94%) com PS4 (45,15%) e PS5 (44,91%). Não houve diferença significativa no total de AGMI para ambos produtos fritos na oleína de palma refinada. O somatório dos AGPI apresentou diferença apenas entre os valores de PS1 (10,34%) e PS4 (9,21%).

Para a gordura vegetal hidrogenada as diferenças ocorreram nos percentuais do ácido palmítico entre SF1 (11,77%) e SF4 (12,30%). Já, na fritura

dos *steaks* as diferenças ficaram entre SS1 (11,63%), SS2 (12,27%) e SS4 (12,16%). Houve diferença significativa para nos percentuais dos ácidos oleico entre SS1 (35,97%) e SS4 (38,19%) e linolênico entre SF1 (20,77%), SF4 (19,42%) e SF5 (19,61%). Houve um aumento no somatório dos AGS entre SF1 (19,02%) e SF4 (19,80%) e entre SS1 (19,16%), SS2 (20,22%) e SS4 (20,05%). A diferença significativa ($p < 0,05\%$) no total dos AGMI ficou apenas entre SS1 (37,88%) e SS4 (40,32%). Diminuições no somatório dos AGPI foram verificadas entre SF1 (21,63%) comparadas a SF4 (20,11%) e SF5 (20,33%). O total de AGT ficou inalterado ao longo do ciclo de fritura do filé de frango, mas reduziu de 21,23% (SS1) para 18,49% (SS4).

O processo de fritura utilizado pela indústria ocorreu em temperatura acima de 180°C, por um tempo prolongado, condições favoráveis a degradação de óleos e gorduras (PABLO et al., 2015). No entanto, foram observadas poucas alterações no perfil dos ácidos graxos das gorduras estudadas com o tempo de fritura, sugerindo o reabastecimento de gordura na fritadeira. As reposições frequentes do meio de fritura à fritadeira são necessárias devido a absorção de óleo ou gordura pelo alimento (BOUCHON; PYLE, 2005; TOUFFET et al., 2020). A prática de reabastecimento com gordura nova, foi considerada relevante por Cuesta e Sánchez-Muniz (1998), pois o nível crítico de 25% de compostos polares raramente é alcançado, diminuindo assim a ocorrência de reações de termoxidativas. Por outro lado, a constante reutilização das gorduras de fritura e o descarte tardiamente, poderá comprometer a qualidade do alimento frito (MALACRIDA; JORGE, 2006).

Em relação a qualidade nutricional dos ácidos graxos presentes nas gorduras avaliadas é importante considerar parâmetros como as razões entre AGPI e AGS e presença de AGT. Os valores encontrados para razões AGPI/AGS foram, em média nas gorduras sem utilização (ponto 1), 0,23 e 1,14 para OP e GVH, respectivamente. Em geral, recomenda-se a ingestão de gorduras com índices maiores que 0,4 (HIGGS, 2002; MAPIYE et al., 2011) na prevenção do desenvolvimento de doenças cardiovasculares e câncer (WOLOSZYN et al., 2019). Portanto, a oleína de palma refinada apresentou uma razão inferior que a indicada. De acordo com Karam et al. (2019) dietas ricas em AGS aumentam o risco de doenças cardiovasculares, mas os AGMI e AGPI reduzem o risco cardiovascular. Ainda, em relação a ingestão diária de gordura,

recomenda-se que não ultrapasse 30% do total das calorias (WHO, 2012), sendo os AGS inferiores a 10% e AGPI de 6-11%. (KANAUCHI; KANAUCH, 2018) e os AGMI inferior menor igual a 20% (FELIPPE; BONGIOLO, 2010). Com isso, a GVH apresentou para estes parâmetros (AGMI e AGPI) percentuais acima do recomendado, enquanto que, para OP apenas os percentuais de AGPI encontraram-se de acordo com o indicado.

O Plano de Ação Europeu para Alimentação e Nutrição da OMS estimula a eliminação dos AGT e sugere a ingestão inferior a 1% da energia diária, incluindo os de fonte naturais (WHO, 2016). Nesse sentido, a GVH estudada apresentou elevado teor de AGT.

O índice de iodo, na oleína de palma refinada foi de 59,22 em PF1 e sem diferença significativa para PS1. Para SF1 o valor foi 74,23, também sem diferença significativa para SS1. Os valores de iodo estão relacionados ao número de insaturação presente na cadeia carbônica do ácido graxo, quanto maior a quantidade de insaturações, maior será o índice de iodo (PEREIRA et al., 2018). Os percentuais de AGPI foram, em média 10,26% e 21,68% na OP e GVH que ainda não foram utilizadas no processo de fritura, respectivamente, justificando assim o maior valor de iodo nas amostras de GVH analisadas. Não foi verificada alteração no índice de iodo ao longo dos ciclos de frituras.

Em relação ao índice de iodo, o trabalho de Mahisanunt (2016) com a oleína de palma depois de 24 horas de fritura foi de 58,10, valor semelhante aos valores do presente estudo tanto para PF5 e PS5 sendo de 58,05 e 58,08, respectivamente.

5.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A Tabela 7 apresenta os valores do IA, IP, IpA e totox encontrados nas amostras de gordura avaliadas.

Os resultados encontrados para o índice de acidez nas amostras sem utilização (PF1, PS1, SF1, SS1), encontram-se abaixo do valor recomendado para óleos e gorduras refinados, de acordo com o padrão exigido pela RDC N° 270, de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005), a qual permite o máximo de 0,6 mgKOH g⁻¹ para o índice de acidez e também se encontra de acordo com o laudo do produto que declara um limite máximo de 0,15 mgKOH g⁻¹. Como os

valores de IA foram baixos, sugerem que os ácidos graxos presentes nas gorduras estejam ligados a molécula de glicerol, sendo os triacilgliceróis a forma predominante (BARROS; JARDINE, 2016).

Para a gordura de palma, o maior valor de IA encontrado foi em PF4 (0,172 mgKOH g⁻¹) com diferença significativa ($p < 0,05$) entre os demais valores. Já na gordura vegetal hidrogenada o maior valor foi em SF5 (0,196 mgKOH g⁻¹), sem diferença significativa para SF4 (0,187 mgKOH g⁻¹). O aumento desse índice, ao longo do período de fritura indicam a degradação do óleo (ANILOWSKA; KITA, 2016).

Foram constatadas baixas tendências no aumento do índice de acidez nas amostras estudadas nos cinco pontos de coleta para os dois produtos, durante os ciclos de fritura. Para os mesmos tipos de gordura, as amostras coletadas no ponto 1, sob temperatura de 45-60°C e ponto 3 aquecidas a 195-205°C já na fritadeira e iniciando o processo de fritura, os valores de IA foram semelhantes entre PF1 e PF3 e SS1 e SS3. Outros pontos dos ciclos apresentaram semelhanças como PS2, PS3 e PS4; SF2 e SF3; SF4 e SF5; SS2 e SS5. Esse comportamento pode ser explicado pela contínua reposição na fritadeira com gorduras dos pontos 1 e 2, sendo os valores de IA menores em todas gorduras não usadas no processo de fritura.

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos das amostras de oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada.

Amostras	I.A. (mgKOH g ⁻¹)	I.P. (meqO ₂ kg ⁻¹)	I.p.A.	Totox
PF1	0,04±0,02 ^a	0,20±0,01 ⁱ	14,46±0,77 ^b	14,87±0,77 ^b
PF2	0,10±0,01 ^{cd}	2,83±0,01 ^{bcd}	27,47±0,94 ^d	33,13±0,93 ^e
PF3	0,04±0,02 ^a	1,11±0,14 ^{ghi}	14,99±0,03 ^b	17,21±0,32 ^{bc}
PF4	0,17±0,02 ⁱ	2,83±0,01 ^{bcd}	45,58±0,76 ^h	51,24±0,76 ⁱ
PF5	0,13±0,02 ^g	2,33±0,14 ^{defg}	38,30±0,95 ^{efg}	42,96±0,66 ^{fgh}
PS1	0,03±0,01 ^a	3,89±0,29 ^{ab}	13,60±0,55 ^b	21,39±0,14 ^{cd}
PS2	0,09±0,01 ^{bc}	4,01±0,56 ^{ab}	36,27±0,92 ^{ef}	44,29±0,20 ^{gh}
PS3	0,09±0,02 ^{bc}	2,61±0,56 ^{cde}	34,64±0,87 ^e	39,87±0,99 ^{fg}
PS4	0,09±0,02 ^b	4,23±0,52 ^a	50,76±2,48 ⁱ	59,22±0,45 ^j
PS5	0,15±0,03 ^h	3,83±0,85 ^{abc}	35,53±0,98 ^e	43,19±0,69 ^{fgh}
SF1	0,04±0,02 ^a	0,40±0,01 ^{hi}	8,02±0,20 ^a	8,83±0,20 ^a
SF2	0,12±0,02 ^{ef}	1,72±0,14 ^{defg}	35,03±0,71 ^e	38,47±0,43 ^f
SF3	0,12±0,04 ^f	2,12±0,14 ^{defg}	40,42±0,59 ^{fg}	44,66±0,87 ^{gh}
SF4	0,19±0,05 ^j	2,52±0,14 ^{def}	55,08±0,43 ⁱ	60,13±0,72 ^j
SF5	0,19±0,02 ^j	1,51±0,14 ^{efgh}	42,47±0,33 ^{gh}	45,50±0,61 ^h
SS1	0,04±0,02 ^a	1,31±0,13 ^{fghi}	5,12±0,17 ^a	7,74±0,44 ^a
SS2	0,10±0,02 ^{cd}	1,49±0,14 ^{efgh}	22,37±0,09 ^c	25,35±0,19 ^d
SS3	0,04±0,05 ^a	1,40±0,01 ^{efghi}	5,61±0,04 ^a	8,41±0,05 ^a
SS4	0,13±0,01 ^{fg}	1,69±0,14 ^{defg}	36,73±2,29 ^{ef}	40,11±0,57 ^{fg}
SS5	0,11±0,01 ^{de}	1,50±0,15 ^{efgh}	38,05±0,61 ^{efg}	41,06±0,91 ^{fgh}

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em duplicata. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. I.A.: Índice de Acidez; I.P.: Índice de Peróxidos; I.p.A.: Índice de p-anisidina; Totox: Valor total de oxidação.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com Cella et al., (2002), há uma relação direta entre o aumento do número de frituras e maior hidrólise do triacilglicerol, devido à alta temperatura e à troca de umidade do alimento para o meio de fritura, com consequente aumento no conteúdo de ácidos graxos livres, que são os responsáveis pela elevação da acidez da gordura.

Nas operações de fritura por imersão, são produzidos ácidos graxos livres que alteraram a qualidade do alimento frito. Geralmente, esse fato é atribuído às reações de oxidação dos ácidos graxos insaturados, levando a formação de produtos primários e secundários e formação de rancidez (CECCHI, 2003). O índice de acidez é considerado um bom indicador da qualidade da gordura, mas

deve ser utilizado em conjunto com outros métodos de análise, já que a titulação não diferencia se o total de ácidos graxos livres são oriundos da reação de hidrólise ou da oxidação (ABDULKARIM et al., 2007).

Para efeito de comparação, Rios et al., (2013), constataram valores semelhantes aos encontrados no presente estudo para gordura vegetal hidrogenada e oleína de palma em diferentes tempos de fritura de batatas palito congeladas. Estes teores estão dentro do limite exigido pela RDC N° 270, de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005) com valores que variam de 0,14 a 0,26 mgKOH g⁻¹ para gordura vegetal hidrogenada e 0,17 a 0,30 mgKOH g⁻¹ para oleína de palma. Segundo o estudo de Checossi (2016) na determinação do índice de acidez para oleína de palma no processo de fritura de massas instantâneas, os resultados se mostraram dentro do limite máximo exigido ao valor de referência de 0,60 mgKOH g⁻¹, mas com valores levemente superiores aos quantificados no presente estudo, variando de 0,28 a 0,56 mgKOH g⁻¹.

Os valores do IP nas gorduras PF1 e SF1 foram 0,20 e 0,40 meqO₂ kg⁻¹, respectivamente, e menores do que 1,0 meqO₂ kg⁻¹, conforme laudo dos produtos (ANEXO I e ANEXO II). Já em PS1 e SS1 os valores foram 3,90 e 1,31 meqO₂ kg⁻¹, respectivamente, estando os valores acima do descrito nos laudos do produto, mas abaixo do indicado na Resolução (RDC, n 270, 2005), com um limite de 10 meqO₂ kg⁻¹.

Ao longo dos processos de fritura foram observadas algumas variações nos valores dos IP, mas nenhuma amostra ultrapassou o valor de 10 meqO₂ kg⁻¹. O menor resultado foi em amostra PF3 (1,11 meqO₂ kg⁻¹) e o maior foi PS4 (4,23 meqO₂ kg⁻¹).

De acordo com estudos realizados por Curvelo et al., (2011), os valores para oleína de palma utilizada para fritura de acarajés, mostraram-se semelhantes ao presente estudo com uma média de 3,98 meqO₂ kg⁻¹, dentro do valor exigido como limite pela RDC. Segundo Rios et al., (2013), os valores do índice de peróxidos da gordura vegetal hidrogenada mostraram-se acima dos resultados desde trabalho, sendo 4,97 a 9,66 meqO₂ kg⁻¹ e da oleína de palma valores próximos de 0,87 a 3,45 meqO₂ kg⁻¹.

O índice de peróxido está relacionado ao processo de formação de produtos primários da oxidação (peróxido e hidroperóxidos), cuja estrutura depende do tipo de ácido graxo. No processo de oxidação o IP atinge um valor

máximo e depois diminui à medida que os peróxidos sofrem oxidação secundária (FONSECA et al., 2019). Com isso, o índice de peróxido deve ser determinado nos estágios iniciais da oxidação, devido ao comportamento gaussiano (SILVA, 2007). Pode-se ainda justificar as alterações nos valores dos IP devido as reposições de gordura na fritadeira durante o processo de fritura estudado.

O I_pA tem sido utilizado para caracterizar o estado oxidativo de óleos brutos e refinados. Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) um bom óleo deve apresentar valor para o índice menor que 10. Neste trabalho, apenas três amostras encontraram-se de acordo com a recomendação: SF1 (8,02), SS1 (5,12) e SS3 (5,61) e sem diferença significativa ($p < 0,05\%$) entre os resultados. O maior valor encontrado foi na amostra SF4 (55,08), resultado semelhante a amostra PS4 (50,76).

O teste de p-anisidina identifica produtos secundários da oxidação de lipídios, especialmente aldeídos insaturados. O valor de p-anisidina, em óleos e gorduras de fritura, está relacionado ao de peróxido, pois o aumento da temperatura acelera a decomposição dos hidroperóxidos, provocando a diminuição do índice de peróxido na ausência de ar e ou oxigênio (BREVEDAN; CARELLI; CRAPISTE, 2000). Comparando os resultados do IP com o I_pA, podemos observar que quando há aumento do valor do IP, conseqüentemente há aumento do valor de anisidina.

O fato de existir reposição de gordura ao longo do ciclo de fritura, dificulta a relação entre os resultados encontrados para os índices de peróxido e p-anisidina para as amostras estudadas, bem como uma correlação linear do índice da p-anisidina com o tempo de fritura (LIMA, 2001).

O aumento dos valores no I_pA no presente estudo corrobora com os valores encontrados no trabalho de Fernández-Cedi et al., (2012), onde os resultados são próximos para a oleína de palma e também aumentaram conforme os ciclos de fritura, que foram cinco, variando de 13,30 a 46,54%. Não houve substituição do óleo durante o estudo de Fernández-Cedi et al., (2012) e após cada ciclo, foi retirada uma amostra de óleo da fritadeira das batatas fritas. Comparando também com os valores de Rudzinska et al., (2017), os resultados ficaram próximos deste estudo no primeiro (50,30) dia de fritura de batata frita, mas ao final do ciclo de fritura, no quarto dia, o valor foi maior sendo de 92,90.

Segundo valores do trabalho de Coscione et al., (2005), para gordura vegetal hidrogenada, os valores ficaram acima do presente estudo sendo de 207,20 a uma temperatura de 200°C.

A legislação atual não prevê um limite para o valor de p-anisidina, mas é uma determinação muito utilizada na indústria para controle de qualidade de óleos e gorduras (SILVA, 2007).

O totox é uma variável que fornece um panorama completo acerca do nível de oxidação de óleos, pois leva em consideração os estágios iniciais de oxidação a partir da presença de peróxidos determinados pelo índice de peróxidos e sua possível decomposição em produtos secundários da oxidação, como: aldeídos, cetonas, hidroxiácidos e hidrocarbonetos (WAI et al., 2009). Desse modo, a literatura sugere que altos níveis de peróxidos nem sempre estão relacionados à alta taxa de decomposição em compostos secundários da oxidação, e vice-versa (GUILLEN; CABO, 2002).

O totox tem a finalidade de analisar o estado de conservação dos óleos quanto à oxidação, devendo apresentar valor inferior a 30 (ALMEIDA-DORIA; REGITANO-D'ARCE, 2010).

Os valores totox para as amostras de gordura vegetal hidrogenada, SS1 e SF1, não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si e menor do que os valores indicados na literatura. Já a oleína de palma refinada, os valores para PF1 e PS1, foram 14,87 e 21,39, respectivamente. Os maiores valores foram encontrados em PS4 (59,22) e SF4 (60,13), sem diferença significativa entre os resultados. Observa-se que esses valores foram em gorduras e produtos diferentes. Com exceção da amostra SS3, todas as demais gorduras submetidas ao ciclo de fritura apresentaram valor totox superior recomendado (PF1, PF3, PS1, SF1, SS1, SS2).

Solati e Baharin (2014) obtiveram resultados com frituras de batata frita em oleína de palma durante cinco dias. Em comparação com o presente estudo, no primeiro dia de fritura obtiveram um valor de totox de 56,76, resultado próximo a amostra SS4 com valor de 60,13.

Os valores do parâmetro físico-químico extinção específica ($E_{\frac{1\%}{1cm}}$) a 232 nm e 270 nm, encontrados na oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores do parâmetro físico-químico extinção específica.

Amostras	$E^{1\%}_{1cm}$	$E^{1\%}_{1cm}$
	(232 nm)	(270 nm)
PF1	2,27±0,01 ^j	1,18±0,01 ^j
PF2	3,07±0,01 ^d	1,57±0,01 ^f
PF3	2,37±0,02 ⁱ	1,25±0,02 ⁱ
PF4	3,61±0,01 ^b	2,09±0,04 ^b
PF5	3,82±0,04 ^a	2,04±0,01 ^b
PS1	2,41±0,01 ^{hi}	1,24±0,02 ⁱ
PS2	2,77±0,01 ^f	1,54±0,01 ^f
PS3	3,30±0,02 ^c	1,89±0,03 ^c
PS4	3,34±0,02 ^c	2,27±0,01 ^a
PS5	2,90±0,01 ^e	1,81±0,05 ^d
SF1	2,17±0,01 ^k	0,79±0,01 ^k
SF2	2,02±0,03 ^{mn}	1,38±0,01 ^h
SF3	2,06±0,01 ^{lm}	1,43±0,02 ^{gh}
SF4	1,98±0,01 ⁿ	1,55±0,01 ^f
SF5	2,43±0,03 ^h	1,47±0,02 ^g
SS1	2,01±0,01 ^{mn}	0,77±0,01 ^k
SS2	2,09±0,01 ^l	1,18±0,03 ^j
SS3	1,88±0,04 ^o	0,78±0,05 ^k
SS4	2,15±0,01 ^k	1,38±0,01 ^h
SS5	2,55±0,02 ^g	1,64±0,02 ^e

Resultados expressos como média ± desvio padrão das medidas em duplicata. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância.

Fonte: Autoria própria.

A oxidação de ácidos graxos insaturados é acompanhada pelo aumento na absorção na região do ultravioleta pelos seus produtos. Os dienos conjugados são produtos primários da oxidação lipídica e apresentam absorvidade máxima entre 220-234 nm, já os produtos secundários da oxidação, como trienos conjugados, apresentam absorvidade máxima entre 265-270 nm (LIU et al., 2019).

O monitoramento dos espectros de absorção, de óleos de fritura, na faixa do ultravioleta, fornece uma melhor indicação do processo de oxidação do que o IP. Por serem instáveis, os peróxidos são rapidamente formados e quebrados em compostos de menor massa molecular, enquanto os dienos e trienos

conjugados que se formam concomitantemente, permanecem no óleo de fritura (WAGHMARE et al., 2018).

A absorção ultravioleta em 233 e 269 nm estão associadas às alterações nos dienos e trienos conjugados que são produzidos devido à oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados. Os dienos conjugados resultantes exibem uma absorção intensa em 233 nm, e os trienos conjugados absorvem a 269 nm (ABDULKARIM et al., 2007), nos quais muitos compostos existentes também absorvem em comprimentos de onda similares e, por isso, causam interferência (DAMODARAM; PARKIN; FENNEMA, 2010).

Ao analisar os resultados dos dienos e trienos conjugados obtidos no presente estudo, observou-se que tanto para a oleína de palma refinada quanto para a gordura vegetal hidrogenada, os valores apresentaram variações entre os pontos, mas em comparação da gordura ainda não utilizada (ponto 1) e o ponto 5 em ambas gorduras houve um aumento da extinção específica com o aquecimento.

Os valores da extinção específica ($E^{1\%}_{1cm}$) da oleína de palma refinada em 232 nm, antes da fritura foi de 2,41 e 2,28 e em 270 nm foi de 1,24 e 1,17 para PS1 e PF1, respectivamente. Esses resultados ficaram acima dos encontrados por Wong et al., (2018), sendo de 2,24 para dienos conjugados e 0,79 para trienos conjugados. No primeiro aquecimento da PS2 foi de 2,77% e 2,90% o último aquecimento; e para o PF2 foi de 3,06% no primeiro aquecimento e 3,80% o último aquecimento. Já para a gordura vegetal hidrogenada SS2 foi de 2,08% no primeiro aquecimento e 2,53% o último aquecimento; e para o SF2 de 2,02% no primeiro aquecimento e 2,41% o último aquecimento. Os valores iniciais da extinção específica para a oleína de palma refinada foram semelhantes aos descritos por Tavares (2014), que estudou o comportamento do óleo de palma, no qual foi observado um aumento de dienos conjugados conforme o aumento do tempo de aquecimento. O trabalho de Wong et al., (2018) também obteve resultados semelhantes ao primeiro aquecimento, sendo de 2,67 para dienos conjugados e 1,16 para trienos conjugados.

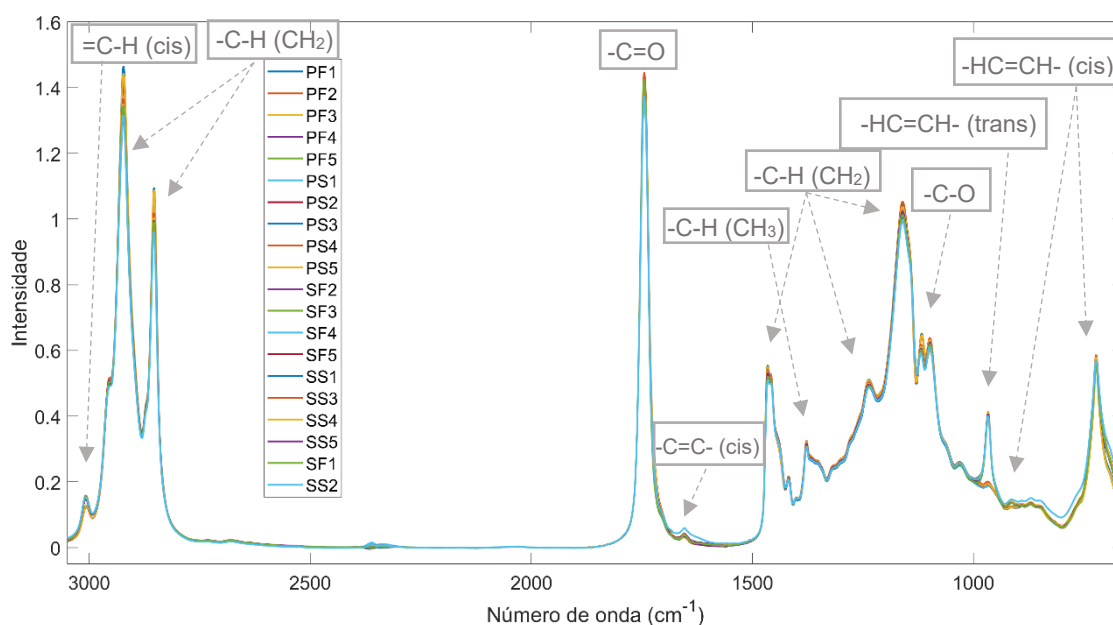
Os produtos secundários (aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, hidroxiácidos, polímeros), apresentam um máximo de absorção a 272 nm, sendo que, quanto maior o valor desta absorbância, maior será o teor de produtos secundários presentes (PITARO; LUZIA; JORGE, 2010).

Em relação a extinção específica para 270 nm, os maiores valores para o primeiro aquecimento são para a oleína de palma refinada, sendo de 1,53% para PS2 e 1,57% para PF2. Os valores para a gordura vegetal hidrogenada no primeiro aquecimento, de 1,17% para SS2 e 1,39% para SF2, são semelhantes ao trabalho de Tavares (2014) que encontrou um valor de 1,34% para a gordura vegetal hidrogenada.

5.3 ANÁLISE DOS ESPECTROS FTIR

Na Figura 4 são mostrados os espectros obtidos (com correção de linha de base) para todas as amostras de oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada utilizadas na fritura de *steak* e filé de frango. Esta análise corrobora a cromatografia em fase gasosa e é mais rápida.

Figura 4 - Espectros FTIR obtidos das amostras durante o processo de fritura.



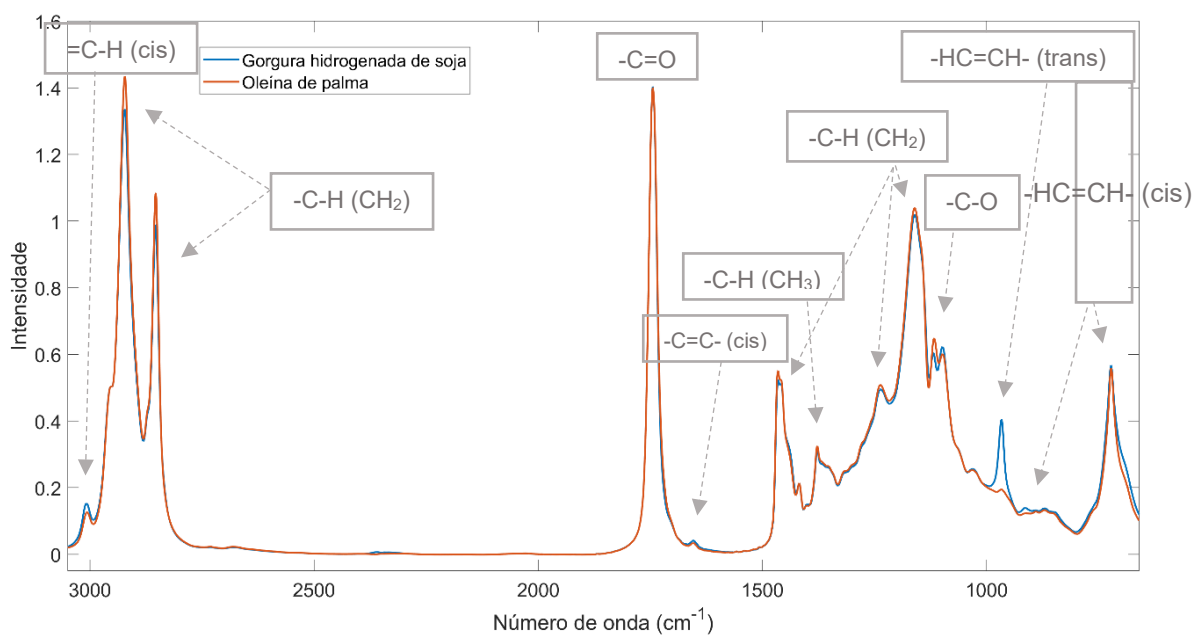
Fonte: Autoria própria.

O espectro FTIR da Figura 4 exibiu vibrações de alongamento fundamentais na faixa de número de onda (3100 a 630 cm^{-1}), cujas designações estão de acordo com as relacionadas na Tabela 4. A banda em 1746 cm^{-1} indica o grupo funcional carboxila característico dos ésteres que constituem os ácidos graxos dos óleos vegetais (VLACHOS et al., 2006). A banda no número de onda

de 3010 cm^{-1} pode sugerir alterações na composição de óleos vegetais principalmente na proporção de grupos acil linolênico ou linoléico (VLACHOS et al., 2006).

O espectro FTIR da Figura 5 são os espectros para a gordura vegetal hidrogenada e para a oleína de palma refinada.

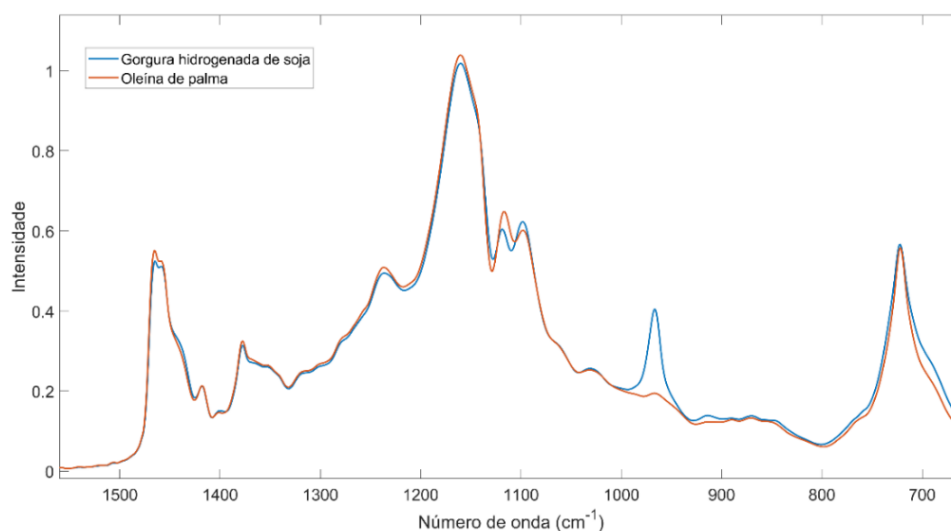
Figura 5 - Espectros FTIR médios para gordura vegetal hidrogenada e oleína de palma refinada.



Fonte: Autoria própria.

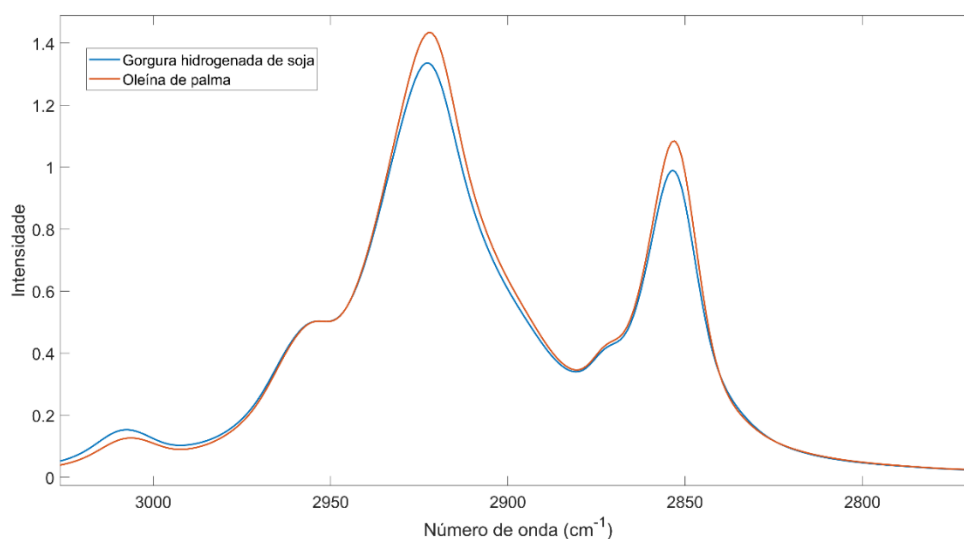
Nas Figuras 6 e 7 são os espectros de FTIR para as duas amostras que mostram as variações de intensidade e forma das bandas espectrais ao longo do processo de fritura com uma faixa reduzida para facilitar a visualização e análise dos resultados.

Figura 6 - Principais bandas de absorção (de 1600 a 630 cm^{-1}) dos espectros FTIR obtidos para as amostras.



Fonte: Autoria própria.

Figura 7 - Principais bandas de absorção (de 3100 a 2780 cm^{-1}) dos espectros FTIR obtidos para as amostras.



Fonte: Autoria própria.

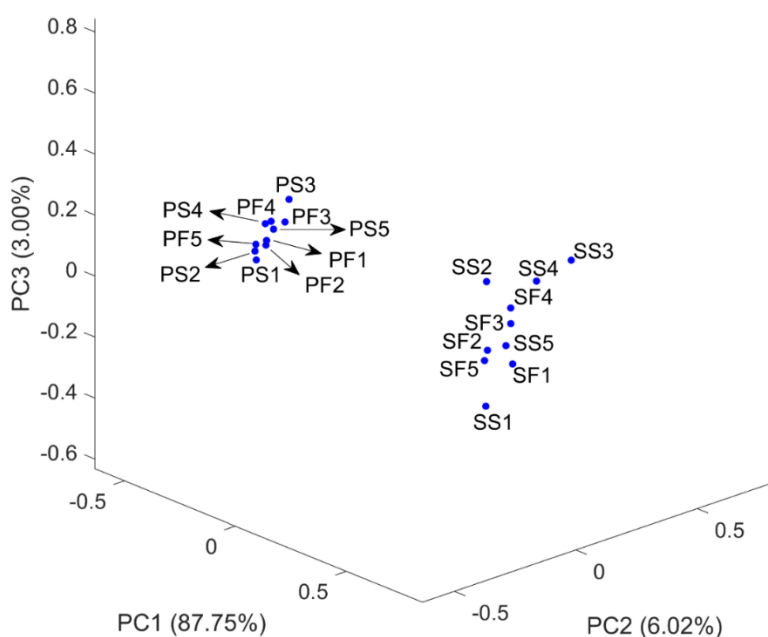
As faixas de absorção em 3010, 2923 e 2853 cm^{-1} mostram informações sobre a sua intensidade e sobre a proporção de isômeros cis e ácidos graxos saturados (VLACHOS et al., 2006). A intensidade da banda de 3010 cm^{-1} diminuiu ao longo do processo de fritura, enquanto a intensidade das bandas em 2923 e 2853 cm^{-1} aumentou. A determinação por FTIR de ácidos graxos trans é baseada no C-H da banda proveniente da deformação angular fora do plano a 966 cm^{-1} , conhecida por características únicas de ligações duplas isoladas com

configuração trans (AOAC, 2005), aumentou durante o processo de fritura. Da mesma forma que a banda de 3010 cm^{-1} , as bandas em 914 cm^{-1} e 722 cm^{-1} mostraram a redução de ácidos graxos cis ao longo do processo.

Para visualizar melhor a estrutura dos dados, encontrar similaridades entre as amostras, detectar amostras anômalas (*outliers*) e reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, normalmente a análise de PCA é utilizada. De uma maneira geral, a função do PCA é extrair informações relevantes de um universo de dados de uma maneira eficiente e ainda, nos capacita identificar graficamente correlações entre variações e determinadas propriedades de interesse (WANG; DU, 2000).

No PCA, as três primeiras componentes principais (PC) representam 96,77% da variância contida nos espectros FTIR, sendo 87,75% na PC1, 6,02% na PC2 e 3,00% na PC3. O gráfico de escores das três primeiras PCs está representado na Figura 8.

Figura 8 - Gráfico de escores de PC1xPC2xPC3.



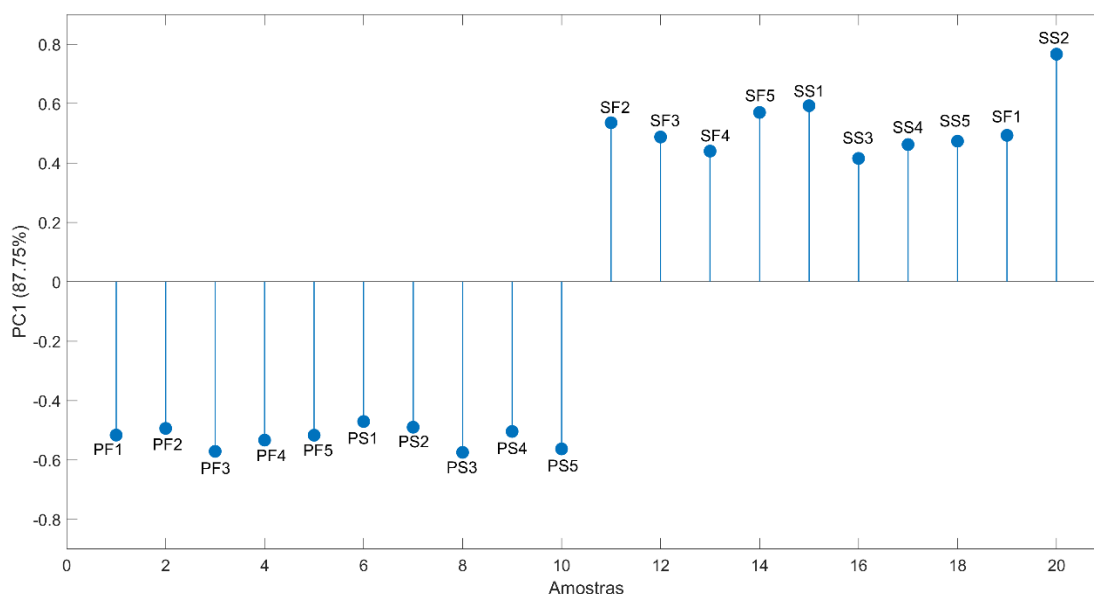
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 8 nota-se uma clara separação entre as amostras de oleína de palma refinada e de gordura vegetal hidrogenada. As amostras de oleína de palma refinada ficaram mais agrupadas entre elas, ou seja, de acordo com FTIR não existe diferença entre elas. Já as amostras de gordura vegetal hidrogenada

apresentam uma dispersão maior. Para fazer uma descrição mais detalhada, foram analisados os gráficos de escores e de *loadings* somente para PC1 e PC2, pois a PC3 houve uma variância insignificativa.

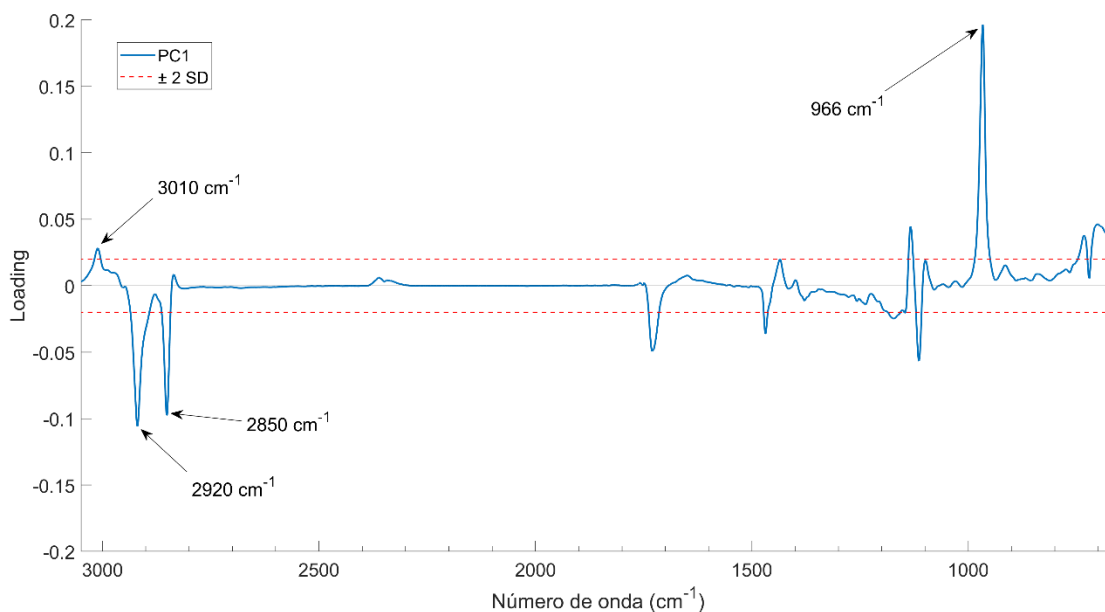
A Figura 9 (PC1) fica evidente que a mesma é responsável por separar as amostras de gordura vegetal hidrogenada (quadrante positivo) e oleína de palma refinada (quadrante negativo). De acordo com o gráfico de *loadings* da PC1 (Figura 10), as amostras do quadrante positivo, gordura hidrogenada de soja, possuem maior intensidade na banda de 966 cm^{-1} , de absorção característica de ligações duplas com configuração *trans*. Essa banda é atribuída a deformação fora de plano (MOSSOBA et al., 2014).

Figura 9 - Gráfico de escores da PC1.



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 - Gráfico de *Loading*.



Fonte: Autoria própria.

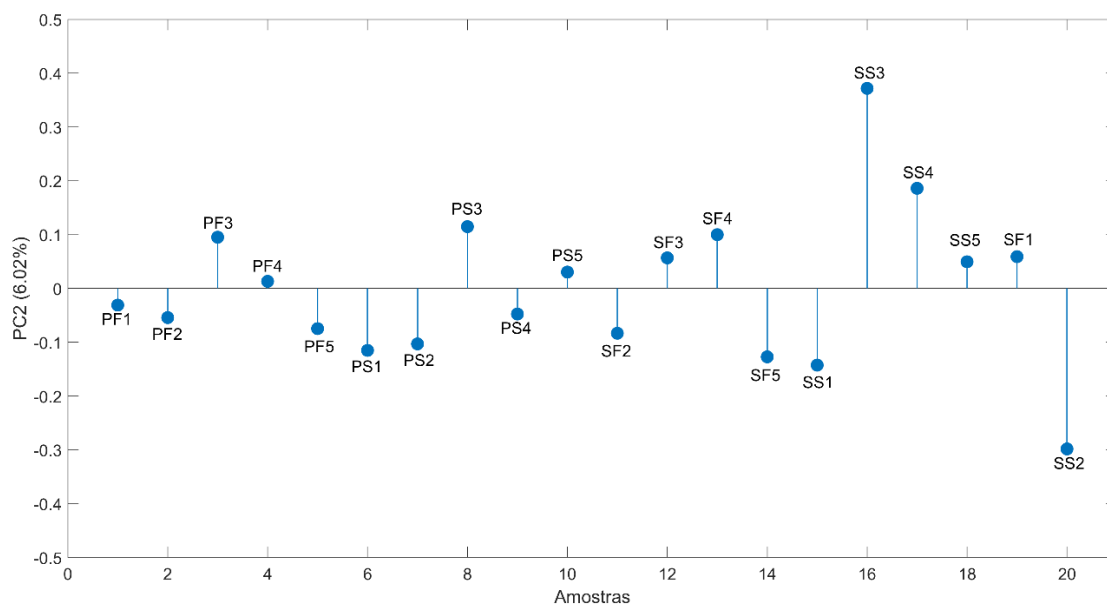
Foi verificada a presença do ácido elaídico (18:1n-9t) e linolelaídico (18:2n-6t) nas amostras de gordura vegetal hidrogenada, conforme resultados da Tabela 4, podendo estar associada a banda na região de 966 cm^{-1} . Verificou-se também uma maior intensidade na banda 3010 cm^{-1} com a ligação cis C=C (GUILLÉN; CABO, 2002) e pode também sugerir alterações na composição de óleos vegetais principalmente na proporção de grupos acil linolênico ou linoléico (VLACHOS et al., 2006). A presença de insaturações nas gorduras estudadas deve-se a presença dos ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados.

As amostras de oleína de palma refinada (quadrante negativo) possuem uma maior intensidade nas bandas de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , uma vez que a intensidade destas bandas fornece informações diretas sobre a proporção de ácidos graxos insaturados (*cis*) e saturados (GUILLÉN; CABO, 2002), o que fica evidente na Figura 6, que também comprova através dos resultados dos ácidos graxos da Tabela 4.

De acordo com o gráfico de escores da PC2 (Figura 11) foi possível observar que as amostras dos pontos de coleta 1 e 2 estão no quadrante negativo (exceto SF1). Porém, algumas amostras dos pontos de coleta 4 e 5 também aparecem no quadrante negativo. Todas as amostras do ponto de coleta

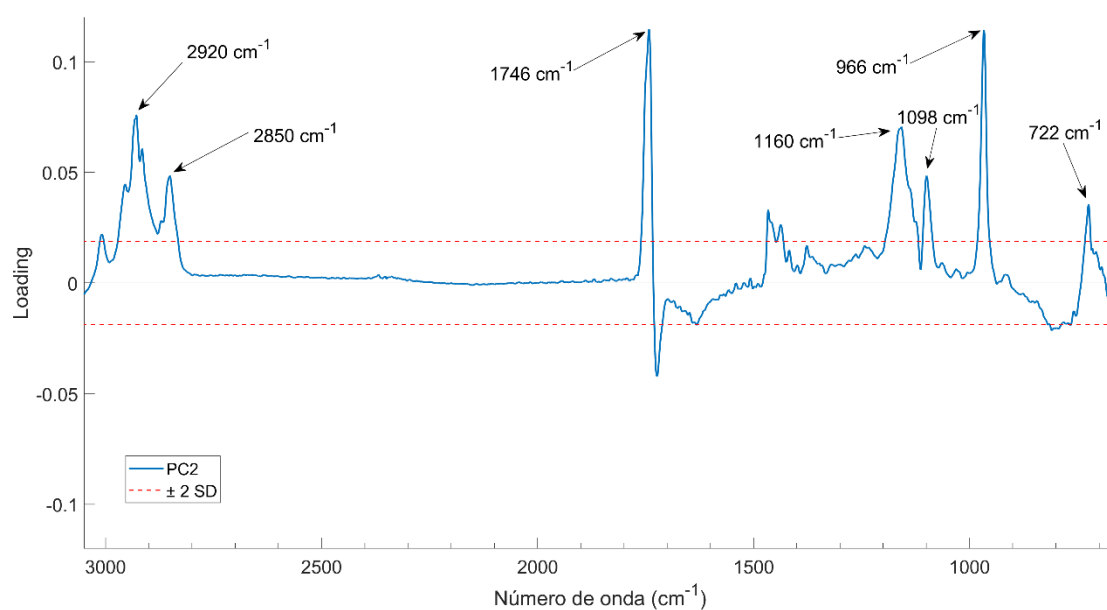
3 estão no quadrante positivo de PC2. No gráfico dos *loadings* (Figura 12) aparecem as bandas mais importantes para a segmentação das amostras na PC2.

Figura 11 - Gráfico de escores da PC2.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Gráfico de *Loading*.

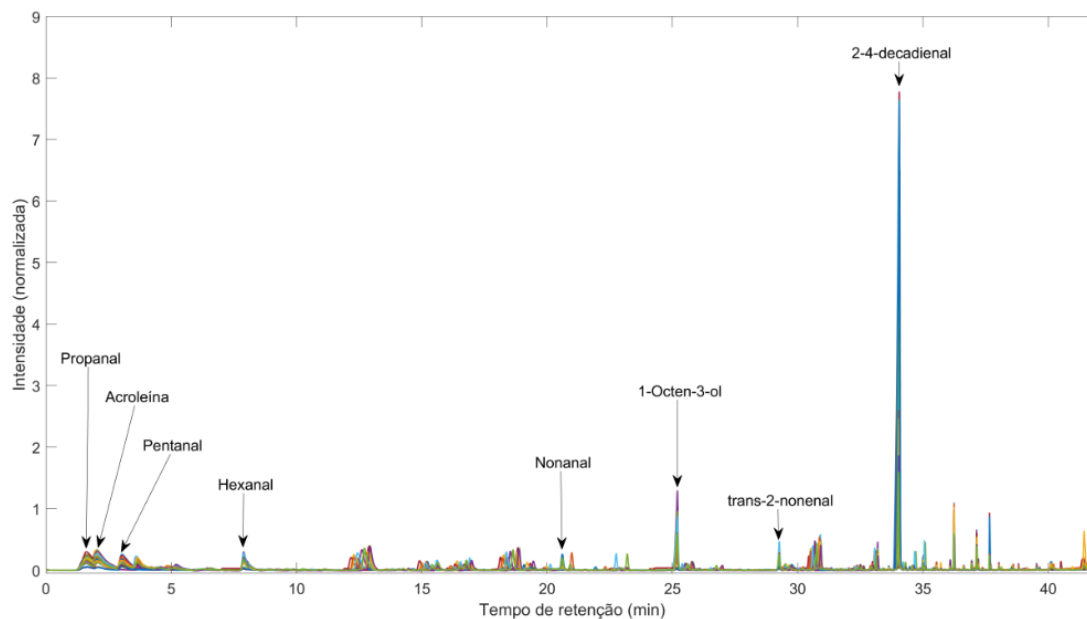


Fonte: Autoria própria.

5.4 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR SPME

A Figura 13 apresenta todos os cromatogramas que foram normalizados para apresentar área unitária e os picos foram identificados por comparação do tempo de retenção com os padrões internos.

Figura 13 – Cromatogramas CG-FID e tempos de retenção de cada padrão identificado.



Fonte: Autoria própria.

Os compostos orgânicos voláteis mais abundantes encontrados nas gorduras foram propanal, acroleína, pentanal, hexanal, nonanal, 1-octen-3-ol, trans-2-nonenal e 2-4-decadienal. A Tabela 9 apresenta estes compostos identificados através da cromatografia em fase gasosa por SPME.

Tabela 9 - Percentual de compostos orgânicos voláteis identificados nas gorduras ao longo dos ciclos de fritura.

Amostras	Compostos orgânicos voláteis (%)							
	Propanal	Acroleína	Pentanal	Hexanal	Nonanal	1-octen-3-ol	Trans-2-nonenal	2-4-decadienal
PF1	4,78±0,31 ^b	4,92±0,01 ^{abc}	1,63±0,01 ^{ab}	2,99±1,15 ^{bcd}	1,41±1,98 ^a	1,55±0,14 ^{ab}	0,58±0,01 ^{ab}	59,71±1,45 ^g
PF2	7,33±0,36 ^{cde}	10,16±0,40 ^{def}	3,36±0,06 ^{bcd}	2,87±0,08 ^{abcd}	0,29±0,05 ^a	5,79±0,54 ^{ef}	1,27±0,03 ^c	26,56±0,93 ^e
PF3	8,31±0,78 ^{defg}	12,23±2,68 ^f	4,10±0,43 ^{cd}	4,09±0,63 ^d	0,26±0,07 ^a	3,93±0,49 ^{bcd}	1,37±0,12 ^{cd}	24,40±5,06 ^e
PF4	7,97±0,25 ^{def}	11,41±0,15 ^f	7,72±0,03 ^{hij}	3,60±0,27 ^{cd}	0,70±0,08 ^a	9,84±0,30 ^{gh}	1,66±0,02 ^{cdef}	0,75±0,05 ^{ab}
PF5	8,69±0,56 ^{defg}	12,68±1,46 ^f	7,32±0,20 ^{hi}	2,96±1,36 ^{abcd}	0,46±0,36 ^a	8,67±0,69 ^g	1,65±0,04 ^{cdef}	4,43±1,00 ^{abcd}
PS1	5,29±0,14 ^{bc}	6,45±0,26 ^{cd}	2,95±0,36 ^{bcd}	4,03±1,41 ^d	0,55±0,67 ^a	3,29±0,33 ^{bcd}	0,75±0,06 ^b	47,16±9,04 ^f
PS2	7,95±0,58 ^{def}	10,53±1,62 ^{ef}	4,79±0,68 ^{defg}	3,54±0,48 ^{cd}	0,35±0,19 ^a	8,22±0,50 ^{fg}	1,45±0,09 ^{cde}	11,28±0,69 ^{bcd}
PS3	6,36±0,08 ^{bcd}	10,35±0,49 ^{ef}	6,91±0,63 ^{ghi}	2,84±0,15 ^{abcd}	0,29±0,01 ^a	8,63±0,82 ^g	1,55±0,03 ^{cde}	11,41±2,18 ^{cd}
PS4	8,71±2,11 ^{defg}	12,26±1,88 ^f	8,54±1,65 ^{ij}	3,07±0,05 ^{bcd}	0,36±0,19 ^a	11,20±2,09 ^h	2,08±0,37 ^{fgh}	0,56±0,14 ^a
PS5	8,89±0,33 ^{efg}	11,46±0,25 ^f	6,27±0,70 ^{efgh}	4,03±0,60 ^d	0,68±0,03 ^a	9,61±0,66 ^{gh}	1,82±0,09 ^{def}	3,66±0,17 ^{abcd}
SF1	2,35±0,39 ^a	1,69±0,18 ^a	0,30±0,02 ^a	0,71±0,05 ^{ab}	0,06±0,05 ^a	0,31±0,49 ^a	0,35±0,04 ^{ab}	79,66±2,27 ^h
SF2	8,80±0,18 ^{efg}	5,72±0,10 ^{bc}	3,57±0,20 ^{bcd}	2,42±0,27 ^{abcd}	1,52±0,09 ^a	5,37±0,39 ^{de}	1,90±0,12 ^{efgh}	12,49±1,13 ^d
SF3	10,64±0,27 ^{gh}	7,01±0,32 ^{cde}	6,49±0,52 ^{fghi}	2,20±0,40 ^{abcd}	0,79±0,08 ^a	4,97±0,05 ^{cde}	2,36±0,07 ^{gh}	1,71±0,18 ^{abc}
SF4	12,01±0,16 ^h	7,21±0,13 ^{cde}	9,67±0,53 ^j	2,68±0,43 ^{abcd}	0,76±0,04 ^a	5,57±0,28 ^{de}	2,25±0,04 ^{gh}	0,84±0,06 ^{ab}
SF5	9,38±0,11 ^{efg}	6,91±0,78 ^{cde}	7,55±0,23 ^{hij}	1,59±0,05 ^{abcd}	0,27±0,02 ^a	2,62±0,17 ^{abc}	1,76±0,15 ^{cdefg}	1,69±2,34 ^{abc}
SS1	2,22±0,11 ^a	1,99±0,20 ^{ab}	0,36±0,01 ^a	0,61±0,11 ^{ab}	0,02±0,03 ^a	0,25±0,01 ^a	0,20±0,01 ^a	79,19±2,05 ^h
SS2	7,89±0,55 ^{def}	5,30±0,8 ^{abc}	4,52±0,15 ^{def}	1,24±1,12 ^{abc}	0,53±0,58 ^a	5,26±0,41 ^{de}	3,04±0,28 ⁱ	3,26±0,30 ^{abcd}
SS3	2,32±0,06 ^a	1,59±0,22 ^a	2,36±0,68 ^{abc}	0,42±0,01 ^a	0,02±0,01 ^a	0,48±0,22 ^a	0,39±0,02 ^{ab}	71,83±1,50 ^h
SS4	8,27±0,16 ^{defg}	5,54±0,18 ^{bc}	6,52±0,15 ^{fghi}	1,20±0,01 ^{abc}	0,58±0,08 ^a	4,44±0,29 ^{cde}	1,94±0,02 ^h	5,35±0,35 ^{abcd}
SS5	9,89±0,31 ^{fgh}	7,35±0,38 ^{cde}	4,21±0,05 ^{cde}	3,35±0,37 ^{cd}	1,80±0,03 ^a	5,57±0,10 ^{de}	1,89±0,01 ^h	8,17±1,19 ^{abcd}

Resultados expressos como média ± desvio padrão das duplicatas. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo Teste de Tukey, a 5% de significância. PF: Oleína de palma Filé; PS: Oleína de palma Steak; SF: Gordura vegetal hidrogenada Filé; SS: Gordura vegetal hidrogenada steak.

Fonte: Autoria própria.

A identificação química dos compostos orgânicos voláteis de óleos e gorduras durante o ciclo de fritura é importante, devido alguns compostos, mesmo que em pequena quantidade, serem prejudiciais à saúde (SOUSA et al., 2020). Durante o aquecimento, outra parcela da composição dos óleos e gorduras que não são triacilgliceróis, representam compostos orgânicos voláteis e são rapidamente vaporizados devido à instabilidade térmica destes. Estes compostos são formados principalmente pela degradação térmica causada aos ácidos graxos insaturados (SANTOS et al., 2009). Neste sentido, a OP e GVH apresentaram em média 10,26% e 21,68% de AGPI e, ainda, 45,75% e 41,31 % de AGMI, respectivamente.

Os aldeídos são os principais compostos secundários voláteis encontrados durante a oxidação de lipídios (GOICOCHEA; GUILLÉN, 2014). Alguns compostos orgânicos voláteis derivados da oxidação dos ácidos graxos n-3 têm sido reportados na literatura (JAYASINGHE et al., 2013; SORENSEN et al., 2013) entre eles alguns estão relatados no presente estudo, como: pentanal, hexanal, nonanal, 1-octen-3-ol e 2-4-decadienal.

O composto orgânico volátil que apresentou maior percentual tanto para a OP quanto para a GVH nas gorduras que ainda não foram utilizadas no processo de fritura foi o 2-4-decadienal, sendo 59,71% para PF1 e 47,16% para PS1 havendo diferença significativa e 79,66% para SF1 e 79,19% para SS1 sem diferença significativa. Com o passar do tempo da fritura este composto foi diminuindo para ambas gorduras. Assim, demonstrou que a diminuição da concentração deste composto pode indicar que esteja ocorrendo reações de degradação ou polimerização, uma vez que o 2-4-decadienal é um composto que possui duas insaturações, o que o torna mais suscetível a oxidação, formando outros compostos que podem ter maior toxicidade que o composto de origem (BASTOS, 2014).

Em estudo comparativo Giuffre e colaboradores (2020), aqueceram o óleo de palma em uma temperatura de 220°C e colheram as amostras em 30, 60 e 120 min, sendo o percentual de 2-4-decadienal menores do que os encontrados no presente estudo, podendo ser justificado pelo tempo de coleta que foi menor, porém os valores também diminuiram com o passar do tempo de fritura.

Outro composto volátil de destaque foi a acroleína. Com o passar do tempo de fritura ela foi aumentando significativamente para ambas gorduras. Os

resultados da acroleína para a oleína de palma refinada ainda não utilizada na fritura foram 4,92% e 6,45% para o filé de frango e o *steak* de frango, respectivamente, sem diferença significativa. Para a gordura vegetal hidrogenada não utilizada os valores foram menores comparados a oleína de palma refinada, com 1,69% para o filé de frango e 1,99% para o *steak* de frango sem diferença significativa. Em estudo comparativo sobre os compostos orgânicos voláteis em óleo de palma submetido ao aquecimento por 24h, a temperatura de 180°C, foi verificada que a formação de acroleína aumenta inicialmente e depois declina (SILVA; PEREIRA, 2008), comportamento semelhante ao presente estudo, onde a acroleína tem um aumento até o ponto de coleta 3 ou 4 e depois diminui até o ponto de coleta 5. Os valores obtidos para a acroleína em ambas gorduras e produtos cárneos não houve diferença significativa do ponto 2 ao ponto 5, exceto a SS3 que foi relatado diferença significativa para SS4 e SS5.

A acroleína pode exercer efeitos tóxicos após inalação, ingestão ou exposição cutânea (HENNING et al., 2017). Isto causa ou está relacionado a certas doenças como aterosclerose, doença cardiovascular e lesão na medula espinhal (CHEN et al., 2019; ZIRAK et al., 2019; IGARASHI et al., 2020). Um grupo de trabalho da Organização Mundial da Saúde estabeleceu uma ingestão oral tolerável de acroleína de 7,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ZHOU et al., 2020).

Para o composto volátil propanal o valor encontrado foi 5,29% em PS1 e sem diferença significativa para PF1, comportamento semelhante foi verificado entre SF1 (2,35%) e SS1. Entre os resultados nas gorduras do mesmo produto, verificou-se aumento no percentual do propanal, com diferença significativa entre PS1 e os demais pontos de coleta e também entre SF1 e as demais gorduras. Os resultados em PS1 e PS3 foram semelhantes e o mesmo entre SS1 e SS3. Ao longo do ciclo de fritura o maior valor foi em SF4 (12,01%), semelhante ao SF3 (10,64%), que por sua vez foi diferente em PF2, PS2, PS3, SS2 e SS3.

Para o composto identificado pentanal foram obtidos valores para PF1 de 1,63% sem diferença significativa para PS1 (2,95%) e SF1 (0,30%) sem diferença significativa para SS1 (0,36%). O aumento nas quantidades deste composto foi observado em vários pontos de coleta, para ambas gorduras, independentemente do tipo de produto frito. Podendo citar que o valor máximo foi de 9,67% (SF4), semelhante a SF5 e PS4.

Para o composto volátil hexanal em gordura de fritura de ambos produtos não houve diferença significativa do ponto 1 ao ponto 5, exceto a amostra SS5 (3,35%) que ficou sem diferença significativa apenas para SS2 (1,24%) e SS4 (1,20%). Já o composto volátil nonanal não houve diferença significativa para nenhuma amostra em ambas gorduras e produtos cárneos.

No composto volátil 1-octen-3-ol não houve diferença significativa entre as amostras PF1 (1,55%) e PS1 (3,29%), o mesmo para SF1 (0,31%) e SS1 (0,25%). Para a amostra de oleína de palma refinada em ambos produtos cárneos as amostras do ponto 2 não apresentaram diferença significativa para as amostras do ponto 3, o mesmo para as amostras do ponto 4 que não apresentaram diferença significativa para as amostras do ponto 5. Já as amostras da gordura vegetal hidrogenada para o filé de frango nos pontos SF2, SF3 e SF4 não houve diferença significativa entre si, havendo diferença para a amostra SF5. E para as amostras da GVH para o *steak* de frango não houve diferença significativa nos pontos 2, 4 e 5, havendo diferença para a amostra SS3.

Para o teor do composto trans-2-nonenal não apresentou diferença significativa nas gorduras sem utilização PF1, PS1, SF1 e SS1. Para as amostras de filé de frango tanto para a oleína de palma refinada (PF) quanto para gordura vegetal hidrogenada (SF), durante o ciclo de fritura dos pontos 2 ao 5, não houve diferença significativa. Para a oleína de palma refinada do *steak* de frango PS2 (1,45%), PS3 (1,55%) e PS5 (1,82%) não houve diferença significativa entre as amostras, sendo também a PS5 sem diferença significativa para PS4 (2,08%). Para a gordura vegetal hidrogenada do *steak* de frango a amostra SS2 (3,04%) obteve diferença significativa para todos os pontos (1, 3, 4 e 5), sendo a amostra SS1 (0,20%) sem diferença significativa para SS3 (0,39%) e a amostra SS4 (1,94%) sem diferença significativa para SS5 (1,89%).

No Quadro 2 são comparadas as gorduras que ainda não foram utilizadas no processo de fritura e aquelas utilizadas durante o ciclo de fritura para todos os compostos orgânicos voláteis identificados.

Quadro 2 - Percentual de compostos orgânicos voláteis identificados nas gorduras sem utilização e utilizadas nos ciclos de fritura.

Compostos	Percentual dos compostos orgânicos voláteis identificados nas gorduras			
	Sem utilização		Utilizadas nos ciclos de fritura	
	OP (N = 4)	GVH (N = 4)	OP (N = 16)	GVH (N = 16)
Propanal	5,03±0,35 ^a	2,29±0,25 ^b	8,02±1,03 ^A	8,65±2,79 ^A
Acroleína	5,68±0,90 ^a	1,84±0,23 ^b	11,39±1,39 ^A	5,83±1,87 ^B
Pentanal	2,30±0,79 ^a	0,33±0,04 ^b	6,12±1,87 ^A	6,61±2,32 ^A
Hexanal	3,51±1,21 ^a	0,66±0,09 ^b	3,38±0,66 ^A	1,88±0,98 ^B
Nonanal	0,98±1,30 ^a	0,04±0,05 ^a	0,43±0,21 ^A	0,60±0,15 ^B
1-octen-3-ol	2,42±1,03 ^a	0,28±0,05 ^b	8,23±2,35 ^A	4,28±1,77 ^B
Trans-2-nonenal	0,66±0,10 ^a	0,28±0,09 ^b	1,61±0,27 ^A	1,94±0,73 ^A
2-4-Decadienal	53,44±8,98 ^a	79,42±1,77 ^b	10,38±9,98 ^A	13,17±23,23 ^A

OP: Oleína de palma; GVH: Gordura vegetal hidrogenada; N: Número de amostras. Resultados expresso como média ± desvio padrão. Valores seguidos por letras iguais minúsculas na mesma linha não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$) entre as gorduras sem utilização. Valores seguidos por letras iguais maiúsculas na mesma linha não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$) entre as gorduras já utilizadas nos ciclos de fritura.

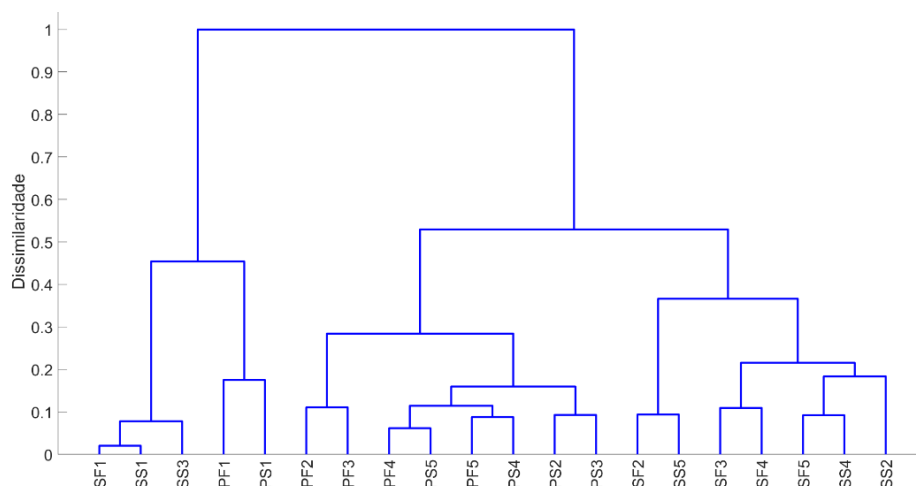
Fonte: Autoria própria.

A oleína de palma refinada e gordura vegetal hidrogenada ainda não utilizada, somente o composto volátil nonanal não obteve diferença significativa, ou seja, os resultados para os demais compostos foram diferentes significativamente.

Nas gorduras utilizadas durante os ciclos de fritura, os compostos propanal, pentanal, trans-2-nonenal e 2-4-decadienal não apresentaram diferença significativa em comparação entre as gorduras. Já os compostos voláteis acroleína, hexanal, nonanal e 1-octen-3-ol obtiveram diferença significativa. Comparando os dois tipos de gorduras não utilizadas, verifica-se que o composto volátil predominante em ambas gorduras é o 2-4-decadienal, predominantemente na GVH. Os outros compostos de maior percentual são a acroleína e propanal, na OP. Avaliando as gorduras de fritura destacam-se a formação do propanal e pentanal, sem diferença significativa entre OP e GVH. Já a acroleína e 1-octen-3-ol atingem 11,39% e 8,23%, respectivamente na OP. Em menores quantidades encontram-se hexanal, nonanal e trans-2-nonenal e, ainda a redução do 2-4-decadienal.

A Figura 14 mostra a realização de uma análise hierárquica de agrupamentos (HCA) das áreas médias das amostras usando o método de Ward e distância Euclidiana como métrica de similaridade.

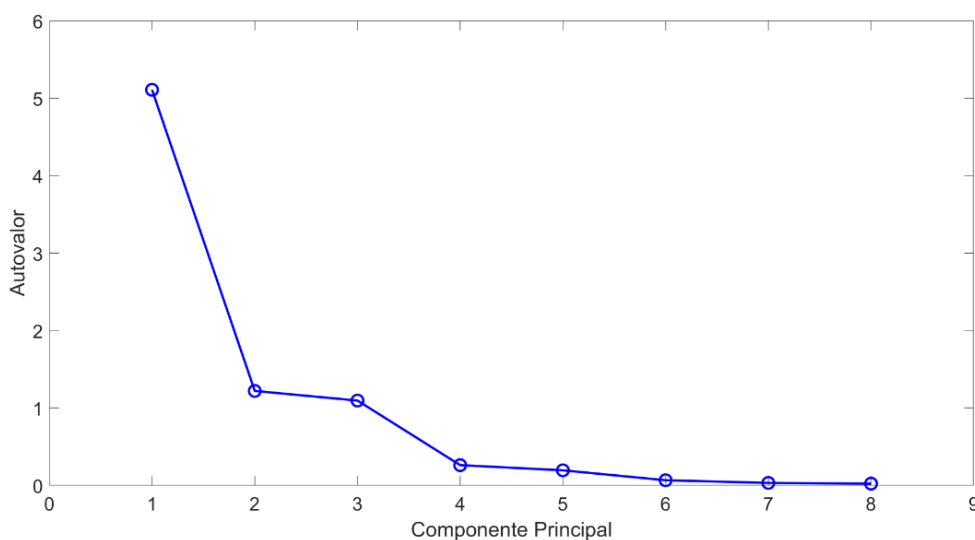
Figura 14 - Análise hierárquica de agrupamentos.



SF: Gordura vegetal hidrogenada do filé de frango; SS: Gordura vegetal hidrogenada do Steak; PF: Oleína de palma do filé de frango; PS: Oleína de palma do Steak.
Fonte: Autoria própria.

Observa-se um grupo formado pelas amostras do ponto 1 (exceto a amostra SS3). As amostras dos demais pontos de coleta se agrupam em dois grupos de acordo com o tipo de óleo. Primeiramente aparece o grupo do oleína de palma refinada e logo em seguida o grupo da gordura vegetal hidrogenada.

Também foi realizada uma PCA da matriz de correlação das áreas médias dos compostos orgânicos voláteis identificados. De acordo com a Figura 15 as três primeiras componentes principais apresentam autovalor superior a unidade. As três primeiras PCs foram suficientes para acumular 92,80% da variância: 63,86% na PC1, 15,25% na PC2 e 13,69% na PC3.

Figura 15 - Gráfico de scree.

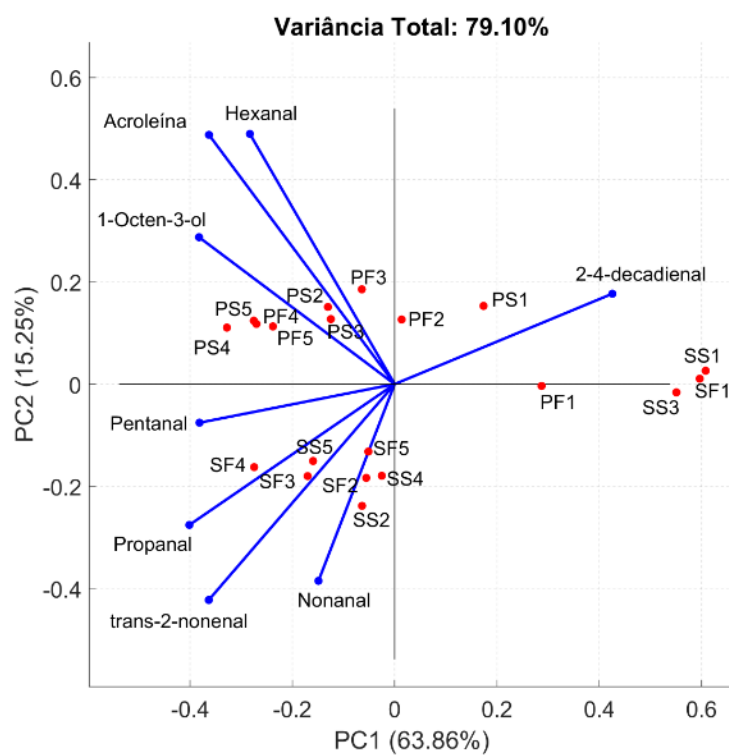
Fonte: Autoria própria.

No gráfico de biplot da PC1 e PC2 (Figura 16-A) é possível observar que a PC1 é responsável por separar as amostras do ponto de coleta 1 das demais amostras (exceto a amostra SS3). A diferença entre as amostras se deve a maior presença do composto 2-4-decadienal nas amostras do ponto de coleta 1. As amostras nos demais pontos de coleta apresentaram maior quantidade dos demais compostos identificados.

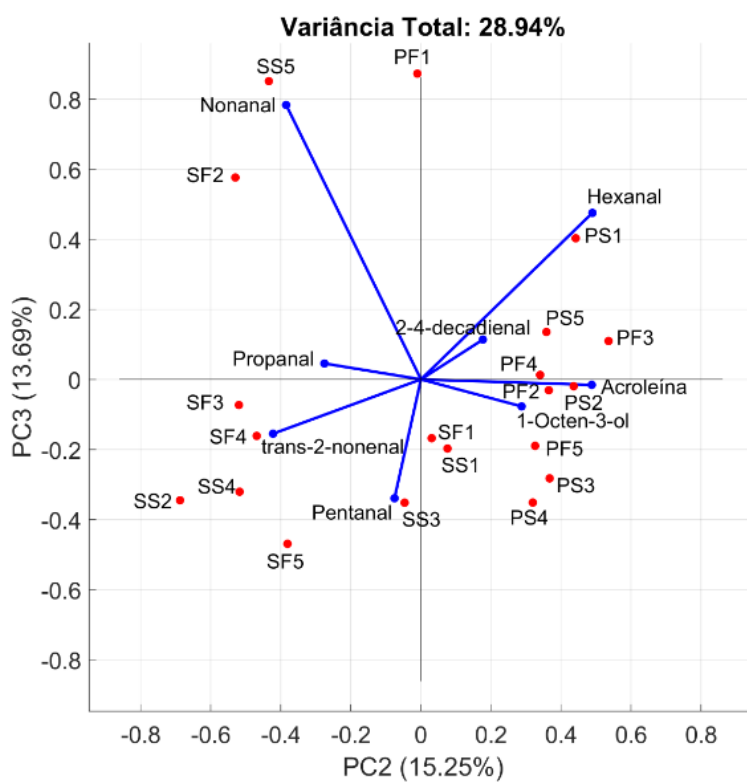
A PC2 separa as amostras de oleína de palma refinada (pontos de coleta 2, 3, 4 e 5) das amostras de gordura vegetal hidrogenada (pontos de coleta 2, 3, 4 e 5). As amostras de oleína de palma refinada apresentaram maior quantidade de acroleína, 1-octen-3-ol e hexanal. Já as amostras de gordura vegetal hidrogenada apresentaram maior quantidade de pentanal, propanal, nonanal e trans-2-nonenal.

A PC3 (Figura 16-B) não apresentou uma separação com um padrão lógico para as amostras. Apenas pode ser observado que algumas amostras se destacam pela maior quantidade de alguns compostos orgânicos voláteis.

Figura 16 - Biplot (A) PC1 e PC2, (B) PC2 e PC3.



(A)



(B)

Fonte: Autoria própria.

6. CONCLUSÕES

As gorduras estudadas atenderam aos requisitos da legislação no que se refere aos valores dos índices de acidez e de peróxidos.

A determinação de vários parâmetros físico-químicos das gorduras aquecidas, permitiu verificar alterações na composição original indicando diminuição da qualidade.

Entretanto, a prática de constante reabastecimento da fritadeira com gordura sem utilização, influenciou na composição e manteve alguns índices de qualidade do meio de fritura em certos pontos ao longo do ciclo.

A análise dos ácidos graxos, determinados por cromatografia em fase gasosa, permitiu verificar as diferenças na composição entre as gorduras, sendo que na oleína de palma refinada a maior ocorrência foram os AGPI, seguido de AGS, enquanto que, na gordura vegetal hidrogenada foram os AGMI e AGPI. Ao longo do ciclo de fritura a constante reposição de gordura na fritadeira dificultou determinar variações na composição em AG, bem como os demais parâmetros de qualidade das gorduras.

A composição em ácidos graxos das gorduras influenciou nos valores do índice de iodo, onde os maiores foram na gordura vegetal hidrogenada, a qual apresentou maior porcentual em AGPI.

O valor total da oxidação, em várias amostras de ambas gorduras empregadas nos ciclos de fritura, ultrapassou o valor recomendado pela literatura.

A análise do FTIR permitiu obter os espectros das bandas das gorduras estudadas e mostrou que a gordura hidrogenada de soja possui maior intensidade na banda de 966 cm^{-1} , característica de ligações duplas com configuração *trans*, diferentemente da oleína de palma refinada.

A análise dos compostos orgânicos voláteis foi importante quando há aquecimento excessivo das gorduras, como na fritura de alimentos, porque formam-se produtos tóxicos, entre eles a acroleína, que aumentou durante o processo de fritura. Deve-se ter cuidado, portanto, com a produção de alimentos fritos por imersão sem o controle da qualidade do óleo ou da gordura vegetal nos estabelecimentos de alimentação coletiva.

Comparando os resultados encontrados para ambas gorduras, quanto a composição, os índices de qualidade e formação de compostos de degradação ao longo dos ciclos de fritura, a gordura que mais se enquadrou para utilização no preparo de alimentos fritos foi a oleína de palma refinada.

7. REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, S. M. et al. Frying quality and stability of high-oleic Moringa oleifera seed oil in comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1382–1389, 2007.

ABIDES. **Associação Brasileira de Integração e Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <http://abides.org.br/22815-2/>. Acesso em: 12 jan. 2020.

Retrospecto e projeções da palma de óleo no Brasil. **ABRAPALMA** - Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma. 2018. Disponível em: <<http://www.abrapalma.org/pt/retrospecto-e-projecoes-da-palma-de-oleo-no-brasil-2018-2019/>>. Acesso em: 20 de julho de 2020.

ADU, O. B. et al. Effect of continuous usage on the natural antioxidants of vegetable oils during deep-fat frying. **Department of Biochemistry**, Lagos State University, v. 5, 2019.

ALBUQUERQUE, R. A. M. Extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) para análise de agrotóxicos em água potável. Universidade Federal do Ceará. **Departamento de química analítica e físico-química**. Dissertação, Fortaleza, 2019.

ALBUQUERQUE, T. G. **Composição em ácidos gordos de batatas fritas de pacote comercializadas em Portugal e sua importância na nutrição**. 2009. Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra. (Mestrado em Nutrição Clínica) - Coimbra.

ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ação antioxidante de extratos etanólicos de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e orégano (*Origanum vulgare* L.) em óleo de soja submetido à termoxidação**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 20, p.197-203, 2010.

AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F.; FARO, Z. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, v. 19, n.1, p. 233-243, 2006.

AMORIM, A. F. V. **Métodos Cromatográficos**. 1ª edição. Fortaleza, 2019.

ANIOLOWSKA, M. KITA, A. The effect of frying on glycidyl esters content in palm oil. Department of Food Storage and Technology, **Faculty of Food Science**, p. 95-103, 2016.

AOAC- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS-. Official Method. In: **Official methods of analysis**, 18th. AOAC International. Gaithersburg, MD, 2005.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 4ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2008.

ASTM. **Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis** ASTM. American Society for Testing Materials, 2012.

BASTOS, C. S. Luciane. Estudo da formação de compostos carbonílicos, com ênfase em hidroxialdeídos α , β - insaturados, na fase líquida de óleo de soja aquecido e avaliação da influência de íons metálicos. Tese de Doutorado em Química Analítica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. **Sciences des Aliments: Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, p. 167-178, 1996.

BICCHI, C., CORDERO, C., IORI, C., RUBIOLO, P. AND SANDRA, P. Headspace sorptive extraction (HSSE) in the headspace analysis of aromatic and medicinal plants. *J. High Res. Chromatogr.* v. 23, p. 539–546, 2000.

BORGO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C. Mechanisms of the process of lipid oxidation. **Hig Alimentar**, v. 19, p. 50-58, 2005.

BOSQUE-SENDRA, J. M. et al. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, p. 1–11, 2012.

BOUCHON, P.; PYLE, D. L. Modelling oil absorption during post-frying cooling I: Model Development. *Food and Bioproducts Processing*, v. 83, p. 253-260, 2005.

BRASIL. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. BRASIL D.O.U. – Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005, 2005.

BREVEDAN, M. I. V.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. **Changes in Composition and Quality of Sunflower Oils During Extraction and Degumming**. p. 417- 423, 2000.

CARVALHO, A. R. V. et al. O dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.). Rio de Janeiro: **Embrapa Agrobiologia**, n. 138, 25p. 2001.

CARVALHO, G. C. Composição de ácidos graxos em óleos vegetais obtida por cromatografia gasosa e sua correlação com propriedades térmicas, reológicas, espectroscópicas e outras propriedades físico-químicas. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de pós-graduação em química. Tese de Doutorado, Natal/RN, jul. 2019.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. Ed. da Unicamp. 2 ed. Campinas, 2003.

CELLA, R. C. F.; REGINATO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. p. 111-116, 2002.

CHECOSSI, L. B. **Estudo da degradação do óleo de palma (*Elaeis***

guineenses) no processo de fritura de massas instantâneas. 2016. (Trabalho de conclusão de curso) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná.

CHEN, H. J. et al. Adverse effects of acrolein, a ubiquitous environmental toxicant, on muscle regeneration and mass. **Journal of Cachexia Sarcopenia and Muscle**, p. 165-176, 2019.

CHIU, H. H.; KUO, C. H. Gas chromatography-mass spectrometry-based analytical strategies for fatty acid analysis in biological samples. Department of Pharmacy, National Taiwan University Hospital, 2019.

CHRISTIE, W. W. **What is a lipid?** Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/index.html>>. Acesso em: 16 abril 2020.

COLTRO, A. L.; MANENTE, J. C. P.; MARTI, G. E.; JORGE, N. Influência da relação superfície/volume em frituras de batata palito. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 62, p. 213-219, 2003.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. *Ciência Tecnológica de Alimentos*, Campinas/SP, v. 26, p. 27-32, 2006.

COSCIONE, A. R.; ARTZ, W. E. Vegetable Oil Stability at Elevated Temperatures in the Presence of Ferric Stearate and Ferrous Octanoate. **Institute of Chemistry**. The State University of Campinas, Campinas, São Paulo, 2005.

CSERHÁTI, T. et al. Chromatography in authenticity and traceability tests of vegetable oils and dairy products: a review. **Biomedical Chromatography**, v. 19, n. 3, p. 183–190, 2005.

CURVELO, F. M. et al. Qualidade do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*): matéria-prima para fritura de acarajés. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 70, n. 4, p. 641-646, 2011.

DABBOU, S. et al. Multivariate Data Analysis of Fatty Acid Content in the Classification of Olive Oils Developed Through Controlled Crossbreeding. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 4, p. 667–674, 27 abr. 2012.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed., Porto Alegre: Artmed, 2010.

DAMY, P. C.; JORGE, N. Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. **Food Technol**, 2003.

DIJKSTRA, A. J. Kinetics and mechanism of the hydrogenation process - the state of the art. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, n. 9, p. 985–998, 2012.

DIJKSTRA, A. J. Selectivities in Partial Hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 1, p. 115–117, 2010.

ELER, G. O aumento da produção de óleo de palma no Brasil e seu impacto no campo. **Nexo Jornal**. São Paulo, 2018.

ELLIS, D. I. et al. Fingerprinting food: current technologies for the detection of food adulteration and contamination. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 17, p. 5706, 2012.

FELIPPE, J. B.; BONGIOLO, A. M. Consumo de ácidos graxos saturados, insaturados e trans por pacientes cardiopatas de Unidades de Saúde de Criciúma-SC. Consumption of acid greasy saturated, 2010.

FENSTERSEIFER, M. J. Desenvolvimento de metodologia para determinação de agrotóxicos organoclorados em água para consumo humano por meio de SPME e GC-MS. Universidade Federal de Santa Catarina. **Departamento de química**. Florianópolis/SC, 2018.

FERNÁNDEZ-CEDI, L. N. et al. Performance of Palm Olein and Soybean Oil During the Frying of French Fries and Its Effect on the Characteristics of the Fried Product. **Journal of Culinary Science & Technology**, 2012.

FERREIRA, C. P. C. et al. **Estudo da extração e análise físico-química do óleo da noz macadâmia proveniente da região Norte do estado do espírito santo**. 8º Encontro Nacional de Tecnologia Química Realizado em Vitória/ES, de 09 a 11 de Setembro de 2015, 2015.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria - Conceitos, Metodos e aplicações. 1 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

FONSECA, J. M. et al. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, p. 205-218, 2019.

FOX, N.J.; STACHOWIAK, G. W. **Vegetable oil-based lubricants**: A review of oxidation. *Tribol Int*, 2007.

FREIRE, P. C. M.; FILHO, J. M.; FERREIRA, T. A. P. C. **Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão**: regulamentação e efeitos na saúde. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Goiânia, GO, Brasil. 2013.

GEE, P. T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. **Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 373–379, 2007.

GHOTRA, B.S.; DYAL, S.D.; NARINE, S.S. Lipids shortenings: a review. **Food Research International**. Ontario, v. 35, p.1015 -1048, 2002.

GIL, B.; CHO, Y. J.; YOON, S. H. Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis. **Department of Food and Nutrition, Anyang University**, v. 37, p. 657-661, 2004.

GIOIELLI, L.A.; SIMÕES, I.S.; RODRIGUES, J.N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. **Journal of Food Engineering**. Essex, v.57, p.347-355, 2003.

GIUFFRE, A. M. et al. Volatile profiles of extra virgin olive oil, olive pomace oil, soybean oil and palm oil in different heating conditions. **Food Science and Technology**, 2020.

GOICOECHEA, E.; GUILLÉN, M. D. Volatile compounds generated in corn oil stored at room temperature. Presence of toxic compounds. *European Journal of Lipid Science and Technology*, p. 395-406, 2014.

GREGÓRIO, B. M.; ANDRADE, E. C. B. **Influência do aquecimento sobre as propriedades físico-químicas de óleos comestíveis**. Hig Alimentar, 2004.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 75, n. 1, p. 1–11, 2002.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology**. 1. ed. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2011.

HENNING, R. J. et al. Acrolein can cause cardiovascular disease: A review. *Cardiovascular Toxicology*, p. 227-236, 2017.

HAMILTON, R. J. et al. **Applied Science Publishers**. LTD; London, 1983.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters**. 22. ed. London: Laboratory Practice, 1973.

HIGGS, J. The nutritional quality of meat: Processing-Improving Quality. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, p. 64–92, 2002.

HOSSEINI, H. et al. A Review on Frying: Procedure, Fat, Deterioration Progress and Health Hazards. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93(4), p. 445–466, 2016.

IGARASHI, K. et al. Assessing acrolein for determination of the severity of brain stroke, dementia, renal failure, and Sjogren's syndrome. **Amino Acids**, p. 119-127, 2020.

IIDA, H. et al. Reduction of trans fatty acids in hydrogenated soybean oil using Ni/TiO₂ catalysts. Department of Applied Chemistry, School of Advanced Engineering, 2020.

INNAWONG, B. et al. The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance. **LWT - Food Science and**

Technology, v. 37, n. 1, p. 23–28, 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1ª Edição Digital. **Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos**, 2008.

JANDRIĆ, Z.; CANNAVAN, A. An investigative study on differentiation of citrus fruit/fruit juices by UPLC-QToF MS and chemometrics. **Food Control**, v. 72, part B, p. 173-180, 2017.

JAYASINGHE, C. et al. Pro-oxidant/antioxidant behaviours of ascorbic acid, tocopherol, and plant extracts in n-3 highly unsaturated fatty acid rich oil-in-water emulsions. **Food chemistry**, p. 3077-3084, 2013.

JORGE, N.; LOPES, M. R. V. **Avaliação de óleos e gorduras de frituras coletados no comércio de São José do Rio Preto - SP**. Aliment Nutr. 2003.

JORGE, Rogério Oliveira. Caracterização de azeites virgem extra gourmet variedades e blends comercializados no mercado do Rio Grande do Sul. 2010.103 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2010.

JURID, L. S. et al. The Effect of Repetitive Frying on Physicochemical Properties of Refined, Bleached and Deodorized Malaysian Tenera Palm Olein During Deep-Fat Frying. Department of Food Sciences, Faculty of Science and Technology, 2020.

KADHUM, A. A.; SHAMMA, M. N. Edible lipids modification processes: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, p. 48-58, 2017.

KANAVOURAS, A.; HERNANDEZ, R. J. The analysis of volatiles from thermally oxidized virgin olive oil using dynamic sorption-thermal desorption and solid phase micro-extraction techniques. **International Journal of Food Science & Technology**, 2006.

KARAM, J. et al. Total fat and fatty acid intakes and food sources in Mediterranean older adults requires education to improve health. *Nutrition research*, p. 67-74, 2019.

KHASKHELI, A. A.; CHOU, L. Evaluation of fatty acids composition, metabolizable energy, nutrients digestibility of crude palm oil fat crystals in turkeys. Kasetsart University, Thailand, 2020.

KIM, Y.; HIMMELSBACH, D. S.; KAYS, S. E. ATR-Fourier Transform Mid-Infrared Spectroscopy for Determination of trans Fatty Acids in Ground Cereal Products without Oil Extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 11, p. 4327–4333, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIMA, J. R. Fritura de alimentos: procedimentos para obtenção de alimentos com qualidade. **Instruções Técnicas Embrapa Agroindústria Tropical**, n. 8, p. 1-3, 2001.

LI, X. et al. Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying. **Food Chemistry**, 2018.

LIU, W. H.; INBARAJ, B. S.; CHEN, B. H. Analysis and formation of trans fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating. **Food Chemistry**, v. 104, n. 4, p. 1740–1749, 2007.

LIU, X. et al. Stigmastane-type steroids with unique conjugated $\Delta^{7,9(11)}$ diene and highly oxygenated side chains from the twigs of *Vernonia amygdalina*. **School of Pharmaceutical Sciences**, Xiamen University, Xiamen, p. 67-76, 2019.

LUNARDI, V. M.; JORGE, N. Influência dos tipos de óleos e tempos de fritura na perda de umidade e absorção de óleo em batatas fritas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, 2005.

MACHADO, C. G.; CHAVES, B. P. J.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista CERES**. Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

MACHADO, E. R. et al. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. **Grasas y aceites**, Sevilha, v. 3, n. 58, p. 283-288, 2007.

MAHISANUNT, B.; JOM, K. N.; MATSUKAWA, S.; KLINKESORN, U. Solvent fractionation of rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) kernel fat for production of non-hydrogenated solid fat: Influence of time and solvent type. **Journal of King Saud University – Science**, 2016.

MAIA, E. L.; RODRIGUES-AMAYA, D. Avaliação de um método simples e econômico para metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, n. 1, p. 27–35, 1993.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Influência da relação superfície/volume e do tempo de fritura sobre as alterações da mistura azeite de dendê-óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, 2006.

MAPIYE, C. et al. Fatty acid composition of beef from Nguni steers supplemented with Acacia karroo leaf-meal. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 523-528, 2011.

MARMESAT, S. et al. Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation and frying. **Food Chemistry**, p. 2333-2339, 2012.

MARTIN, C. A. et al. Fatty acid contents of Brazilian soybean oils with emphasis on trans fatty acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 117–122, 2008.

MASON, L. et al. **Grasas y Aceites**. v. 2, p. 50–55, 2007.

MBA, O. I.; DUMONTN, M. J.; NGADI, M. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. **Food Bioscience**, v. 10, p. 26–41, 2015.

MENDES, P. A. A. T. Desenvolvimento e Validação de um Método de Ensaio para Análise de BTEX por SPME-GC/MS em águas. Universidade Nova de Lisboa, Dissertação, 2017.

MENSINK, R. P. et al. The increasing use of interesterified lipids in the food supply and their effects on health parameters. *Advances in Nutrition: An International Review Journal*, v. 7, n. 4, p. 719–729, 15 jul. 2016.

MISAN, V. et al. Interesterified fat or palm oil as substitutes for partially hydrogenated fat during the perinatal period produces changes in the brain fatty acids profile and increases leukocyte–endothelial interactions in the cerebral microcirculation from the male offspring in adult life. Instituto de Nutrição Josué de Castro, Rio de Janeiro/RJ, p. 123-133, 2015.

MORADI, G. R. et al. The optimized operational conditions for biodiesel production from soybean oil and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield. **Renewable Energy**, v. 50, p. 915–920, 2013.

MOSSOBA, M. M. et al. Evaluation of the Performance of a Portable Mid-Infrared Analyzer for the Rapid Determination of Total Trans Fat in Fast Food. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 10, p. 1651–1663, 2014.

MUELLER, D. et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Multivariate Analysis for Identification of Different Vegetable Oils Used in Biodiesel Production. **Sensors**, v. 13, n. 4, p. 4258–4271, 2013.

NAGHSHINEH, M. et al. Effect of Saturated/Unsaturated Fatty Acid Ratio on Physicochemical Properties of Palm Olein–Olive Oil Blend. *J Am Oil Chem. Soc.*, p. 255-262, 2010.

NASCIMENTO, R. F. et al. *Cromatografia gasosa: Aspectos teóricos e práticos*. Editora: Imprensa Universitária – UFC, 2018.

NELSON, D. L.; COX, M. M. *Princípios de bioquímica de Lehninger*. 7ª edição. Artmed, 2018.

NUNES, C. A.; MARINHO, M. T.; SALEM, R. D. S. Métodos analíticos para avaliação da qualidade de óleos e gorduras. In: GRANATO, D.; NUNES, D. S. **Análises químicas, propriedades funcionais e controle da qualidade de alimentos e bebidas**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016. cap. 4, p.85-112.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 2010.

OSAWA, C. C.; GONCALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

OSAWA, Cibele Cristina et al. Testes rápidos (kits) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS. 2005.

PALM OIL WORLD. **Palm oil**. Disponível em: <<http://www.palmoilworld.org/index.html>>. Acesso em: 19 mar. 2020.

PENTEADO, J. C. P.; MAGALHAES, D.; MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Revista Química Nova**, v. 31, n.8, p. 2190-2193, 2008.

PEREIRA, E. et al. Physical Properties of Amazon Fats and Oils and their Blends. *Food Chemistry*, 2018.

PEREIRA, J. M. G. Aplicação de espectrômetro de infravermelho próximo ultracompacto e quimiometria para a análise de gordura hidrogenada de soja. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Campo Mourão, 2017.

PHILIPPAERTS, A.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. Is there still a Future for Hydrogenated Vegetable Oils? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 20, p. 5220–5226, 2013.

PINZI, S. et al. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. *Department of Chemical Physics and Applied Thermodynamics*, v. 23, p. 2325-2341, 2009.

PITARO, P. S.; LUZIA, M. M. D.; JORGE, N. **Perfil de ácidos graxos do óleo de soja termoxidado adicionado de extrato de manjeriço (*Ocimum Basilicum L.*)**. XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP Campus São José do Rio Preto, 2010.

RAMALHO, V.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Quím Nova**. 2006.

RAMOS, L.; BRINKMAN, A. T. Multidimensionality in Gas Chromatography: General Concepts. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 55, 2009.

RAO, P. P. et al. Characterisation of Seed Lipids from *Bixa orellana* and *Trachyspermum copticum*. **J Am Oil Chem Soc**, p. 1483–1490, 2015.

RAY, J. D. Behavior of Hydrogenation Catalysts. I. Hydrogenation of Soybean Oil

with Palladium. *Best Foods Research and Engineering Center*, v. 62, p. 1213-1217, 1985.

RIOS, C. S. Heloisa; PEREIRA, R. O. Isabela; ABREU, S. Edeli. Avaliação da oxidação de óleos, gorduras e azeites comestíveis em processo de fritura. **Revista Ciência & Saúde**, Porto Alegre, v. 6, n. 2, p. 118-126, 2013.

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 886–892, 2010.

RUDZINSKA, M. et al. Influence of composition on degradation during repeated deep-fat frying of binary and ternary blends of palm, sunflower and soybean oils with health-optimised saturated-to-unsaturated fatty acid ratios. **International Journal of Food Science and Technology**, 2017.

RUIZ-SAMBLÁS, C. et al. Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools. **Journal of Chromatography B**, v. 910, p. 71–77, 2012.

RUIZ-SAMBLÁS, C. et al. Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, v. 910, p. 71–77, 2012.

SABARENSE, C. M. **Avaliação do efeito dos ácidos graxos *trans* sobre o perfil dos lipídios teciduais de ratos que consumiram diferentes teores de ácidos graxos essenciais**. 2003. (Tese de Doutorado), Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2003.

SABARENSE, C. M.; FILHO, J. M. **Efeito da gordura vegetal parcialmente hidrogenada sobre a incorporação de ácidos graxos *trans* em tecidos de ratos**. Departamento de Nutrição e Saúde, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, Brasil. 2003.

SAGUY, S.; DANA, D. Review: Mechanism of oil uptake during deep-fat frying and the surfactant effect-theory and myth. *Food Science and Nutrition, Institute of Biochemistry*, p. 267-272, 2006.

SAMPAIO, M. B., CARRAZZA, L. R. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Buriti (*Mauritia flexuosa*). Brasília, DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

SANCHES, M. Z.; et al. Roasted coffee oil (*Coffea arabica*): Characterization of fatty acids, qualification of aromatic compounds and quantification of caffeine content. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 11, 2020.

SANIBAL, E. A. A.; FILHO, J. M. **Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura**. Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental - Fac.

Ciências farmacêuticas – Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>>. Acesso em: 16 fev. 2020.

SANTOS, A. B. et al. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura por meio de testes rápidos. *Hig Alimentar*, v. 23, p. 172-173, 2009.

SCHERR, C.; RIBEIRO, J. **Cholesterol and Fats in Brazilian Foods: Implications for Prevention of Atherosclerosis**. p. 190–195, 2009.

SILVA, L. M. et al. Determinação da estabilidade de óleos e de compostos com atividade anti-aterosclerótica do azeite durante o processamento de alimentos, 2008.

SILVA, O. T. **Estudo da emissão de aldeídos e outros COV por óleos de dendê e soja em diferentes condições, sob aquecimento a temperatura de processos de fritura**. Programa de pós-graduação em química, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

SILVA, S. A. **Óleos vegetais extraídos a frio comercializados na cidade de São Paulo: avaliação das características de identidade e qualidade e da ocorrência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SILVA, T. O.; PEREIRA, P. A. P. Influence of time, surface to volume ratio, and heating process (continuous or intermittent) on the emission rates of selected carbonyl compounds during thermal oxidation of palm and soybean oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, n. 56, p. 3129-3135, 2008.

SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição. Editora: Thomson, 2006.

SOARES, M. J. **Avaliação da oxidação lipídica e protéica em linguças calabresa e toscana**. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI, Campus de Erechim. Erechim, RS, Brasil, 2012.

SOLATI, Z.; BAHARIN, B. S. Antioxidant effect of supercritical CO₂ extracted Nigella sativa L. seed extract on deep fried oil quality parameters. **Association of Food Scientists & Technologists**, India, 2014.

SORENSEN, A. M. et al. Impact of endogenous canola phenolics on the oxidative stability of oil-in-water emulsions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, p. 501-512, 2013.

SOUSA, A. A. P. et al. Study for the recovery of volatile organic compounds (VOCs) in the industries. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 12, p. 95621-95628, 2020.

STEEL, C. J. **Gorduras vegetais hidrogenadas**. 2002. (Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

STEFANOV, I. et al. Evaluation of FT-NIR and ATR-FTIR Spectroscopy Techniques for Determination of Minor Odd- and Branched-Chain Saturated and trans Unsaturated Milk Fatty Acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 14, p. 3403–3413, 2013.

TAVARES, I. C. **Avaliação de gorduras vegetais utilizadas em fritura de mandioca palito congelada**. 2014. Programa de Graduação. (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná.

TOUFFET, M.; TRYSTRAM, G.; VITRAC, O. Revisiting the mechanisms of oil uptake during deep-frying. *Food and Bioproducts Processing*, 2020.

TOZETTO, A.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Análise exploratória de adoçantes de mesa via espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise por componentes principais (ACP). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 723–728, 2007.

ULBERTH, F.; BUCHGRABER, M. Authenticity of fats and oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, n. 11, p. 687–694, 2000.

VISENTAINER, J. et al. Análises químicas qualitativas em alimentos. 1ª edição. 2011.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação. São Paulo: Varela, p.11-17; 99-119, 2006.

VLACHOS, N. et al. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 573-574, p. 459–465, 2006.

WAGHMARE, A. et al. Comparative assessment of algal oil with other vegetable oils for deep frying. *Algal research*, p. 99-106, 2018.

WAI, W. T.; SAAD, B.; LIM, B. P. Determination of TOTOX value in palm oleins using a FI-potentiometric analyzer. **Food Chemistry**, 2009.

WANG, F. K.; DU, T. C. T. Using principal component analysis in process performance for multivariate data. **Omega**, v. 28, n. 2, p. 185-194, 2000.

WANTUIL, S. Óleo de Palma: os impactos provocados nomeio ambiente e os desafios de uma produção sustentável. Óleo de Palma: os impactos provocados nomeio ambiente e os desafios de uma produção sustentável. PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil.

WOLOSZYN, J. et al. Fatty acid profiles and health lipid indices in the breast muscles of local Polish goose varieties. Department of Food Technology and

Nutrition, Wroclaw University of Economics and Business, 2019.

WONG, C. H.; SIAH, K. W.; ANDREW, W. L. **Estimation of clinical trial success rates and related parameters**. Science, Cambridge, MA 02139, USA, MIT Sloan School of Management and Laboratory for Financial Engineering, 2018.

YAN, H. Rapid and practical qualitative and quantitative evaluation of non-fumigated ginger and sulfur-fumigated ginger via Fourier-transform infrared spectroscopy and chemometric methods. Journal Pre-proofs, **Food Chemistry**, 2020.

YANG, D. et al. The effect of fatty acid composition on the oil absorption behavior and surface morphology of fried potato sticks via LF-NMR, MRI, and SEM. **Food Chemistry**. 2020.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J.; PARADKAR, M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 25–32, 2005.

YE, Y.; WAGH, A.; MARTINI, S. Using High Intensity Ultrasound as a Tool To Change the Functional Properties of Interesterified Soybean Oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 19, p. 10712–10722, 2011.

ZANELA, J.; LORENZETTI, E.; HULLER, T. C.; RODRIGUES, B. M. Avaliação da influência da luz no índice de peróxido em óleo de soja degomado. **Synergismus scyentifica UTFPR**, Pato Branco, 2008.

ZHANG, Q. et al. Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1607–1613, 2012.

ZHOU, X. et al. Typical reactive carbonyl compounds in food products: Formation, influence on food quality and detection methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, p. 503-529, 2020.

ZIAIFAR, A. M. et al. Review of mechanisms, conditions, and factors involved in the oil uptake phenomenon during the deep-fat frying process. **Int J Food Sci Technol**, 2008.

ZIRAK, M. R. et al. Mechanisms behind the atherothrombotic effects of acrolein, a review. *Food and Chemical Toxicology*, p. 38-53, 2019.

ANEXOS

ANEXO I

DESCRIÇÃO

A gordura Spray 900 é desenvolvida com a mais alta tecnologia, obedecendo aos critérios de BPF (Boas Práticas de Fabricação) e APPCC (Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle). É uma gordura parcialmente hidrogenada, fluida, apresenta boa estabilidade oxidativa e propicia maior tempo de vida útil ao produto final, preservando a neutralidade de sabor e odor. Comercializada a granel.

COMPOSIÇÃO

Oleo vegetal interesterificado e/ou hidrogenado de soja. Antioxidante: terc-butil-hidroquinona TBHQ (INS 319), antiespumante: dimetilpolisiloxano (INS 900). Não Contém Glúten.

APLICAÇÃO

Desenvolvida especialmente para aplicação em frituras, aspersões industriais para snacks e salgadinhos em geral.

VALIDADE

30 dias a partir da data de fabricação. Se mantida em condições adequadas de armazenagem.

ESPECIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Análise	Unid.	Padrão
Estabilidade Oxidativa	(h)	Mín. 7,0
Índice de Acidez	(mg KOH/g)	Máx. 0,15
Índice de Iodo	(cg/g l ₂)	85 - 95
Índice de Peróxido	(meq/Kg)	Máx. 1,0
Sabões	(ppm)	Máx. 10
Ponto de Gotejamento Metler	(°C)	23 - 28
Umidade	(%)	Máx. 0,10
SFC (%)		
10	(°C)	8 - 16
35	(°C)	0,0 - 1,0
40	(°C)	0 - 0,5

Padrões em conformidade com a Resolução RDC nº 270 de 22/09/2005, IN Nº 49 de 22/12/2006.

ESPECIFICAÇÕES MICROBIOLÓGICAS (#)

Coliformes a 45°C	(UFC/g)	< 5
Staphylococcus aureus	(UFC/g)	< 10 ²

(#) Análises realizadas somente em produto envasado em caixa.
Padrões em conformidade com a RDC nº 12 de 02/01/2001.

ESPECIFICAÇÕES SENSORIAIS

Aspecto	Característico
Odor	Neutro
Sabor	Neutro

EMBALAGEM

Tipo Embalagem	Peso Líquido
A granel em caminhão tanque	Carregamento a Granel 13 e 27 ton

PALETIZAÇÃO E DIMENSÕES

Código Interno	Largura A - mm	Largura B - mm	Altura mm	Emp. Máximo	Aranjo Paletes	Altura sem paletes	Código de Barras EAN
30.520-7	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

TRANSPORTE

A granel: Caminhão tanque aço inox. Isolado termicamente entre 40 - 50°C.

CONSERVAÇÃO E ESTOCAGEM

A granel: Tanque de aço inox ou aço carbono revestido com epóxi: controle de temperatura e agitação. Recomenda-se temperatura de armazenagem entre 50 - 60°C, para manutenção da fluidez.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL

Porção de 10 g (1 colher de sopa)		
Quantidade por Porção		% VD (*)
Valor Energético	90 kcal = 378 kJ	5 %
Carboidratos	0 g	0 %
Proteínas	0 g	0 %
Gorduras Totais	10 g	18 %
Gorduras Saturadas	1,7 g	7 %
Gorduras Trans	2,5 g	**
Fibra alimentar	0 g	0 %
Sódio	0 mg	0 %

(**) % Valores Diários com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8.400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. (***) VD não estabelecido.

DADOS DE ALERGÊNICOS OU CAUSADORES DE INTOLERÂNCIAS ALIMENTARES

Alergênicos (***)	Presença	Livre de contaminação cruzada
Trigo, centeio, cevada, aveia e suas estirpes hibridizadas	Não	Sim
Crustáceos	Não	Sim
Ovos	Não	Sim
Peixes	Não	Sim
Amendoim	Não	Sim
Soja	Sim	Não
Leite de todas as espécies de animais mamíferos	Não	Sim
Amêndoa (<i>Prunus dulcis</i> , sin.: <i>Prunus amygdalus</i> , <i>Amygdalus communis</i> L.)	Não	Sim
Avelãs (<i>Corylus ssp.</i>)	Não	Sim
Castanha-de-caju (<i>Anacardium occidentale</i>)	Não	Sim
Castanha do Brasil ou Castanha do Pará (<i>Bertholletia excelsa</i>)	Não	Sim

Macadâmias (<i>Macadãmia ssp.</i>)	Não	Sim
Nozes (<i>Juglans ssp.</i>)	Não	Sim
Noz Pecã (<i>Carya ssp.</i>)	Não	Sim
Pistaches (<i>Pistacia ssp.</i>)	Não	Sim
Pinoli (<i>Pinus ssp.</i>)	Não	Sim
Castanhas (<i>Castanea ssp.</i>)	Não	Sim
Látex natural	Não	Sim

(***) Legislação: RDC nº 26 de 03/07/2015.

METAIS PESADOS (IV)

Análise	Unid.	Padrão
Arsênio	(mg/kg)	Máx. 0,1
Chumbo	(mg/kg)	Máx. 0,1
Antimônio	(mg/kg)	Máx. 2,0
Cádmio	(mg/kg)	Máx. 1,0
Cromo	(mg/kg)	Máx. 0,1
Mercurio	(mg/kg)	Máx. 0,01
Níquel	(mg/kg)	Máx. 4,0
Selênio	(mg/kg)	Máx. 0,3
Zinco	(mg/kg)	Máx. 50
Estanho	(mg/kg)	Máx. 250
Cobre	(mg/kg)	Máx. 0,1


(IV) Análise de monitoramento com frequência anual.

Padrões em conformidade com a Resolução RDC nº 685 de 27/08/1998, RDC nº 42 de 29/08/2013, Decreto nº 55.871 de 26/03/1965.

RESPONSÁVEL TÉCNICO PELO PRODUTO

Nome:
Engenheiro Químico

ANEXO II

	FICHA TÉCNICA DE ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTO	Oleína
	OLEÍNA DE PALMA REFINADA	Revisão:
		Data:
		Folha:

Aplicação:

Indústrias de alimentos, cosméticos e óleoquímica.

Composição:

Oleína de palma; Antioxidante: TBHQ (INS 319);
Acidulante: Acido Cítrico (INS 330).

Características:**Físico Químicas (AOCS)****Atributos**

Atributos	Limites
Acidez (% Palmítico)	≤ 0,05
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	≤ 1,0
Cor Lovibond Red 5 ¼	≤ 4,0
Ponto de Fusão (°C)	16 ± 2
Índice de Iodo (wijjs)	59 ± 2
Fósforo (ppm)	≤ 3,0
Rancimat 130 °C (h)	≥ 10,0
Sabor / Odor	Neutro
Ponto de Névoa	6 ± 1
Teor de Sólidos SFC	(%)
10 °C	18 - 32
20 °C	≤ 3,5
25 °C	≤ 1

Estocagem:

Tambores e Bag in box: Manter em local fresco e seco, evitando contato com o sol.

Granel: Manter em tanque de aço inox ou aço carbono revestido internamente com resina epóxi, sob temperatura no máximo de 12°C acima do ponto de fusão. O aquecimento preferencialmente deve ser feito com água quente nas serpentinas e a uma taxa não superior a 5°C / 24 horas.

Requisitos Regulamentares:

Decreto 55.871, de 26 de março de 1965.
Resolução CNNPA n° 34, de 1976.
Resolução CNS/MS n° 04, de 24 de novembro de 1988.
Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998.
Codex Stan 193-1995.
Codex Stan 210-1999.
Resolução RDC n° 23, de 15 de março de 2000.
Resolução RDC n° 12, de 02 de janeiro de 2001.
Resolução RDC n° 175, de 08 de julho de 2003.
Resolução RDC n° 270, de 22 de setembro de 2005.
Resolução RDC n° 27, de 6 de agosto de 2010.
Resolução RDC n° 42, de 29 de agosto de 2013.
Resolução RDC n° 14, de 28 de março de 2014.

Descrição do Produto:

Este produto é obtido por fracionamento natural do óleo de palma refinado. O fracionamento natural consiste em operações de resfriamento e filtração sem uso de aditivos químicos.

A temperatura ambiente é líquida, podendo apresentar precipitação de triglicerídios de maior ponto de fusão caso este produto for estocado em ambientes frios. Por seu baixo teor de ácido linolênico (C18:3) este produto possui elevada resistência a oxidação. Por não ter sido submetido a processos de hidrogenação artificial é livre de ácidos graxos **trans**.

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL		
Porção 10 g (1 colher de sopa)		
Quantidade por porção		%VD*
Valor energético	90 kcal = 378 kJ	5 %
Gorduras Totais	10 g	18 %
Gorduras Saturadas	4,3 g	19 %
Gorduras Monoinsaturadas	4,6 g	-
Gorduras Poliinsaturadas	1,1 g	-
Não contém quantidades significativas de carboidratos, proteínas, gorduras trans, fibra alimentar e sódio.		
* % Valores Diários com base em uma dieta de 2.000 kcal ou 8400 kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas.		

Embalagem:

- Tambores de 180 kg.
- Bag in box de 15, 180 e 900 kg.
- A granel.

Transporte:

Tambores e Bag in box: Carga seca, evitando exposição ao sol.

Granel: Caminhão com tanque em aço inox, serpentina de aquecimento e isotérmico.

Validade:

Tambores e Bag in box: 12 meses da data de fabricação.

Granel: 18 dias da data de fabricação.

Devem-se respeitar as condições básicas de armazenamento.

