

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CAMPO MOURÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS

RHAYANNA PRISCILA GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL DE SOJA
SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA MOLECULAR E QUIMIOMETRIA**

CAMPO MOURÃO
2018

RHAYANNA PRISCILA GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL DE SOJA
SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA MOLECULAR E QUIMIOMETRIA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Inovações Tecnológicas.

Orientadora
Prof.^a. Dr.^a Patrícia Valderrama

CAMPO MOURÃO
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G635

Gonçalves, Rhayanna Priscila

Avaliação de óleo e gordura vegetal de soja submetidos a ciclos de fritura através de espectroscopia molecular e quimiometria / Rhayanna Priscila Gonçalves. — Campo Mourão, 2018.

59 f. : il. color ; 30 cm.

Orientador: Profa. Dra. Patrícia Valderrama

Dissertação (Mestrado) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas, 2018.
Inclui bibliografias.

1. Óleo de soja. 2. Óleos vegetais. 3. Inovações tecnológicas – Dissertações. I. Valderrama, Patrícia. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas. III. Título.

CDD 658.514



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas
Mestrado em Inovações Tecnológicas



TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL DE SOJA SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR E QUIMIOMETRIA

por

RHAYANNA PRISCILA GONÇALVES

Esta Dissertação foi apresentada às dezenove horas, do dia três de maio de dois mil e dezoito, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Inovações Tecnológicas, Linha de pesquisa Inovações Tecnológicas em Gestão da Produção e Qualidade, no Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas – PPGIT, da Universidade Tecnológicas Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Patrícia Valderrama (Orientadora - PPGTA)

Profa. Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati (Membro externo – UTFPR-CM)

Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé (Membro externo - PPC-UEM)

* A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do programa.

Dedico este trabalho a todo mundo que
me apoiou nessa caminhada,
especialmente aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho é fruto de uma jornada que a priori parecia que ia ser feita sozinha, mas depois foi recheada da presença de diversas pessoas importantes. Eu preciso agradecer a Deus, por ter me ajudado a manter a foco e a fé em todo o meu trabalho, a ti toda honra e toda glória meu Deus. Eu não posso deixar de agradecer a minha família. Para meus pais esse ciclo que se finda é a realização de mais um sonho, obrigada pelo apoio meus amores, vocês são a minha base e eu vos amo incondicionalmente! Agradeço à minha irmã Thays. A Thays me ajudou em diversas ocasiões... quem dirá todo mundo poder ter como principal parceira uma irmã que entende a mesma língua, que pode discutir de maneira técnica, química e assertiva todas as dúvidas do trabalho, não é mesmo? Obrigada por ter me emprestado seus ouvidos, sua paciência e por ter me brindado com os seus conselhos nesse tempo. Muito da construção desse trabalho é tua minha irmã, eu amo você.

O meu agradecimento em especial vai para a professora Doutora Patrícia Valderrama. Professora, já lhe comentei várias vezes que foi Deus que a colocou no meu caminho. É imensurável o quanto me ensinaste e o quanto me acolheste nesses anos. Eu sempre peço a Deus que eu consiga ser pelo menos metade da boa influência que você foi na minha vida à outras pessoas. Você me ensinou que eu sempre acreditasse em mim e na minha capacidade. Obrigada pela paciência, pelo empenho e pelas correções em toda essa jornada. Nesse ano fecharemos 8 anos de trabalho juntas, a palavra para definição desse momento é gratidão, muito obrigada!

Agradeço aos meus amigos pelo entendimento da ausência, até mesmo nas horas importantes. Em especial a Gabriela por ter entendido e me apoiado a percorrer esse caminho. Agradeço ao apoio dos meus colegas de trabalho, em especial aos meus parceiros Renan e ao Jeferson pelo apoio e entendimento das ausências necessárias, também a Fabiana, Nathalya e Luis. Reconheço também a parceria de dois colegas que seguiram caminhadas distintas, Lincoln e Flávio.

Por fim, meu obrigada a todos os que, por algum motivo, contribuíram para a realização desta pesquisa.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

GONÇALVES, Rhayanna Priscila. **Avaliação de óleo e gordura vegetal de soja submetidos a ciclos de fritura através de espectroscopia molecular e quimiometria**. 2018. 59 fls. Dissertação (Mestrado em Inovações Tecnológicas) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão. 2018.

RESUMO

A fritura é um dos processos mais populares para finalidade de preparação de alimentos dado que promove rapidez e agilidade na cocção, além de permitir um ganho significativo referente as propriedades sensoriais, como sabor, aparência, textura e odor. As reações que ocorrem nos óleos e gorduras vegetais, induzidas pela presença de oxigênio, e especialmente acelerado por aquecimento, têm um impacto sobre a qualidade nutricional dos óleos com implicação para a saúde humana, como aumento da incidência de arteriosclerose e doenças cardíacas e, com isso, a preocupação com a verificação da qualidade dos alimentos tem se intensificado. Nesse sentido, os objetivos deste estudo foram propor métodos alternativos para a avaliação da qualidade e estabilidade oxidativa de óleos e gorduras vegetais submetidos a ciclos de frituras. Na primeira proposta avaliou-se a estabilidade oxidativa de óleo de soja e gordura de soja parcialmente hidrogenada através da espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e do método quimiométrico de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS). Os resultados obtidos sugerem que a gordura de soja tem maior resistência quando submetidos a ciclos de fritura do que o óleo de soja, porém, também se faz necessária uma avaliação em relação a quantidade de ácidos graxos *trans*. Em uma segunda proposta a análise de componentes principais (PCA) foi empregada para realização da fusão de dados: físico-químicos, de espectroscopias UV-Vis e NIR e resultados de cromatografia gasosa. A PCA mostrou correlação de absorções específicas nas regiões espectrais do UV-Vis e NIR para a gordura de soja com os resultados de ponto de fumaça, índice de acidez, peróxidos e gorduras *trans*. Para o óleo de soja as absorções espectrais foram correlacionadas aos compostos polares, gorduras poli-insaturadas, ômega 3 e 6.

Palavras-chave: Óleo de soja. Óleos vegetais. Ciclos de fritura. Quimiometria.

GONÇALVES, Rhayanna Priscila. **Evaluation of fat and soybean oil submitted to frying cycles through molecular spectroscopy and chemometrics**. 2018. 59 fls. Dissertation (Master Degree in Technological Innovation) – Federal Technology University, Campo Mourão. 2018.

ABSTRACT

Frying is one of the most popular processes for food preparation. In addition to promoting speed and agility in cooking, a significant gain is linked to sensory properties conferred, such as flavor, appearance, texture, and odor. The reactions that occur in vegetable fats and oils are induced by the presence of oxygen and especially accelerated by heating, have an impact in the nutritional quality of oils with implications for human health, such as increased incidence of atherosclerosis and heart disease, the concern with the verification of the quality of the food has intensified. In this sense, the objectives of this work were to propose alternative methods for the evaluation of oxidative stability of soya oil and fat submitted to frying cycles. The first proposal evaluated the oxidative stability of soybean oil and fat through ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy and the chemometric method of multivariate curve resolution with alternating least squares (MCR–ALS). The results obtained suggest that the soybean fat presents greater resistance when submitted to frying cycles than soybean oil, but also an evaluation is important to check the quantity of *trans* fat acid. In a second proposal, the principal component analysis (PCA) was used to fusion data: physicochemical, UV–Vis and NIR spectroscopies, and gas chromatography. PCA showed correlation of specific absorptions in the UV–Vis and NIR spectral regions for soybean fat with the results of smoke point, acidity index, peroxides and *trans* fats. For soybean oil the spectral absorptions were correlated to polar compounds, polyunsaturated fats, omegas 3 and 6.

Keywords: Soybean oil. Vegetable oils. Frying cycles. Chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de obtenção de óleo vegetal.....	17
Figura 2 – Representação da reação de hidrogenação do ácido graxo.....	18
Figura 3 – Sistematização da reação de hidrólise.....	21
Figura 4 – Alterações químicas provocadas em alimentos, devido à oxidação de lipídios durante o processo de fritura e posterior armazenamento.....	23
Figura 5 – Espectros UV–Vis da matriz aumentada de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de fritura.....	36
Figura 6 – Espectros recuperados da matriz aumentada de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de fritura.....	37
Figura 7 – Concentração relativa dos constituintes antioxidantes e dos produtos de oxidação.....	39
Figura 8 – Esquema da fusão de dados físico–químicos junto a métodos instrumentais.....	40
Figura 9 – Espectros de UV–Vis e NIR para óleos e gorduras submetidos a ciclos de fritura.....	41
Figura 10 – <i>Scores</i> da PC2.....	43
Figura 11 – <i>Loadings</i> da PC2.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de máximos de quantificação da qualidade de óleos e gorduras vegetais presentes na Instrução Normativa nº 49.....	25
Tabela 2 – Quantidade adicionada de TBHQ e BHT no óleo e gordura de soja.....	29
Tabela 3 – Relação dos parâmetros adotados para o teste de fritura.....	29
Tabela 4 – Sequência de fritura das fritadeiras.....	30
Tabela 5 – Dados físico-químicos do óleo de soja e da gordura.....	41
Tabela 6 – Dados de cromatografia gasosa do óleo de soja e da gordura.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS

AG	Ácidos graxos
AGT	Ácidos graxos <i>trans</i>
AHC	Análise de cluster hierárquico
ANOVA	Análise de Variância
AOCS	American Oil Chemists' Society
BHA	Butil hidroxianisol
BHT	Butil hidroxitolueno
CG	Cromatografia gasosa
DMPS	Dimetilpolisiloxane
DPPH	2,2–difetil–1–picrilhidrazil
EDTA	Ácido etileno diamino tetra acético
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i> – Éster metílico de ácido graxo
CG/EM	Cromatógrafo gasoso acoplado com detector espectrômetro de massa
CG–DIC	Cromatografia de chama com detector de ionização
HDL	<i>High Density Lipoproteins</i> – Colesterol bom
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
HPLC–FDL	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência
HS–SPME	Headspace (espaço de superfície) com micro–extração em fase sólida
KOH	Hidróxido de potássio
LDL	<i>Low Density Lipoproteins</i> – Colesterol ruim
MCR–ALS	Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes
NaOH	Hidróxido de sódio
NIR	Infravermelho próximo
PCA	<i>Principal Components Analysis</i> – Análise de Componentes Principais
TAG	Triacilgliceróis
TBA	Ácido tiobarbitúrico
TBHQ	Terc butil hidroquinona
UV–Vis	Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.2 OBJETIVOS	15
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 MATÉRIA-PRIMA OLEAGINOSA	16
2.2 ÓLEO E GORDURA DE SOJA – PROCESSAMENTO E FABRICAÇÃO	16
2.2 HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	18
2.3 PROCESSO DE COCÇÃO POR CICLOS DE FRITURA.....	19
2.3.1 OXIDAÇÃO LIPÍDICA	20
2.3.2 ANTIOXIDANTES	23
2.4 ESTUDOS E CONTROLE DE QUALIDADE ENVOLVENDO ÓLEOS E GORDURAS SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA	24
2.5 QUIMIOMETRIA	26
2.5.1 RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS COM MÍNIMOS QUADRADOS ALTERNANTES (MCR-ALS)	26
2.5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	27
2.5.3 FUSÃO DE DADOS.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.3 AMOSTRAS E CICLOS DE FRITURA	29
3.4 COMPOSTOS POLARES	31
3.5 ÍNDICE DE ACIDEZ	31
3.6 DETERMINAÇÃO DE SABÕES.....	32
3.7 UMIDADE	32
3.8 PONTO DE FUMAÇA	32
3.9 ÍNDICE DE PERÓXIDOS	32
3.10 CROMATOLOGRAFIA GASOSA.....	33
3.11 ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS).....	33

3.12 INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.3 AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA UV–VIS E MCR–ALS.....	35
4.4 AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL DE SOJA SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE FUSÃO DE DADOS E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	39
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Os lipídios são uma classe de compostos constituídos por ácidos graxos (AG) (SOLOMONS, 2002), podendo ser agrupados de acordo com sua estrutura química, sendo eles triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ceras, esteróis, vitaminas lipossolúveis, fosfoglicerídeos e esfingolipídios. Por ser um grupo bastante complexo, os óleos e gorduras são uma importante subseção dos lipídios, constituindo a forma mais abundante desta classe de compostos (VISENTAINER; FRANCO, 2012), sendo diferenciados devido suas propriedades físicas que dependem principalmente dos ácidos graxos que os compõem, podendo ser líquidos ou sólidos a temperatura ambiente (GUNSTONE, 2008).

Do ponto de vista nutricional, os lipídios fornecem nutrientes importante para dieta humana, como o fornecimento de energia e fonte de ácidos graxos essenciais, além possuírem uma ampla gama de aplicações dentro da indústria alimentícia (DANMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Deste modo, a composição química dos ácidos graxos pode afetar algumas características como a estabilidade, qualidade, sabor e aroma, ademais afetando atributos visuais e sensoriais dos alimentos em que estão presentes (O'BRIEN, 2009).

Óleos e gorduras podem ser aplicados de acordo com suas características físicas, podendo proporcionar consistência e pontos de fusão específicos aos produtos que os contém, além de serem os principais agentes de transferência de calor em processos de fritura (YOUNG, 1985).

O comportamento de óleos e gorduras submetidos a sucessivos ciclos de frituras foi investigado através das análises espectroscopias de absorção molecular, avaliação dos parâmetros físico-químicos e a quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos com a utilização de procedimentos multivariados, como ferramentas quimiométricas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar da espectroscopia molecular nas regiões do ultravioleta e visível (UV–Vis) e infravermelho próximo (NIR), aliadas a ferramentas quimiométricas, para avaliação de óleo e gordura de soja hidrogenada submetidos a ciclos de fritura.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as propriedades físico–químicas (índice de acidez, índice de sabões, umidade, ponto de fumaça e índice de peróxido) de óleo e a gordura de soja hidrogenada submetidas aos ciclos de frituras;
- Utilizar as espectroscopias ultravioleta e visível (UV–Vis) e infravermelho próximo (NIR) na avaliação do óleo e gordura de soja hidrogenada submetidas aos ciclos de frituras;
- Avaliar, através da cromatografia gasosa (CG), o teor de gorduras saturadas, insaturadas, *trans*, monoinsaturadas e poli–insaturadas, ômega 3 e 6 no óleo e na gordura de soja hidrogenada submetidos a ciclos de frituras.
- Empregar a resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR–ALS) para avaliar a estabilidade oxidativa do óleo e gordura de soja hidrogenada submetidos a ciclos de fritura.
- Empregar a Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar conjuntamente os resultados obtidos através das espectroscopias UV–Vis e NIR, os resultados da cromatografia gasosa (CG) e dos métodos convencionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATÉRIA-PRIMA OLEAGINOSA

Nos últimos anos houve um aumento na produção mundial de oleaginosas. Na safra de 2016/2017 foram produzidas 573,9 milhões de toneladas de semente, somente o Brasil exportou um total de 64 milhões de toneladas de soja para todo o mundo, correspondendo a aproximadamente 11,2% de toda movimentação relacionada à exportação mundial (USDA, 2017). Dentre as oleaginosas, a soja é a mais produzidas no país, estando presente em todas as regiões (NUNES, 2007).

A soja é um produto agrícola de grande interesse mundial graças à versatilidade de sua aplicação na alimentação humana, animal e ao seu valor econômico nos mercados nacional e internacional. A soja é tida como uma *commodity* padronizada e uniforme no mercado financeiro, podendo ser produzida e negociada por produtores de diversos países, com alta liquidez e demanda (LAZZAROTTO; HIRAKURI, 2010).

A alta produção mundial de soja pode ser atribuída a diversos fatores, como o elevado teor de óleo do grão e de proteínas. Para a soja, houve um expressivo aumento da oferta de tecnologias de produção, que permitiram ampliar significativamente a área cultivada e a produtividade da oleaginosa nas lavouras (LAZZAROTTO; HIRAKURI, 2010).

O óleo de soja, obtido a partir dos grãos da soja, possui em sua composição altos níveis de ácido linoleico (C 18:2n-6) e alfa linolênico (C 18:3n-3) que, quando submetido ao processo de hidrogenação, apresenta diversas aplicações para a indústria alimentícia (SANTOS et al., 2017).

2.2 ÓLEO E GORDURA DE SOJA – PROCESSAMENTO E FABRICAÇÃO

A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) estimou que o Brasil tem capacidade de refino de óleo de soja de aproximadamente 23,2 ton/dia. Parte desse óleo é destinado ao consumo doméstico, exportado e processado para fabricação de subprodutos (ABIOVE, 2018).

A produção de óleo vegetal comestível de soja começa com a obtenção e seleção de grãos oleaginosos. Dentro da indústria essas sementes passam por uma

pré-limpeza, por sistemas aspiradores para a remoção de materiais estranhos. Depois seguem para um secador onde saem com umidade entre 10,5 e 11%, passam por batedores para descasque e quebra dos grãos, constituindo os flocos. O floco é acondicionado em temperatura elevada (acima de 80 °C) e então é achatado em forma de lâmina através de prensas mecânicas. As lâminas de flocos são acondicionadas e aquecidas a entre 55 e 60°C, neste processo que dura aproximadamente 20 minutos, se tem um aumento na umidade da lâmina de floco de 11% para 20% (OOMAH; MAZZA, 1998).

As lâminas de floco são transportadas para um sistema de expansão para um aumento da superfície de contato para maior extração do óleo e, através de uma prensa mecânica, ocorre a extração do óleo, hexano é utilizado para extrair o óleo residual a uma temperatura de 65 a 70°C, sendo posteriormente removido sob vácuo com a adição de calor na forma de vapor em um dessolventizador torradeira. Em seguida, o óleo passa por um processo de degomagem onde há redução das lecitinas, gomas e glicerofosfatos de ácidos graxos, originando o óleo bruto degomado (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). Todo o processo está apresentado na Fig. 1.

Figura 1 – Fluxograma de obtenção de óleo vegetal.



Fonte: Elaborado pela autora (2018).

O óleo bruto degomado segue para o processo de refino, tendo como protocolo as operações unitárias de neutralização, branqueamento e desodorização. A neutralização é o processo de remoção dos ácidos graxos livres do óleo. A neutralização ocorre por um tratamento alcalino, geralmente utiliza-se hidróxido de sódio (NaOH), os ácidos graxos livres, quando presentes no óleo, causam problemas relacionados ao aumentando da degradação e a alteração de cor, também podem agregar odor e sabor desagradáveis. O branqueamento consiste na adição de adsorvente ou terra clarificante ao óleo, aquecimento e filtração para remoção de

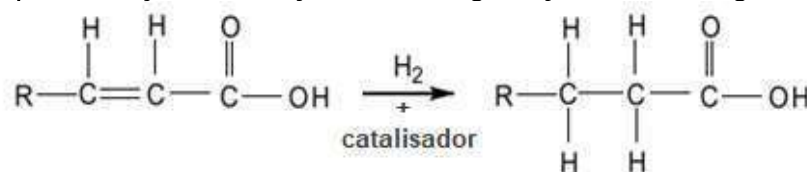
pigmentos que promovem cor indesejável ao óleo. Na desodorização o óleo é submetido a temperaturas entre 200 e 260°C sob alto vácuo, para remoção de substâncias que conferem odor e sabor indesejáveis aos óleos comestíveis (PATTERSON, 1992; ALLEN, 1997).

2.2 HIDROGENAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O processo de hidrogenação possui a função de modificar a característica de fluidez de óleos vegetais, surgindo da necessidade de substituir a gordura animal na produção de alimentos (VALENZUELA; MORGADO, 1999). Entre 1980 e 2000 houve um aumento considerável na demanda da utilização de gorduras pelas indústrias. A previsão é de que até 2020 a demanda atinja a marca de 184 milhões de toneladas de gorduras industrializadas anualmente. Os óleos e gorduras fornecem características de fusão específicas para diversas aplicabilidades dentro da indústria alimentícia, tais como margarinas, biscoitos, produtos de panificação, massas, coberturas de chocolate, sorvetes, entre outros (VIRIATO, 2017).

De acordo com Parshall; Ittel (1992), a hidrogenação é um processo onde ocorre à formação do radical livre com a quebra da ligação dupla para a entrada do hidrogênio, ocasionando uma isomeria geométrica (Fig. 2).

Figura 2 – Representação da reação de hidrogenação do ácido graxo



Fonte: Elaborado pela autora (2018). Corsini; Jorge, 2006.

Durante a hidrogenação o óleo de soja é submetido a um reator com pressão e temperatura controladas na presença de um catalisador metálico, sendo que a adesão de hidrogênio gasoso é controlada durante todo o processo. A velocidade do processo de hidrogenação depende principalmente das características da matéria-prima, natureza e concentração do catalisador, temperatura, pressão e grau de agitação empregados durante o processo (DIJKSTRA, 2012; JORGE, 2009).

A hidrogenação pode ser total ou parcial e, como resultado deste processo se obtém, respectivamente, uma gordura com maior aspecto de flexibilidade,

maleabilidade, brilho, consistência e maior ponto de fusão, ou uma gordura rígida. No entanto, o processo de hidrogenação parcial pode produzir ácidos graxos insaturados na forma *trans* em grande quantidade. Assim como podem ser formados a partir da isomerização de ácidos graxos *cis* em óleos vegetais por dois processos induzidos termicamente: a desodorização industrial, que visa à remoção de componentes voláteis; e a reutilização prolongada de óleos na fritura de alimentos (MERÇON, 2010).

2.3 PROCESSO DE COCÇÃO POR CICLOS DE FRITURA

O processo de fritura é um dos processos culinários mais utilizados em todo o mundo, tanto no meio industrial como doméstico, constituindo um dos processos mais populares para finalidade de preparação de alimentos. Além de promover rapidez e agilidade para cocção de alimentos, se tem um ganho significativo nas propriedades sensoriais, como sabor, aparência, textura e odor, altamente apreciados pelos consumidores (CASAL et al., 2010; DOBARGANES; MÁRQUEZ–RUIZ; JOAQUÍN, 2000).

A fritura é processo de cozimento baseado na imersão em óleo e/ou gordura comestível em temperaturas que ficam acima do ponto de ebulição da água. Durante a fritura acontecem algumas modificações físicas e químicas no óleo ou gordura (HUBBARD; FARKAS, 2000; DOBARGANES et al., 2000).

Durante a cocção acontece algumas alterações na qualidade dos óleos e gorduras decorrentes do aquecimento térmico e da presença de oxigênio. E, para manutenção da qualidade dos óleos e gorduras submetidos a ciclos de fritura certos aspectos são importantes, como a escolha do tipo de gordura e óleo a ser utilizado para a imersão, bem como o vapor de água contidos nos alimentos que podem vir a serem liberados devido à alta temperatura (SANIBAL; MANCINI–FILHO, 2006; CORSINI; JORGE 2006).

Nas reações de degradação que acontecem durante o processo de fritura estima-se que existam mais de 400 compostos químicos deteriorantes formados pela utilização prolongada de óleos e gorduras (JORGE; JANIÈRE, 2005). Parte da indicação de degradação dos óleos se dá pela degradação dos triglicerídeos formando hidroperóxidos, compostos polares, polímeros, dímeros, ácidos graxos livres, diglicerídeos e ácidos graxos livres oxidados (FRITSCH, 1981).

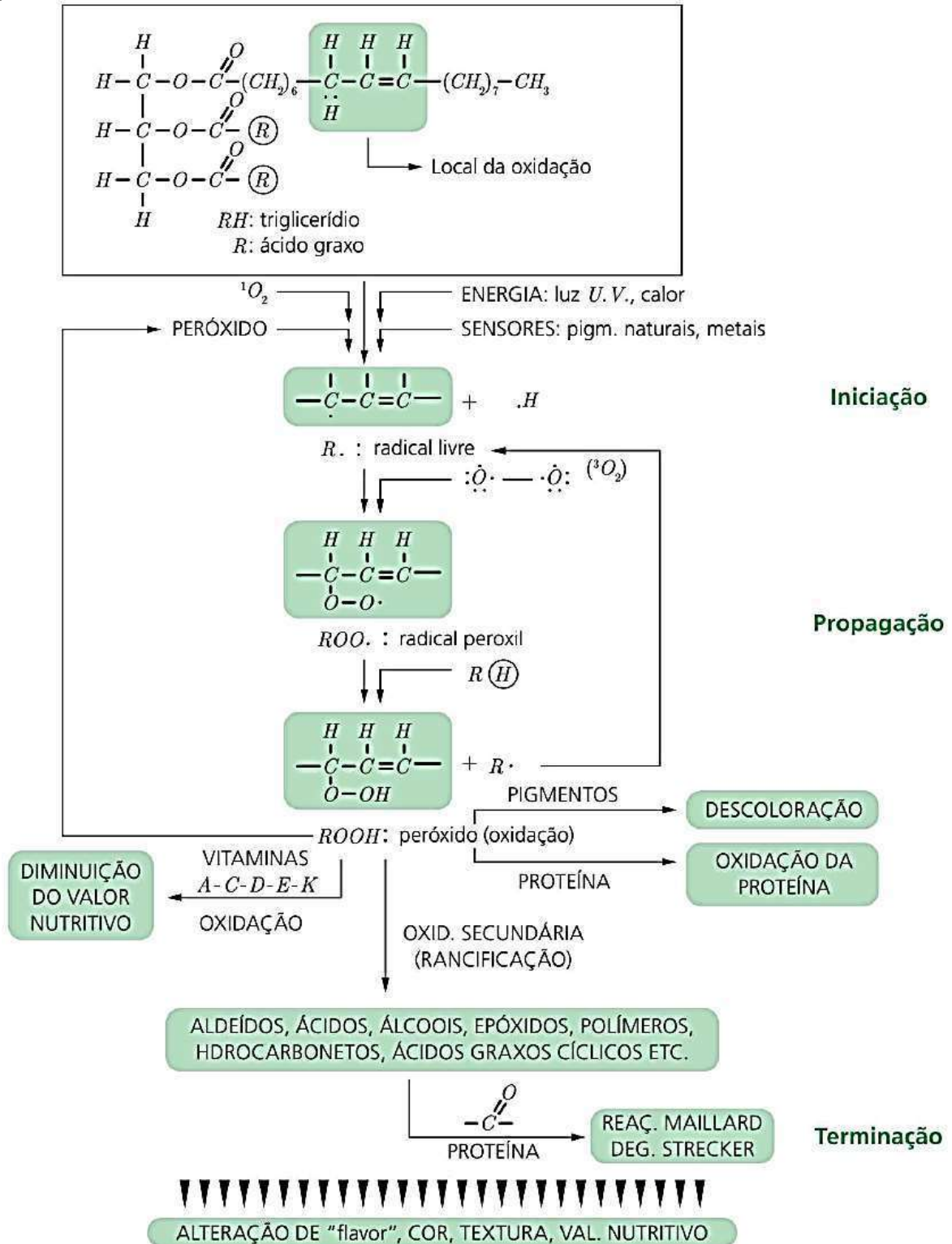
2.3.1 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

Dentre os fatores que influenciam a oxidação lipídica, os mais importantes são a presença de luz, temperatura, presença de ácidos graxos insaturados, microrganismos, enzimas, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (como clorofila e metais), metaloproteínas e condições de armazenamento (DANTAS et al., 2011).

Nos óleos ou gorduras, devido à baixa estabilidade há a ocorrência da decomposição oxidativa, isso ocasiona no óleo o aumento de densidade, a elevação da acidez e a diminuição da viscosidade (SOUZA; SANTOS, 2011). Isto posto, a estabilidade oxidativa é conhecida como um parâmetro global de avaliação referente a qualidade, dado que fornece informações da composição química, da qualidade da matéria-prima, das condições a que foi submetido o produto durante o processamento e as condições de estocagem (LIMA, 2009).

A reação de auto-oxidação, é descrita por Melo Filho e Vasconcelos (2011) como uma reação dividida em três fases (Fig. 3), sendo elas a de iniciação, propagação e terminação. Na fase de iniciação há formação de radicais livres, devido à remoção de um hidrogênio (H) de um carbono vizinho a um carbono com ligação dupla. Isso ocorre devido à ação direta de luz, metais, outros radicais livres ou calor.

Figura 3 – Alterações químicas provocadas em alimentos, devido à oxidação de lipídios durante o processo de fritura e posterior armazenamento.

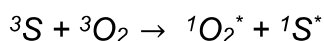
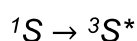


Fonte: Melo Filho; Vasconcelos (2011).

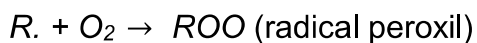
A auto-oxidação também é sensível a quantidades pequenas de antioxidantes ou de pró-oxidantes. O pró-oxidante é predominantemente formado por íons metálicos; esses íons aumentam a taxa de oxidação lipídica por meio da iniciação

de radical livre, aceleração ou decomposição de hidroperóxidos (CAMPBELL–PLATT, 2015).

Segundo Filho; Vasconcelos (2011), os radicais livres são substâncias químicas que apresentam número ímpar de elétrons, portanto, são altamente energéticos e instáveis, suscetíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, formando o radical peróxido livre, um forte iniciador de novos radicais livres com a formação de hidroperóxidos. Os fotossensores, como a clorofila, são capazes de converter o oxigênio tripleto (3O_2) em singleto (1O_2), que é até três vezes mais instável que o mencionado anteriormente. Nessa reação há formação de peróxidos, conforme a sequência abaixo:



A formação de novos radicais livres ocorre de maneira cíclica, reações em cadeia, constituindo etapa de propagação. No início, acumulam-se os peróxidos, que por serem instáveis vão se decompondo, diminuindo seu conteúdo final. Como resultado da decomposição dos peróxidos obtém-se uma variedade de compostos como: aldeídos, álcoois, ácidos, epóxidos, polímeros, hidrocarbonetos, cetonas, dentre os quais se incluem os agentes que constituem sabores e odores indesejáveis (FILHO; VASCONCELOS, 2011).



Na terminação ocorre a reação entre compostos radicais com formação de produtos não reativos. Para retardo dessas reações há adição de antioxidantes, geralmente sintéticos, com o propósito de estabilizar as reações de propagação, com consequente aumento da estabilidade oxidativa (FILHO; VASCONCELOS, 2011).

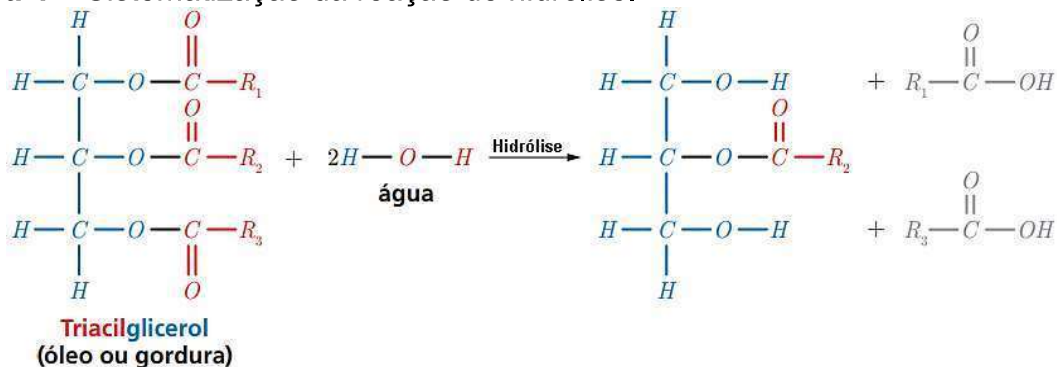
Quando óleos e gorduras são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de polimerização, caracterizada como uma extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poli-insaturados a altas

temperaturas por períodos prolongados (DANMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; REDA; CARNEIRO, 2007).

Ademais, o aumento da temperatura também facilita o processo de isomerização das duplas ligações, passando da configuração *cis* para a *trans* por ser esta última mais estável termodinamicamente (SIMS, 1957).

Além dos processos de degradação térmica, as reações de hidrólise acontecem durante o processo de fritura devido ao reuso exacerbado dos óleos e gorduras. Na hidrólise ocorre a formação de ácidos graxos livres (AG), monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol, esses compostos alteram as características sensoriais de alimentos fritos e diminuem o ponto de fumaça do óleo/gordura, conferindo a fritura características desagradáveis (Fig. 4) (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013).

Figura 4 – Sistematização da reação de hidrólise.



Fonte: Melo Filho; Vasconcelos (2011).

2.3.2 ANTIOXIDANTES

De acordo com Omura (1995), os antioxidantes sintéticos, são utilizados em maior escala na indústria de alimentos. Os mais empregados são os polifenóis, sendo os principais o butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), terc butil hidroquinona (TBHQ) e galato propila. Devido a estrutura desses compostos, há a possibilidade de doação de um próton a um radical livre formado no processo de oxidação de óleos e gorduras. Ligado ao radical livre, o próton interrompe o mecanismo de reação de oxidação, atuando principalmente nas reações de propagação, fazendo com que geração dos compostos indesejáveis de oxidação sejam interrompidos.

A RDC Nº 23 de 2005 estabelece valores máximos de TBHQ e BHT que podem ser adicionados sob o teor de gordura e óleo do produto final. Entretanto, desde que não ultrapasse o limite, cada estabelecimento industrial pode determinar a quantidade de adição em decorrência de estudos de validade dos produtos.

2.4 ESTUDOS E CONTROLE DE QUALIDADE ENVOLVENDO ÓLEOS E GORDURAS SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA

A RDC nº. 270, de 22 de setembro de 2005, referente à aprovação do regulamento técnico de identidade e qualidade para óleos, gorduras e creme vegetal. Define-se óleos e gorduras como sendo produtos “constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídios como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura”. Distingue também que “os óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura de 25°C e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25°C” (BRASIL, 2005).

A qualidade dos óleos e gorduras é avaliada por diferentes métodos analíticos, muitos ainda baseados em titulações e técnicas cromatográficas (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA; 2008). O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) contemplou a partir da Instrução Normativa nº. 49 de 22 de dezembro de 2006, o regulamento técnico de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados, junto aos padrões de referências qualitativas a todos os óleos que são comercializados e processados no Brasil (BRASIL, 2006).

Quando utilizados para ciclos de fritura, vários critérios são empregados para definição do ponto correto de descarte. Em restaurantes, alterações nas características físicas são utilizadas como indicativos da qualidade do óleo, entende-se que o óleo precisa ser descartado quando ele se torna escuro, quando há aparecimento excessivo de fumaça no aquecimento, quando há aumento de viscosidade, odor forte ou quando aparece uma fina linha de espuma na fritadeira (INNAWONGA; MALLIKARJUNANA; MARCY, 2004).

No monitoramento e avaliação da qualidade de óleos e gorduras empregados em frituras os principais métodos analíticos envolvem as análises cromatográficas, determinações do ponto de fumaça, compostos polares, acidez, índice de peróxidos

e sabões, segundo recomendação da *American Oil Chemists' Society* (AOCS) (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2004; SAGUY et al., 1996).

Como existem diversos fatores que indicam degradação, não existe uma metodologia específica que determine a deterioração de óleos e gorduras submetidos a diversos ciclos de fritura (O'BRIEN, 2009). De acordo com a regulamentação Brasileira (BRASIL, 2006), na Instrução Normativa N°. 49 são definidos valores máximos e mínimos para os parâmetros de qualidade em óleos vegetais comestíveis, incluindo óleo de soja, indicados na Tab. 1.

Tabela 1 – Limites de máximos de quantificação da qualidade de óleos e gorduras vegetais presentes na Instrução Normativa n° 49.

Análise	Limite máximo de acordo com a IN N° 49
Índice de acidez (mg–KOH/g),	0,20
Ponto de fumaça (°C)	(Variável para cada matriz de óleo ou gordura)
Índice de peróxidos (mEq/kg)	2,5
Umidade (%)	0,1
Sabões (ppm)	10

Fonte: Elaborado pela autora (2018). Adaptado de Instrução Normativa N° 49 de 2006.

A Anvisa recomenda boas práticas de fritura para os estabelecimentos de alimentação, entretanto, o Brasil ainda não tem nenhum regulamento que defina legalmente o monitoramento correto de manutenção e descarte para óleos e gorduras submetidas ao processo de fritura, o que acarreta a não obrigação dos estabelecimentos comerciais de efetuarem o descarte assertivo de óleos e/ou gorduras, antes que a degradação lipídica afete a saúde do consumidor. À vista disso, os métodos analíticos laboratoriais são utilizados para monitorar a qualidade dos alimentos fritos. Não há um único método capaz de detectar todas as situações que envolvem a deterioração de óleos no processo de fritura devido aos diversos tipos de óleos existentes, gorduras, modelos de fritadeiras e condições de operação que cada estabelecimento comercial possui (MACHADO et al., 2014).

Diversos estudos foram elaborados para que se obtenha conhecimento das reações que ocorrem em óleos e gorduras durante os processos que ocorrem em altas temperaturas, como a fritura, e como isso pode influenciar sua qualidade, baseando-se em: análises físico-químicas de óleos e gorduras submetidas a fritura por imersão (CAMILO et al., 2010; FREIRE et al., 2013; UDOMKUN et al., 2018); análises cromatográficas (MACHADO et al., 2008; VAN RUTH et al., 2010; MACHADO et al., 2014; SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2016; BELKOVA et al., 2018); análise de

antioxidantes (JORGE; JANIÈRE 2005; ARSLAN et al., 2015; SONG et al. 2017; KARIMI; WAWIRE; MATHOOKO, 2017).

Como tem se intensificado a busca por métodos mais rápidos e eficientes para determinação da qualidade de óleos e gorduras, as ferramentas espectroscópicas podem prover informações qualitativas e quantitativas, químicas (estruturais) que estão contidas nos comprimentos de onda ou na frequência espectral de energia que é absorvida ou emitida (MALASPINA et al., 2018). A utilização das técnicas espectroscópicas tem crescido para análise de óleos e gorduras, devido ao seu custo, rapidez e simplicidade, bem como a capacidade em realizar várias medidas simultaneamente, sem a necessidade de preparo de amostra. Neste sentido destacam-se: espectroscopia UV-Vis (ZHANG et al, 2015; MILANEZ et al., 2017; CAYUELA-SÁNCHEZ; PALAREA-ALBALADEJO, 2018); espectroscopia NIR (BÁZAR; SZABÓ; ROMVÁRI, 2010; NÚÑEZ-SÁNCHEZ et al., 2016; BASRI et al., 2017; CASCANT et al., 2018; PICOUET et al., 2018).

2.5 QUIMIOMETRIA

Grandes quantidades de dados podem ser difíceis de se explorar e processar, porém, com o desenvolvimento da quimiometria, permitiu-se um uso extenso de procedimentos multivariados, possibilitando alcançar conclusões que alguns anos atrás eram inimagináveis (VARMUZA, 2012). Através do uso de aplicações de ferramentas matemáticas e estatísticas, a quimiometria permite a extração de informações químicas e físicas de dados multivariados (WOLD; SJÖSTRÖM, 1972). A quimiometria tem sido reportada com sucesso na análise de óleos e gorduras: análise de compostos voláteis (VAN RUTH et al., 2010; HAMMOUDA et al., 2017); discriminação (BOFFO et al., 2013; UPADHYAY; SEHWAG; MISHRA, 2017); adulteração (NUNES, 2014; OZULKU et al., 2017); quantificação (CEBI et al., 2017; INDELICATO et al., 2017), entre outras aplicações.

2.5.1 RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS COM MÍNIMOS QUADRADOS ALTERNANTES (MCR-ALS)

A resolução de curva multivariada (MCR) foi introduzida pela primeira vez com a denominação de “Self Modeling Curve Resolution” (SMCR). Resolução de curvas

multivariada, são ferramentas que permitem a descrição, identificação de espécies e compreensão do sistema, de processos e reações químicas, onde as espécies não podem ser facilmente isoladas e onde espécies intermediárias desconhecidas podem estar presentes, podendo ser empregado também em modelagem e calibração (AHMADIA; TAULER; ABDOLLAHI, 2015).

O método de “Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes” (MCR–ALS) é um método bilinear que pressupõe que os espectros observados são combinações lineares dos espectros de componentes puros no sistema. A partir de restrições, os dados sofrem uma otimização iterativa através do algoritmo ALS, fornecendo assim espectros puros e perfis de concentração relativa específicos (GONÇALVES et al., 2018). O sinal instrumental (**D**) é separado no perfil espectral puro (**S^T**) e seu perfil de concentração relativa (**C**) (MARÇO et al., 2014):

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T \quad (1)$$

2.5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) é uma ferramenta que tem por finalidade a redução de dimensionalidade de um conjunto de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais (MORGANO, 2005).

Em termos gerais, o PCA usa uma transformação de espaço vetorial para reduzir a dimensionalidade de grandes conjuntos de dados, sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Utilizando projeções matemáticas, o conjunto de dados original, com muitas variáveis, pode ser interpretado em apenas algumas variáveis que são denominados componentes principais (PCs). Dessa maneira, as informações relevantes são realçadas e separadas tornando mais evidente a caracterização visual. Por isso, a avaliação do conjunto de dados de dimensões reduzidas permitirá detectar tendências, padrões e amostras anômalas (*outliers*) nos dados (RICHARDSON, 2009; FERREIRA, 2016).

A redução do número de variáveis através da ferramenta de PCA é denominada de compressão dos dados, onde os dados são agrupados a aqueles que fornecem informações semelhantes. O resultado dessa compressão de dados é a formação de um novo conjunto de variáveis denominado PCs. Uma propriedade importante das componentes principais é que elas são “não” correlacionadas e ortogonais entre si, ou

seja, a informação contida em uma delas não está presente na outra. Outro fato relevante está relacionado a quantidade de informações dos dados originais que cada uma dessas novas variáveis é capaz de descrever (FERREIRA, 2016).

A PCA decompõe os dados em duas matrizes, uma de *scores*, que expressa a relação entre as amostras, e outra de *loadings*, responsável por indicar a relação entre as variáveis (FERREIRA, 2016).

2.5.3 FUSÃO DE DADOS

Como uma estratégia de modelagem computacional, a fusão de dados combina dados de diferentes medidas, como análises físico-químicas e instrumentos analíticos. Na fusão, como um grande número de variáveis costuma ser gerado, o uso de métodos quimiométricos/multivariados é mandatório para potencializar a interpretação e modelagem do conjunto de dados sob análise (CASALE et al., 2012).

A fusão de baixo nível é conceitualmente simples, usa um único modelo e pode captar correlações entre variáveis de diferentes blocos (HUANG et al., 2014). Nos dados de fusão de baixo nível todas as fontes são concatenadas de acordo com os sinais (variáveis) medidos pelos diversos instrumentos. Isso é então usado para calcular um modelo único que fornece a classificação ou previsão final da matriz aumentada da fusão dos dados (CASALE et al., 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3 AMOSTRAS E CICLOS DE FRITURA

Óleo e gordura parcialmente hidrogenada de soja foram as matrizes lipídicas utilizadas neste estudo. As amostras foram obtidas sem adição de antioxidantes sintéticos para que a dosagem fosse controlada e conhecida. Os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT foram adicionados no óleo de soja e na gordura de soja de acordo com legislação disposta na RDC nº 23 de 2005, conforme demonstrado na Tab. 2.

Tabela 2 – Quantidade adicionada de TBHQ e BHT no óleo e gordura de soja.

MATÉRIA-PRIMA	TBHQ + 1% de ácido cítrico	BHT
Óleo de soja refinado	100 ppm	Não adicionado
Gordura de soja parcialmente hidrogenada	100 ppm	100 ppm

Fonte: Elaborado pela autora (2018). Adaptado de RDC Nº 23 de 2005.

A quantidades correspondente de TBHQ foi adicionada em aproximadamente 7 kg de óleo e gordura de soja parcialmente hidrogenada, com a ressalva de que a gordura recebeu também o antioxidante BHT. Os dados de adição de antioxidante respeitaram informações presentes nos rótulos dessa classe de produtos industrializados. Para a execução dos ciclos de fritura foram selecionados quatro tipos de alimentos: batata palito pré-processada, salgado de festa empanado, hambúrguer industrializado e *steak* de frango, adquiridos em mercado local. A padronização do tempo de fritura foi definida para cada alimento, demonstrada na Tab. 3.

Tabela 3 – Relação dos parâmetros adotados para o teste de fritura.

Tipo de alimento	Quantidade de alimento por ciclo de fritura	Tempo de imersão médio	Temperatura de fritura dos alimentos
Batata	500 g	5 minutos	170 a 180°C
Salgado empanado	400 g	4 minutos	170 a 180°C
Hambúrguer industrializado	90 g	4 minutos	170 a 180°C
<i>Steak</i> de frango	100 g	4 minutos	170 a 180°C

Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Para a batata palito um maior tempo de fritura, de 5 minutos, foi estabelecido, devido à alta quantidade de água presente.

Neste estudo foi utilizada a fritadeira da marca Metal Cubas, modelo FRCE, com estrutura de aço inox AISI 430 escovado, com duas cubas isoladas, sendo que cada uma recebeu inicialmente 4,5 kg de óleo ou de gordura e 6.290 kg de alimento. A sequência de fritura encontra-se descrita na Tab. 4, e a cada ciclo de fritura foi determinado um período de descanso da fritadeira de 3 minutos, nesse período permanecendo aquecido próximo a 180 °C.

O procedimento de fritura foi realizado até que se atingisse quinze ciclos de frituras consecutivos. A temperatura das fritadeiras foi acompanhada com a utilização de um termômetro de infravermelho com mira a laser da marca Minipa, modelo MT-3602¹, que possui uma emissividade fixa (ϵ) de 0,95.

Uma alíquota de aproximadamente 150 mL foi coletada antes do início dos ciclos de fritura e, após cada 5 ciclos de fritura até que se completasse 15 ciclos. As amostras foram refrigeradas para a realização das análises físico-químicas (índice de acidez, sabões, umidade, ponto de fumaça e índice de peróxido), cromatografia gasosa (CG) e espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

Tabela 4 – Sequência de fritura das fritadeiras.

Sequência de fritura	Produto	Quantidade de produto
1	Batata palito	500 g
2	Batata palito	500 g
3	Salgado empanado	400 g
4	Batata palito	500 g
5	Batata palito	500 g
6	Batata palito	500 g
7	Salgado empanado	400 g
8	Batata palito	500 g
9	Batata palito	500 g
10	Salgado empanado	400 g
11	Batata palito	500 g
12	Batata palito	500 g
13	Hambúrguer industrializado	90 g
14	Salgado empanado	400 g
15	Steak de frango	100 g

Fonte: Elaborado pela autora (2018).

¹ *Link* para os dados do termômetro de infravermelho da marca Minipa. Disponível em <www.minipa.com.br/temperatura-e-ambiente/termometros-infravermelho/99-mt-360> Acesso em: 2 abr. 2018.

3.4 COMPOSTOS POLARES

A medição dos compostos polares total compreende ao resultado de degradação de diversos produtos de reações de oxidação, como aldeídos, cetonas e demais compostos resultantes da quebra dos ácidos graxos. Dessa maneira, quanto maior é a quantidade em porcentagem (%) de compostos polares maior é a degradação dos óleos ou gorduras submetidos à fritura. A formação destes compostos altera o sabor e consistência do alimento, alterando, portanto, a sua qualidade, podendo o alimento constituir um perigo para a saúde do consumidor (TAVARES et. al., 2007).

Para a realização do monitoramento do comportamento das amostras de óleo e gordura foram mensurados os percentuais de compostos polares entre cada ciclo de fritura através do equipamento TESTO 270². O medidor de compostos polares realiza a aferição devido a um sensor capacitivo presente na extremidade do equipamento, esse sensor permite uma detecção rápida da quantidade de compostos polares formados no meio de fritura de maneira instantânea. A faixa de detecção fica entre 40 a 200 °C de temperatura e a exatidão de leitura de porcentagem de compostos polares é de ± 2 %. Após cada ciclo de fritura, respeitou-se o tempo de 3 minutos de descanso o óleo, nesse período o óleo permanecia aquecido esperando o próximo ciclo de fritura.

3.5 ÍNDICE DE ACIDEZ

A determinação de ácidos graxos livres presentes em uma amostra foi feita através do método Ca 5a-40 determinados pela AOCS, onde o valor dos ácidos graxos livres (ou índice de acidez) é expresso em mg KOH/g, ou seja, é definido por o número de miligramas de KOH necessárias para neutralizar uma grama de amostra de óleo a partir de uma titulação. Para o valor de porcentagem de ácido graxo oleico, basta multiplicar o valor obtido por 1,99 (AOCS, 2012).

² *Link* para os dados técnicos do equipamento TESTO 270. Disponível em <<https://www.testo.com/pt-BR/testo-270/p/0563-2750>> Acesso em: 1 abr. 2018

3.6 DETERMINAÇÃO DE SABÕES

A determinação de sabões em óleos e gorduras é conhecida também como determinação da porção alcalina pelo método Cd 3e-02, onde acontece a definição da alcalinidade (proporção de álcali) em uma gordura ou óleo por titulação com ácido clorídrico. A análise de sabões é expressa por parte por milhão (ppm) (AOCS, 2009b).

3.7 UMIDADE

A determinação de umidade foi realizada a partir da metodologia Ca 2c-25, onde se avalia a umidade e demais materiais voláteis sobre condições controladas de teste, geralmente avalia-se a perda de massa em relação a uma quantidade conhecida de amostra teste. O valor de umidade é dado por porcentagem (%) (AOCS, 2009c).

3.8 PONTO DE FUMAÇA

O ponto de fumaça é descrito pela AOCS na metodologia Cc 9a-48, onde se avalia a temperatura em que o óleo libera fumaça, apresenta faísca de ignição ou chama. Esse teste só é aplicado a óleos que possuem essa característica acima de 150 °C. O resultado é expresso em graus Celsius (AOCS, 2009a).

3.9 ÍNDICE DE PERÓXIDOS

O método de determinação de peróxidos em óleos e gorduras abrange todas as substâncias consideradas oxidantes, em termos de resíduos de peróxido por 1000 gramas de amostra de teste, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. As substâncias que tem esse comportamento geralmente são consideradas como peróxidos ou outros produtos similares de oxidação de gordura, o método de referência é o Cd 8b-90, o resultado é apresentado em mEq/kg (AOCS, 2011).

3.10 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) Varian 3900 usando: coluna de sílica capilar fundida Agilent CP-7420 com comprimentos de 0,25 μm x 100 m x 0,25 mm, utilizando hélio como gás de arraste (taxa de fluxo: 1,0 mL/min) e hidrogênio com gás para combustão, com detector de ionização de chama (DIC). Parâmetros cromatográficos descritos a seguir: temperatura do injetor 250°C, temperatura do detector 250°C; programação da temperatura da coluna 160°C mantido por 5 min, com elevação para 180°C, com duração de 7 min, rampa de aquecimento de 180°C para 250°C, durante 15 min e temperatura final do forno de 250°C mantido por 8 min.

Para análise e injeção, os ésteres metílicos foram preparados pesando-se aproximadamente 50 mg de amostra em um tubo de ensaio com tampa rosqueável. Adicionou-se 4 mL de solução de saponificação de NaOH a 0,5 mol.L⁻¹. O tubo de ensaio foi colocado em banho maria por 5 minutos e depois resfriado até temperatura ambiente. Depois, aproximadamente 5 mL de solução de esterificação são adicionadas, a amostra seguiu ao banho maria e permaneceu em aquecimento por 5 minutos, após esse tempo foi resfriada até temperatura ambiente. Adicionou-se 4 mL de solução salina e o tubo foi centrifugado para homogeneização da solução. Acrescentou-se 5 mL de éter de petróleo padrão analítico (PA) e centrifugou-se novamente por 30 segundos. O tubo de ensaio precisou ficar em repouso em banho de 0°C até a separação de fases. Depois da separação de fases, a fase superior, tida como orgânica, que contém os ésteres metílicos, foi cuidadosamente coletada e transferida para um frasco *vials* de 2 mL.

3.11 ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros UV-Vis foram obtidos com um espectrofotômetro UV-Vis portátil da marca *Ocean Optics*, utilizando o software de integração *SpectraSuite*. Os espectros foram coletados com o auxílio de uma cubeta de quartzo de 1 mm, sem qualquer preparo prévio, na faixa de 200 – 800 nm, para o branco, tido como referência, foi utilizado água destilada. As amostras não passaram por nenhum tipo de preparo prévio. O primeiro espectro foi coletado para cada tipo de óleo e para cada tipo de gordura antes do início dos ciclos de fritura. Após cada 5 ciclos de fritura

amostras foram coletadas até completarem 15 ciclos de fritura no óleo de soja e na gordura de gordura de soja. Para a amostra de gordura de soja, antes da obtenção dos espectros, devido ao ponto de fusão superior a temperatura ambiente, as alíquotas analisadas foram aquecidas em banho maria a 50°C durante 2 minutos. Quando ficaram líquidas foram vertidas na cubeta para análise de UV–Vis.

3.12 INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Os espectros NIR foram obtidos a partir de um espectrofotômetro portátil da JDSU, empregando uma cubeta de vidro, na faixa entre 950 – 1650 nm. As amostras não passaram por nenhum tipo de preparo prévio. Um espectro foi coletado para cada tipo de óleo ou gordura, antes do início dos ciclos de fritura e, a cada 5 ciclos até completar 15 ciclos de frituras. Para a amostra de gordura, antes da aquisição dos espectros, devido ao ponto de fusão, as alíquotas analisadas foram aquecidas em banho maria a 50°C durante 2 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3 AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS E MCR-ALS

Os espectros UV-Vis do óleo de soja e a gordura de soja passaram pelo mesmo tipo de pré-processamento antes da execução do MCR-ALS. O algoritmo *savgol* (janela de 5 pontos e o polinômio de primeira ordem) foi utilizado para a suavização dos dados, auxiliando na obtenção de uma boa razão sinal/ruído (SAVITZKY; GOLAY, 1964). A correção da linha de base foi feita com o algoritmo disponível no PLS-Toolbox.

A espectroscopia UV-Vis apresenta alta sensibilidade, simplicidade operacional e baixo custo, mas sua baixa seletividade tem feito com que vários pesquisadores busquem processos matemáticos para resolver os constantes problemas de interferência espectral (SANTOS; NAGATA, 2005). Logo, ferramentas quimiométricas como o MCR-ALS podem auxiliar e melhorar a interpretabilidade dos dados. Além disso, apesar de pouco seletiva, a espectroscopia UV-Vis pode trazer informações estruturais referentes à constituição química das amostras (ZHANG et al., 2011).

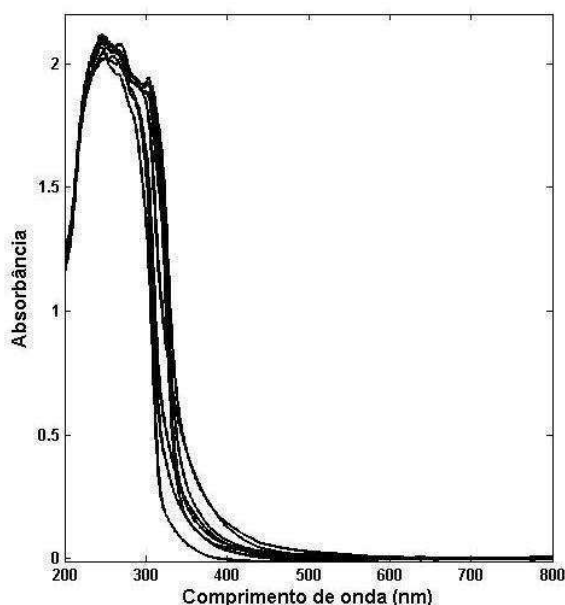
Os espectros UV-Vis do óleo e gordura de soja que foram submetidos a ciclos de fritura foram organizados no formato de uma matriz aumentada e podem ser visualizados na Fig.7. A partir do conjunto de dados espectrais referente às matrizes aumentadas, o pseudo posto, um *rank* matemático na ausência de ruído experimental, foi igual a dois, estando de acordo com estudos anteriores sobre a degradação de óleos vegetais (GONÇALVES et al. 2015; GONÇALVES et al. 2018). Além disso, levou-se em consideração a porcentagem da variação explicada através da análise de componentes principais (PCA) (MARÇO et al., 2011). Os dados espectrais foram centrados na média e os dois primeiros componentes principais (PCs) apresentaram uma porcentagem de variância explicada consideravelmente maior que os demais (GONÇALVES et al., 2014), obtendo-se mais de 99.01% da variância explicada para os espectros de óleo de soja e de gordura de soja. Ainda, devido ao alto grau de sobreposição de banda e a falta de sensibilidade da técnica UV-Vis, resultados adequados podem não serem alcançado quando se aplica o MCR-ALS com um *rank*

maior que dois, e as principais razões para tal estão relacionadas a estimativa inicial que resulta em uma resolução insuficiente (VALDERRAMA et al. 2016).

O MCR-ALS foi aplicado para recuperar os perfis de espectros puros e concentrações para dois componentes diferentes nas amostras de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de frituras. As restrições aplicadas durante a otimização ALS foram a não-negatividade para os perfis de espectros e concentração e o fechamento (*closure*) para o perfil de concentração. As estimativas iniciais para \mathbf{S}^T foram obtidas pelo algoritmo PURE (GONÇALVES et al., 2014).

Os espectros UV-Vis referentes ao óleo de soja e a gordura de soja podem ser observados conforme Fig. 5.

Figura 5 – Espectros UV-Vis da matriz aumentada de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de fritura.



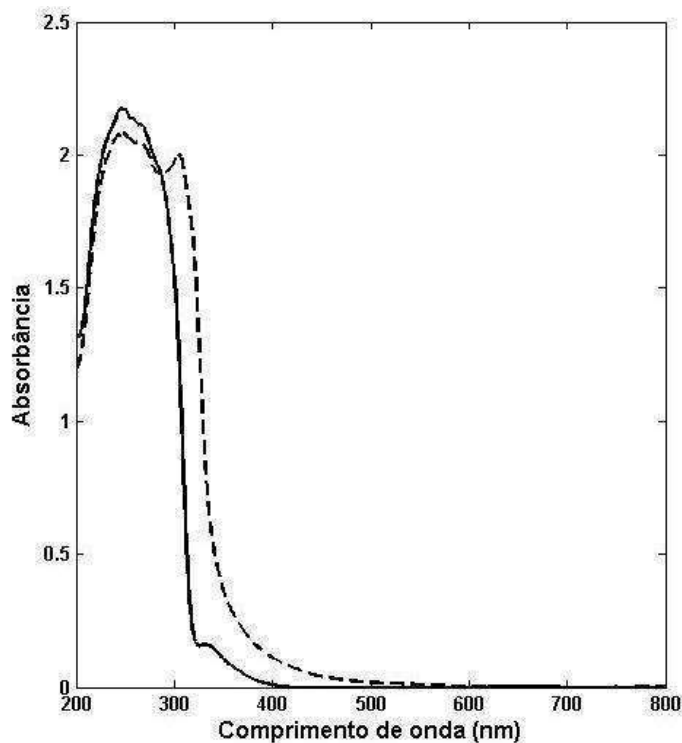
Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Os espectros recuperados (Fig. 6) mostram um perfil espectral com absorção entre 200 e 350 nm que pode ser atribuído aos antioxidantes naturais (tocoferóis e tocotrienóis) presentes nos óleos e gorduras vegetais. O tocoferol apresenta uma banda de absorção máxima no comprimento de onda de 325 nm, sendo a absorção inicial de α -tocoferol em 292 nm (GONÇALVES; MARÇO; VALDERRAMA, 2015; DIMENSTEIN et al., 2010). Os tocotrienóis absorvem no comprimento de onda entre 290 a 300 nm (EUROPEAN STANDARD, 2000).

Na região entre 200 e 350 nm também ocorre absorção dos antioxidantes que são adicionados ao óleo de soja comercial TBHQ e à gordura de soja comercial TBHQ

e BHT (OOI et al. 2013). A absorvância do TBHQ foi estuda por OOI et al. (2013) e dois picos foram reconhecidos como relacionados ao TBHQ nos comprimentos de onda de 252 e 290 nm. A faixa de absorção do BHT fica entre 278 a 290 (NEIVA, 2015). Considerando que a presença de íons metálicos como o cobre e o ferro catalisam a oxidação lipídica, agentes quelantes como o ácido cítrico são adicionados objetivando a complexação desses íons que possam estar presentes. Além disso, o ácido cítrico e TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais (RAMALHO; NEUZA, 2006) e de acordo com Seraghni et al. (2012), a banda de absorção do ácido cítrico fica entre 200 e 230 nm.

Figura 6 – Espectros recuperados da matriz aumentada de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de fritura.



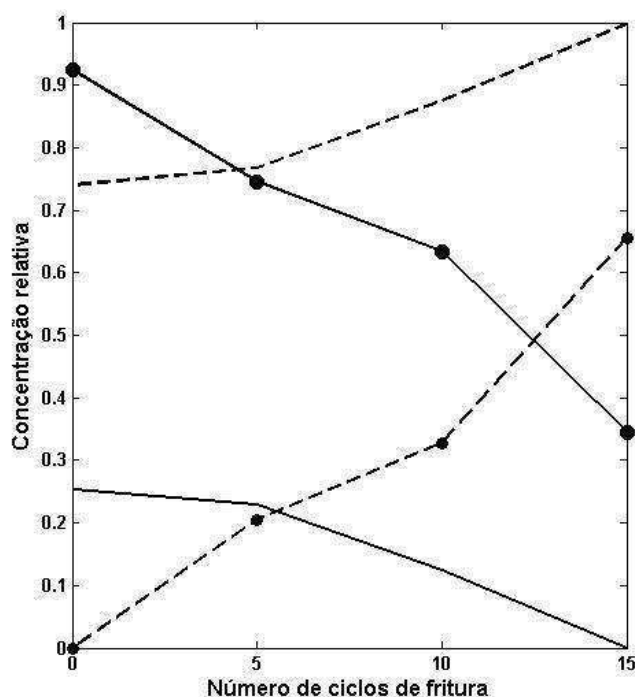
Fonte: Elaborado pela autora (2018). Legenda: - - - - produtos de oxidação; ——— antioxidantes.

Na Fig. 6 observa-se também um perfil espectral recuperado que pode ser atribuído aos produtos de oxidação. Produtos de oxidação primários e secundários exibem absorção entre 220–234 nm, e em 265 nm, respectivamente (VIEIRA; D'ARCE, 1998). Em pesquisas anteriores utilizando-se a espectroscopia UV-Vis e o método MCR-ALS com óleos comestíveis, os produtos de oxidação apresentaram absorvância entre 390–550 nm (GONÇALVES et al., 2014; GONÇALVES et al., 2015). A absorção em comprimentos de onda entre 232 e 270 nm está diretamente

relacionada à formação de dienos e trienos conjugado em óleos e gorduras (KRITSAKIS et al., 2002; WAN, 2000). Os produtos secundários de oxidação, em particular as cetonas ou as cetonas insaturadas, apresentam um máximo de absorção a 270 nm (FERRARI; SOUZA, 2009).

O perfil de concentração relativa, Fig. 7, muda e evolui de acordo com os ciclos de frituras, mas para ambos os casos, a concentração dos antioxidantes diminui enquanto a concentração dos produtos de oxidação aumenta. Verifica-se que, inicialmente, a concentração dos antioxidantes no óleo de soja é menor do que na gordura de soja, fato esse que pode ser justificado devido à presença do antioxidante BHT na gordura.

Figura 7 – Concentração relativa dos constituintes antioxidantes e dos produtos oxidação.



Fonte: Elaborado pela autora (2018). Legenda: (—) antioxidantes no óleo de soja; (—●—) antioxidantes na gordura de soja. (- - -) produto de oxidação no óleo de soja; (- - - ● - - -) produto de oxidação na gordura de soja.

Ainda na Fig. 9, verifica-se que no óleo de soja desde o início do estudo já havia presença de produtos de oxidação. As amostras foram adquiridas e utilizadas no dia exato de sua respectiva produção.

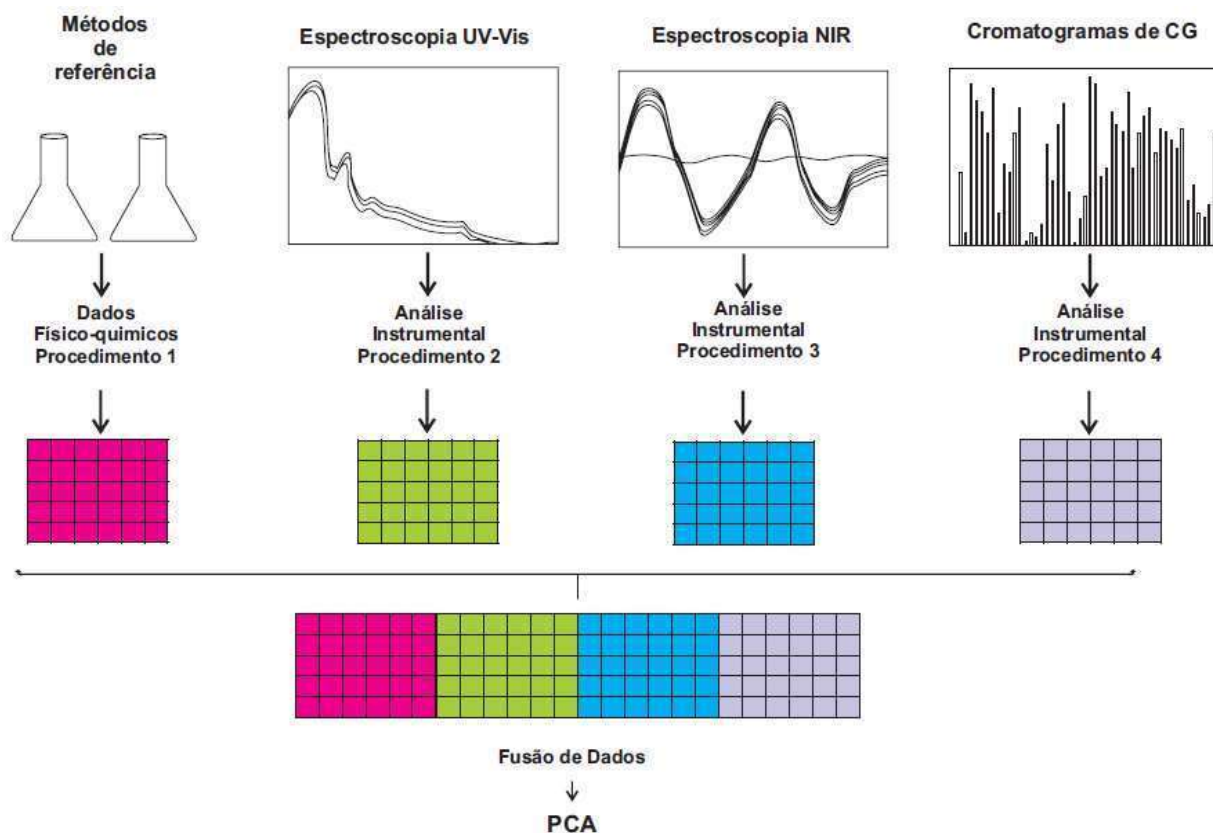
De acordo com os resultados alcançados, sugere-se que a gordura de soja parcialmente hidrogenada apresenta maior resistência quando submetida a ciclos de

fritura. Isso ocorre devido à sua maior quantidade adicionada de antioxidantes. Entretanto, a gordura de soja parcialmente hidrogenada apresenta altas concentrações de ácidos graxos *trans*, conforme resultados apresentados por CG.

4.4 AVALIAÇÃO DE ÓLEO E GORDURA VEGETAL DE SOJA SUBMETIDOS A CICLOS DE FRITURA ATRAVÉS DE FUSÃO DE DADOS E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Neste estudo, foi construída uma hipermatriz (8 amostras e 719 variáveis) de dados de quatro blocos fundidos (UV-Vis+NIR+físico-químico+CG, respectivamente), usando a estratégia de fusão de dados de baixo nível, Fig. 8. Cada bloco de dados foi previamente pré-processado antes de suas junções na hipermatriz. Os resultados físico-químicos foram autoescalados; os espectros UV-Vis foram suavizados e tiveram a linha de base corrigida; a primeira derivada foi aplicada aos espectros NIR para correção da linha de base. Após esses pré-processamentos, cada matriz de dados foi normalizada independentemente. Uma nova normalização foi aplicada após a fusão dos dados na hipermatriz.

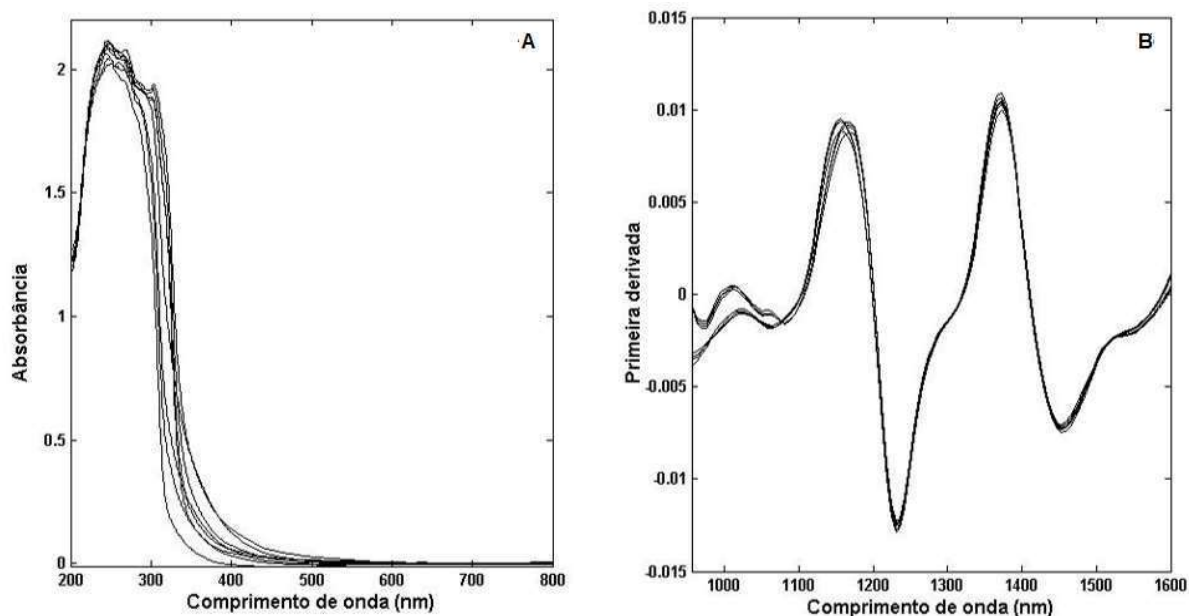
Figura 8 – Esquema da fusão de dados físico-químicos junto a métodos instrumentais.



Fonte: Elaborado pela autora (2018). Adaptado de Gonçalves (2018).

Os espectros UV-Vis e NIR são apresentados na Fig. 9. Os resultados para análises físico-químicas do óleo e gordura de soja nos diferentes ciclos de fritura são mostrados na Tab. 5, enquanto na Tab. 6 encontram-se os resultados obtidos a partir do CG.

Figura 9 – Espectros de UV–Vis e NIR para óleos e gorduras submetidos a ciclos de fritura.



Fonte: Elaborado pela autora. Legenda:(A) UV–Vis. (B) NIR.

Os dados físico–químicos de índice de acidez, sabões, umidade, ponto de fumaça, peróxidos e compostos polares, podem ser visualizados de acordo com a Tab. 5.

Tabela 5 – Dados físico–químicos do óleo de soja e da gordura.

Ciclos de fritura	Índice de Acidez (mg–KOH/g)	Sabões (ppm)	Umidade (%)	Ponto de fumaça (°C)	Peróxidos (mEq/kg)	Compostos polares (%)
0 óleo	0,0790	0,00	0,043	249	0,77	0,0
5 óleo	0,1652	18,95	0,000	253	2,57	9,5
10 óleo	0,2000	54,04	0,073	240	3,38	13,0
15 óleo	0,2900	77,53	0,039	244	2,84	15,5
0 gordura	0,1030	0,00	0,030	249	2,76	0,0
5 gordura	0,2038	27,32	0,010	257	2,27	4,0
10 gordura	0,2830	119,78	0,030	248	3,19	6,0
15 gordura	0,4031	81,66	0,056	240	3,52	5,5

Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Os resultados de cromatografia gasosa para as amostras degradadas de óleo de soja e de gordura parcialmente hidrogenada de soja estão apresentados conforme Tab. 6.

Tabela 6 – Dados de cromatografia gasosa do óleo de soja e da gordura.

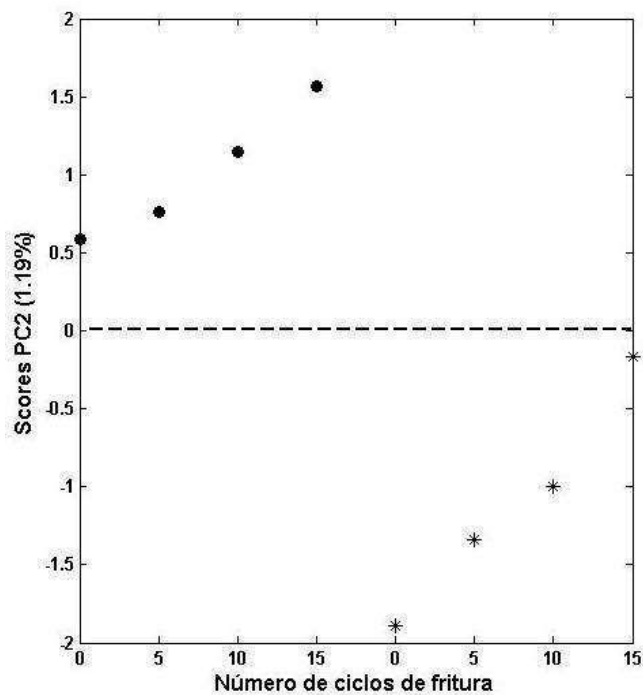
Ciclo de fritura	AGS	AGI	AGT	AGM	AGP	Ômega 3	Ômega 6
	Quantidade [% Área]						
0 óleo	16,22	83,78	3,35	27,47	56,31	4,79	49,29
5 óleo	16,71	83,30	3,05	28,02	55,28	4,53	48,79
10 óleo	16,48	83,52	3,31	28,47	55,05	4,56	48,49
15 óleo	18,88	81,12	3,54	28,71	52,41	4,13	46,23
0 gordura	18,13	81,87	25,41	71,23	10,64	0,51	7,64
5 gordura	18,28	81,72	24,15	70,75	10,97	0,11	7,90
10 gordura	19,75	80,24	23,37	68,60	11,64	0,11	8,92
15 gordura	19,97	80,03	22,83	68,86	11,17	0,14	8,27

Fonte: Elaborado pela autora (2018). Legenda: AGS = Ácido Graxo Saturado; AGI = Ácido Graxo Insaturado; AGT = Ácido Graxo *Trans*; AGM = Ácido Graxo Monoinsaturado; AGP = Ácido Graxo Poli-insaturado.

A PCA foi implementada à hipermatriz permitindo a transformação de todos os dados em dois gráficos informativos os *scores* e os *loadings*. A partir desta estratégia de fusão de dados e PCA é possível ainda avaliar qual bloco tem maior influência na dispersão apresentada no gráfico de *scores* e correlacionar as variáveis relativas às diferentes modalidades de análise.

Com apenas dois componentes principais mais de 99% da variância na hipermatriz foi capturada (98,39% em PC1 e 1,19% em PC2). Embora, a PC1 tenha apresentado uma maior variância, foi PC2 que trouxe informações relevantes para explicar o comportamento do óleo e gordura de soja nos diferentes ciclos de fritura. Este resultado não é incomum e já foi reportado antes na discriminação de cafés geneticamente modificados (MOREIRA; SCARMINIO, 2013) e na avaliação da oxidação lipídica de cookies (ALMEIDA et al., 2018).

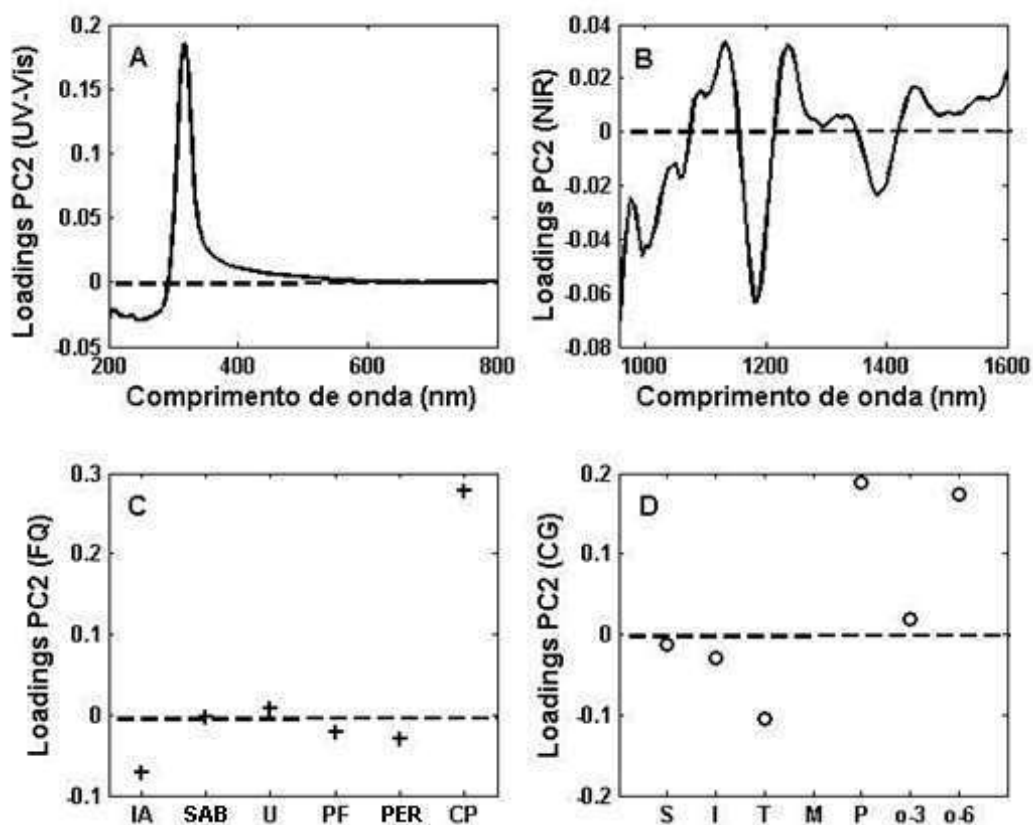
A Fig.10 apresenta os *scores* obtidos para a PC2. O comportamento do óleo e da gordura de soja submetidos a ciclos de fritura é semelhante. As frações relativas ao óleo encontram-se na parte positiva da PC2 enquanto que as frações relativas à gordura de soja estão localizadas na parte negativa desta PC.

Figura 10 – Scores da PC2.

Fonte: Elaborado pela autora (2018). Legenda:(●) óleo de soja. (*) gordura de soja.

Os *loadings* da PCA na segunda componente principal (Fig. 11), fornecem as informações a respeito de quais variáveis, em cada técnica, são importantes para o padrão apresentado nos *scores*.

Figura 11 – Loadings da PC2.



Fonte: Elaborado pela autora (2018). Legenda: (A) UV–Vis; (B) NIR; (C) análises físico–químicas, onde: IA = índice de acidez; SAB = sabões; U = umidade; PF = ponto de fumaça; PER = peróxidos; CP = compostos polares. (D) resultados de CG, onde S = ácidos graxos saturados; I = ácidos graxos insaturados; T = ácidos graxos *trans*; M = ácidos graxos monoinsaturados; P = ácidos graxos poliinsaturados; o–3 = ômega 3; o–6 = ômega 6.

Para a gordura de soja nos diferentes ciclos de fritura, onde os dados são localizados na parte negativa de PC2, observa-se que as variáveis responsáveis pela discriminação incluem as absorções nas regiões do UV–Vis entre 200 – 300 nm e, na região NIR entre 950 – 1100 nm, 1150 – 1250 nm, e 1380 – 1420 nm. Estas absorções estão correlacionadas com os parâmetros físico–químicos, aos resultados de CG, ao ponto de fumaça, índice de acidez e de peróxidos e, ácidos graxos *trans*, respectivamente. De fato, a gordura de soja submetida a ciclos de fritura apresenta maiores resultados para esses parâmetros físico–químicos e para a concentração de ácidos graxos *trans*.

No óleo de soja em diferentes ciclos de fritura, onde os dados são localizados na parte positiva de PC2, observa-se que as variáveis responsáveis pela discriminação incluem as absorções nas regiões do UV–Vis entre 300 – 500 nm e, na região NIR entre 1100 – 1150 nm, 1200 – 1350 nm, e 1410 – 1600 nm. Estas absorções estão correlacionadas com os compostos polares e, com a concentração

dos ácidos graxos poli-insaturados, ômega-3 e 6, que são superiores no óleo de soja.

Os resultados alcançados mostram que o comportamento dos óleos e gorduras de soja submetidos a ciclos de frituras podem ser explicados por regiões espectrais associadas a parâmetros físico-químicos e ácidos graxos específicos em cada caso. O óleo de soja submetido a ciclo de fritura demonstra ser mais susceptível a degradação. Entretanto, vale ressaltar que continham menor quantidade adicionada de antioxidante sintético.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espectroscopia UV–Vis em conjunto com a ferramenta quimiométrica MCR–ALS demonstrou–se uma alternativa viável para o monitoramento da degradação de óleos e gorduras comestíveis submetidos a ciclos de fritura.

O emprego da ferramenta MCR–ALS aos espectros UV–Vis, junto a estratégia de matrizes aumentadas com composição do óleo e gordura submetidos aos ciclos de fritura proporcionou a visualização da degradação dos antioxidantes e da formação dos produtos de oxidação, oriundos do processo de aquecimento, presença de oxigênio e reações de hidrólise com os alimentos, através da recuperação dos espectros para esses constituintes, bem como seus respectivos perfis de concentração.

Os resultados sugerem que a gordura de soja parcialmente hidrogenada apresenta menor quantidade de produtos de oxidação e é mais resistente à degradação térmica, porém, possui em sua constituição uma quantidade muito maior de ácidos graxos *trans* considerados não saudáveis ao organismo.

Ainda, o efeito dos ciclos de fritura sobre o óleo e a gordura de soja foram investigados por três técnicas analíticas diferentes, sendo elas de técnicas espectroscópicas de UV–Vis e NIR, técnica cromatográfica de CG e através dos parâmetros físico–químicos de índices de acidez, peróxido, sabões, umidade, ponto de fumaça e compostos polares.

A ferramenta de PCA, aplicada à fusão de dados de baixo nível, forneceu gráficos informativos que realçaram a relação entre as amostras no gráfico de *scores*, e um entendimento sobre as variáveis responsáveis pela similaridade observada através do gráfico dos *loadings*. Os resultados alcançados mostraram a gordura de soja nos diferentes ciclos de fritura é caracterizada por absorções na região do UV–Vis entre 200 – 300 nm e, na região NIR entre 950 – 1100 nm, 1150 – 1250 nm, e 1380 – 1420 nm. Estas absorções estão correlacionadas com os parâmetros físico–químicos como ponto de fumaça, índice de acidez e de peróxidos, e os resultados de CG relativos aos ácidos graxos *trans*. O óleo de soja, em diferentes ciclos de fritura, são caracterizados pelas absorções nas regiões do UV–Vis entre 300 – 500 nm e, na região NIR entre 1100 – 1150 nm, 1200 – 1350 nm, e 1410 – 1600 nm. Estas absorções estão correlacionadas com os compostos polares, e com a concentração

dos ácidos graxos poli-insaturados, ômega-3 e 6, que são superiores no óleo de soja.

REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Pesquisa de Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais – 2017**, 2018. – Disponível 2017 <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>>> Acesso em: 4 jan. 2018.

AHMADIA, G.; TAULER, R.; ABDOLLAHI, H. Multivariate calibration of first-order data with the correlation constrained MCR-ALS method. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v. 142, p. 143–150, 2015. Disponível em <<https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-618da821-ded2-31e0-8c91-4dd31f770d6e>> Acesso em: 25 abr. 2018.

ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. **Rancidity in Foods**. 2ª edição. London: Applied Science, 1997.

ALMEIDA, M. M. C. et al. Textural, color, hygroscopic, lipid oxidation and sensory properties of cookies containing free and microencapsulated chia oil. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, p. 926–939, 2018. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11947-018-2057-x>> Acesso em: 1 abr. 2018.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Free Fatty Acids Method Ca 5a–40**. Official Methods and Recommended Practices, 6ª edição, Washington, DC, 2012. Disponível em <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111480>> Acesso em: 24 set. 2017.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. About AOCS. **American Oil Chemist's Society Website**, 2017. Disponível em <<https://www.aocs.org/info/about-aocs-x2029>> Acesso em: 24 set. 2017.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Determination of Alkalinity in Fats and Oils Method Cd 3e–02**. Official Methods and Recommended Practices, 6ª edição, Washington, DC, 2009b. Disponível em <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=114616>> Acesso em: 24 set. 2017.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Moisture and Volatile Matter Air Oven Method Ca 2c–25**. Official Methods and Recommended Practices, 6ª edição, Washington, DC, 2009c. Disponível em <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111474>> Acesso em: 24 set. 2017.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Peroxide Value Acetic Acid–Isooctane Method Cd 8b–90**. Official Methods and Recommended Practices, 6ª edição, Washington, DC, 2011. Disponível em <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111547>> Acesso em: 24 set. 2017.

AMERICAN OIL CHEMISTS'S SOCIETY. **Smoke, Flash and Fire Points Cleveland Open Cup Method Cc 9a–48**. Official Methods and Recommended Practices, 6^a edição, Washington, DC, 2009a. Disponível em <<https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111517>> Acesso em: 24 set. 2017.

ARSLAN, F. N. et al. A Chemometric approach to assess the frying stability of cottonseed oil blends during deep frying Process: Fatty acid composition and tocopherol analyses. **International Journal of Food Properties**, v. 18, p. 2776–2790, 2015. Disponível em <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10942912.2014.959131>> Acesso em: 20 fev. 2018.

BASRI, K. N. et al. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 173, p. 355–342, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142516305455?via%3Dihub>> Acesso em: 22 abr. 2018.

BÁZÁR, G.; SZABÓ, A.; ROMVÁRI, R. NIR based quality control of frying fat samples by means of Polar Qualification System. **Food Control**. v. 21, p. 992–997, 2010. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713509003430>> Acesso em: 19 dez. 2017.

BELKOBA, B. et al. Impact of vacuum frying on quality of potato crispy and frying oil. **Food Chemistry**. v. 241, p. 51–59, 2018. Disponível em <[https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308-8146\(17\)31393-6](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308-8146(17)31393-6)> Acesso em: 21 abr. 2018.

BOFFO, E. et al. Influência do tempo de fritura sobre a estabilidade de azeite de dendê bruto (*Elaeis guineensis*) por RMN e a Quimiometria. **Anais do Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos**, v. 1, 2013. Disponível em <<https://proceedings.galoa.com.br/slaca/slaca-2013/trabalhos/influencia-do-tempo-de-fritura-sobre-a-estabilidade-de-azeite-de-dende-bruto-elaeis-guineensis-por?lang=pt-br>> Acesso em: 17 de dez. 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006**. Diário Oficial da União. Brasília, Seção 1, 26 de dezembro de 2006. Disponível em <http://www.normasbrasil.com.br/norma/instrucao-normativa-49-2006_76051.html> Acesso em: 15 set. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Resolução RDC nº 23, de 15 de fevereiro de 2005**. Diário Oficial da União. Brasília, p.1, 15 de fevereiro de 2005. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388729/Microsoft%2BWord%2B-%2BResolu%25C3%25A7%25C3%25A3o%2BRDC%2Bn%25C2%25BA%2B23%2Bde%2B15%2Bde%2Bfevereiro%2Bde%2B2005.pdf/f656ac16-30b8-456a-8f93-27f3394f4762>> Acesso em 15 set. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Diário Oficial da União. Brasília, p.1, 23 de setembro de 2005. Disponível em <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html> Acesso em 15 set. 2017.

CAMILO, V. M. A. et al. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura em bares, restaurantes e lanchonetes. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, p. 91–98, 2010. Disponível em <<http://periodicos.ses.sp.bvs.br/pdf/rial/v69n1/v69n1a13.pdf>> Acesso em: 1 de abr. de 2018.

CAMPBELL–PLATT, G. **Ciência e tecnologia de alimentos**. Editora Manole. Barueri, SP, 2015.

CASAL, S. et al. Olive oil stability under deep–frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**. v. 48, p. 2972–2979, 2010. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691510004941?via%3Dihub>> Acesso em: 7 out. 2017.

CASALE, M. et al. Characterisation of PDO olive oil Chianti Classico by non–selective (UV–visible, NIR and MIR spectroscopy) and selective (fatty acid composition) analytical techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 712, p. 56–63, 2012. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267011014966?via%3Dihub>> Acesso em 17 set. 2018.

CASALE, M. et al. The potential of coupling information using three analytical techniques for identifying the geographical origin of Liguria extra virgin olive oil. **Food Chemistry**. v. 118, p. 163–170, 2010. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814609005433>> Acesso em: 14 dez. 2017.

CASCANT, M. M. et al. Determination of fatty acids and lipid classes in salmon oil by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**. v. 239, p. 865–871, 2018. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617311408>> Acesso em 18 abr. 2018.

CAYUELA–SÁNCHEZ, J. A.; PALAREA–ALBALADEJO, J. Olive oil nutritional labeling by using Vis/NIR spectroscopy and compositional statistical methods. **Innovative Food Science; Emerging Technologies**. 2018. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856417314340>> Acesso em: 9 mar. 2018.

CEBI, N. et al. Prediction of peroxide value in omega–3 rich microalgae oil by ATR–FTIR spectroscopy combined with chemometrics. **Food Chemistry**. v. 225, p. 188–196, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617300134?via%3Dihub>> Acesso em 16 dez. 2017.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Alimentos e Nutrição**, v.17, p.25–34, Araraquara, SP, 2006. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/49599709_Alteracoes_oxidativas_em_oleos_de_algodao_girassol_e_palma_utilizados_em_frituras_de_mandioca_palito_congelada> Acesso em: 8 dez. 2017.

DANMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª Edição. Porto Alegre: Artmed, 2010.
DANTAS, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. **Fuel**, v. 90, p. 773–778, 2011. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110004850>> Acesso em: 5 fev. 2018.

DIJKSTRA, A. J. Kinetics and mechanism of the hydrogenation process – The state of the art. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, p. 985–998, 2012. Disponível em <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejlt.201100405>> Acesso em: 21 dez. 2017.

DOBARGANES, C.; MÁRQUEZ–RUIZ, G.; JOAQUÍN, J. Interactions between fat and food during deep–frying. **European Journal of Lipids Science and Technology**. v. 102, p. 521–528, 2000. Disponível em <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1438-9312%28200009%29102%3A8%2F9%3C521%3A%3AAID-EJLT521%3E3.0.CO%3B2-A>> Acesso em: 29 abr. 2018.

EUROPEAN STANDARD. Foodstuffs – determination of vitamin E by high performance liquid chromatography – measurement of alpha–, beta–, gamma–, and delta–tocopherols. **European Committee for Standardization**, EN 12822, Brussels, Belgium, 2000. Disponível em <<http://www.worldcat.org/title/foodstuffs-determination-of-vitamin-e-by-high-performance-liquid-chromatography-measurement-of-alpha-beta-gamma-and-delta-tocopherols-produits-alimentaires-dosage-de-la-vitamine-e-par-chromatographie-liquide-haute-performance-dosage-des-alpha-beta-gamma-et-delta-tocopherols-lebensmittelbestimmung-von-vitamin-e-mit-hochleistungs-flussigchromatographie-bestimmung-von-alpha-beta-gamma-und-delta-tocopherol/oclc/69187981>> Acesso em: 11 dez. 2018.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. V..32, p. 106–111, 2009. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100020> Acesso em: 11 mar. 2018.

FERREIRA, M, M. C. **Quimiometria – Conceitos, métodos, aplicações**. Campinas – SP. Editora Unicamp, 2016.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI–FILHO, J.; 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. **Revista de nutrição**. v. 26, Campinas, SP,

2013. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-52732013000300010&lng=en&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em: 5 abr. 2018.

FRITSCH, C. W. Measurements of frying fat deterioration: A Brief Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, p. 272–274, 1981. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02582355>> Acesso em: 14 mar. 2018.

GONÇALVES R. P.; MARÇO P. H.; VALDERRAMA P. Thermal degradation of tocopherol and oxidation products in different olive oil classes using UV–Vis spectroscopy and MCR–ALS. **Química Nova**, v. 38, p. 864–867, 2015. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000600864> Acesso em: 10 out. 2017.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Thermal edible oil evaluation by UV–Vis spectroscopy and chemometrics. **Food Chemistry**, v. 163, p. 83–86, 2014. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614006827?via%3Dihub>> Acesso em: 15 set. 2017.

GONÇALVES, T. R. et al. Monitoring the Oxidative Stability of Monovarietal Extra Virgin Olive Oils by UV–Vis Spectroscopy and MCR–ALS. **Food Analytical Methods**, p. 1–8, 2018. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12161-018-1149-6>> Acesso em: 29 mar. 2018.

GONÇALVES, T. R. **Monitoramento quimiométrico da qualidade e estabilidade oxidativa de azeites de oliva extra virgens monovarietais brasileiros**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, 2018.

GUSTONE, F. D. **Oils and Fats in the Food Industry: Food Industry Briefing Series**. Blackwell Publishing Ltd. 2008.

HAMMOUDA, I. B. et al. Comparison and characterization of volatile compounds as markers of oils stability during frying by HS–SPME–GC/MS and Chemometric analysis. **Journal of Chromatography B**, v. 1068–1069, p. 322–334, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023217316690?via%3Dihub>> Acesso em 18 fev. 2018.

HUANG, L. et al. Nondestructive measurement of total volatile basic nitrogen (TVB–N) in pork meat by integrating near infrared spectroscopy, computer vision and electronic nose techniques. **Food Chemistry**, v. 145 p. 228–236, 2014. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613008509?via%3Dihub>> Acesso em 27 set. 2017.

HUBBARD, L. J.; FARKAS, B. E. Influence of oil temperature on heat transfer during immersion frying. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 24, p. 143–

162, 2000. Disponível em < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1745-4549.2000.tb00410.x>> Acesso em 27 jan. 2018.

INDELICATO, S. et al. Triacylglycerols in edible oils: Determination, characterization, quantification, chemometric approach and evaluation of adulterations. **Journal of Chromatography A**. v. 1515, p. 1–16, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967317311445?via%3Dihub>> Acesso em 13 fev. 2018.

INNAWONGA, B. MALLIKARJUNANA, P.; MARCY, J. E. The determination of frying oil quality using a chemosensory system. **Lebensmittel-Wissenschaft; Technologie**. v. 37, p. 35–41, 2004. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643803001221>> Acesso em 15 de set. 2017.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo, Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, p. 165, 2009.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. **Ciência e agrotecnologia**, v. 29, 2005. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/cagro/v29n5/a13v29n5.pdf>> Acesso em: 12 mar. 2018.

KARIMI, S.; WAWIRE, M.; MATHOOKO, F. M. Impact of frying practices and frying conditions on the quality and safety of frying oils used by street vendors and restaurants in Nairobi, Kenya. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 62, p. 239–244, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157517301588>> Acesso em: 21 abr. 2018.

KRITSAKIS, A., KANAVOURAS, A., KRITSAKIS, K. Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 628–638, 2002. Disponível em <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1438-9312%28200210%29104%3A9/10%3C628%3A%3AAID-EJLT628%3E3.0.CO%3B2-1>> Acesso em: 17 set. 2017.

LAZZAROTTO, J. J.; HIRAKURI, M. H. **Evolução e perspectivas de desempenho econômico associadas com a produção de soja nos contextos mundial brasileiro**. Londrina: Embrapa Soja, p. 46, 2010. Disponível em <<https://www.embrapa.br/soja/busca-de-publicacoes/-/publicacao/887037/evolucao-e-perspectiva-de-desempenho-economico-associadas-com-a-producao-de-soja-nos-contexto-mundial-e-brasileiro>> Acesso em: 11 out. 2017.

LIMA, L. M. R. **Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, 2009. Disponível em <http://www.quimica.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/teses/2009/Tese_Lenilde_M_R_Lima.pdf/@@download/file/Tese_Lenilde_M_R_Lima.pdf> Acesso em: 26 out. 2017.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. D. C. D.; ABRANTES, S. M. P. Alteração dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 28, p. 786–792, 2008. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612008000400004&lng=en&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em: 11 out. 2017.

MACHADO, T. L. S. et al. Avaliação da qualidade de óleos de fritura utilizados em restaurante universitário. **Ciência em Extensão**, v.10, n.3, p.163–172, 2014. Disponível em <http://ojs.unesp.br/index.php/revista_proex/article/view/883/1049> Acesso em: 14 set. 2017.

MALASPINA, P. et al. Combining spectroscopic techniques and chemometrics for the interpretation of lichen biomonitors of air pollution. **Chemosphere**, v. 123, p. 417–424, 2018. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351830153X?via%3Dihub>> Acesso em: 1 abr. 2018.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 2ª Edição – Londrina: Embrapa Soja, 2015. Disponível em <<https://www.embrapa.br/soja/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1019071/tecnologia-para-producao-do-oleo-de-soja-descricao-das-etapas-equipamentos-produtos-e-subprodutos>> Acesso em: 11 dez. 2017.

MARÇO P. H. et al. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, v. 37, p. 1525–1532, 2014. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000900017&lng=en&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em: 15 out. 2017.

MARÇO, P. H. et al. Investigation of the pH effect and UV radiation on kinetic degradation of anthocyanin mixtures extracted from *Hibiscus acetosella*. **Food Chemistry**. v. 125, p. 1020–1027, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814610012525?via%3Dihub>> Acesso em: 4 mar. 2018.

MELLO FILHO, O. L. et al. Grain yield and seed quality of soybean selected for high protein content. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, p. 445–450. 2004. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/pab/v39n5/a06v39n5.pdf>> Acesso em: 5 set. 2017.

MELO FILHO, A. B.; VASCONCELOS, M. A. S. **Química de alimentos**. 1ª edição. Editora Recife: UFPR, 2011.

MERÇON, F. O que é uma gordura *trans*? **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 2, mai. 2010. Disponível em <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/427823/LOT2007/gorduratrans.pdf>> Acesso em: 10 mar. 2018.

- METAL CUBAS. **Fritadeiras elétricas**, 2018. Disponível em <metalcubas.com.br/index.php?ir=produtos&id=57> Acesso em: 1 abr. 2018.
- MILANEZ, K. D. T. M. et al. Multivariate model for detection adulteration of extra virgin olive oil with soybean using fluorescence and UV–Vis spectroscopies: A preliminary approach. **LWT – Food Science and Technology**. v. 85, p. 9–15, 2017. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643817304644> Acesso em: 21 abr. 2018.
- MOREIRA, I.; SCARMINIO, I. S. Chemometric discrimination of genetically modified Coffee arabica cultivars using spectroscopic and chromatographic fingerprints. **Talanta**, v. 107, p. 416–422, 2013. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914013000635?via%3Dihub> Acesso em: 17 set. 2017.
- MORGANO, M. A. **Aplicação de métodos quimiométricos em análise de alimentos**, 2005. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005. Disponível em <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000375060.pdf> Acesso em: 21 abr. 2018.
- NEIVA, A. M. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos para determinação de analitos em amostras de interesse ambiental, alimentício e farmacêutico utilizando espectrofotometria derivativa e espectrofluorimetria**. Dissertação (mestrado. Universidade Federal da Grande Dourados, 2015.
- NUNES, C. A. Vibrational spectroscopy and chemometrics to assess authenticity, adulteration and intrinsic quality parameters of edible oils and fats. **Food Research International**. v. 60, p. 255–261, 2014. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996913004857> Acesso em: 15 fev. 2018.
- NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Conjuntura Agrícola**. Boletim eletrônico, nº 159, 2007. Disponível em <https://pt.scribd.com/document/273163432/Artigo–Mercado–Mundial–e–Nacional–de–Oleos–Vegetais> Acesso em: 19 dez. 2018.
- NÚÑEZ–SÁNCHEZ, N. et al. Near Infrared Spectroscopy (NIRS) for the determination of the milk fat fatty acids profile of goats. **Food Chemistry**. v. 190, p. 244–252, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814615008183> Acesso em: 15 set. 2017.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and oils – formulating and processing for applications**, 3ª edição. Technomic Publishing Company: Lancaster, 2009.
- OMURA, K. Antioxidant synergism between butylated hydroxy anisole and butylated hydroxyl toluene. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, New York, v. 72, n. 12, p. 1565–1570, 1995. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02577855> Acesso em: 1 abr. 2018.

OOI, N. et al. Antibacterial activity and mode of action of tert-butylhydroquinone (TBHQ) and its oxidation product, tert-butylbenzoquinone (TBBQ). **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 68, p. 1297–1304, 2013. Disponível em <<https://academic.oup.com/jac/article/68/6/1297/763983>> Acesso em: 21 abr. 2018.

OOMAH, B. D.; MAZZA, G; Compositional changes during commercial processing of flaxseed. **Industrial Crops and Products**. v. 9, p 29 – 37, 1998. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669098000107>> Acesso em: 1 abr. 2018.

OZULKU, G. et al. Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adulterated with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR–FTIR spectroscopy combined with chemometric. **Food Control**. v. 82, p. 212–126, 2017. Disponível em <<http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201700215924>> Acesso em: 2 fev, 2018.

PARSHALL, G. W.; ITTEL, S. D.; **Homogeneous catalysis**, 2ª edição, John Wiley; Sons: New York, 1992.

PATTERSON, H.B.W. **Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice**. 2ª edição. AOCS Press, 1992.

PICOUET, P. et al. Implementation of NIR technology for at–line rapid detection of sunflower oil adulteration with mineral oil. **Journal of Food Engineering**. v. 230, p. 18–27, 2018. Disponível em <<https://vt.pure.elsevier.com/en/publications/implementation-of-nir-technology-for-at-line-rapid-detection-of-s>> Acesso em: 15 mai. 2018.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, Vol. 29, p. 755–760, 2006. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400023> Acesso em: 15 dez. 2017.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60–67, 2007. Disponível em <<http://cursos.unipampa.edu.br/cursos/engenhariadealimentos/disciplinas/files/2008/04/art07.pdf>> Acesso em: 21 abr. 2018.

RICHARDSON, M. **Principal Component Analysis**, 2009. Disponível em <<http://people.maths.ox.ac.uk/richardsonm/SignalProcPCA.pdf>> Acesso em: 7 mar. 2018.

SAGUY, I.S. et al. Utilization of Jojoba Oil for Deep–fat Frying of Foods. **Lebensmittel–Wissenschaft; Technologie**, v. 29, p. 573–577, 1996. Disponível em <<https://kundoc.com/pdf-utilization-of-jojoba-oil-for-deep-fat-frying-of-foods-.html>> Acesso em: 10 mar. 2018.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI–FILHO, J. Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura. **Caderno de Tecnologia de**

Alimentos; Bebidas, p. 48–54, 2006. Disponível em
<<http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>> Acesso em: 17 mar. 2018.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Frying Oil and Fat Quality Measured by Chemical, Physical, and Test Kit Analyses. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, 2004. Disponível em
<<https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-004-0990-8>> Acesso em: 1 abr. 2018.

SANTOS, G. M. et al. Determinação do índice de acidez em óleos de soja comercializados em supermercados varejistas. **Ciência e Saúde**, v. 2, p. 11–14, 2017. Disponível em
<<http://revistaeletronicafunvic.org/index.php/c14ffd10/article/view/74/64>> Acesso em: 21 abr. 2018.

SANTOS, M. E.; NAGATA, N. Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazine and sunset yellow via principal component regression. **UEPG, Revista Ciências Exatas e da Terra**. Ponta Grossa, v.11, n.1, p. 51–60, 2005. Disponível em <<http://docplayer.com.br/amp/27564080-Determinacao-espectrofotometrica-simultanea-de-corante-amarelo-tartrazina-e-amarelo-crepusculo-via-regressao-por-componentes-principais.html>> Acesso em: 17 dez. 2017.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**. v. 36, p. 1627–1636, 1964. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60214a047>> Acesso em: 14 dez. 2017.

SERAGHNI, N. et al. Fe(III)–Citrate–Complex–Induced Photooxidation of 3–Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 662, p. 1110–11120, 2012. Disponível em:
<<https://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/630425/>> Acesso em: 7 abr. 2018.

SIMS, R. P. A. Possible mechanisms in thermal polymerization of vegetable oils. li. Polymer formation. **Journal of the American oil Chemists' Society**, v. 34, p. 466–469, 1957.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica 1**, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

SONG, J. et al. Monitoring changes in acid value, total polar material, and antioxidant capacity of oils used for frying chicken. **Food Chemistry**, v. 220, p. 306–312, 2017. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814616315734?via%3Dihub>> Acesso em: 7 jan. 2018.

SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D. Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through p–dsc. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, p. 345–354, 2011. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-011-1411-2>> Acesso em: 14 dez. 2017.

TAVARES, M. et al. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras utilizados para fritura no comércio da Região Metropolitana da Baixada Santista, estado de São Paulo. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, p. 40–44, 2007. Disponível em <<http://revistas.bvs-vet.org.br/rialutz/article/view/7780/8002>> Acesso em: 29 set. 2017.

UDOMKUN, P. et al. Utilization of mixed adsorbents to extend frying oil life cycles in poultry processing. **Food Chemistry**. v. 248, p. 225–229, 2018. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617320332?via%3Dihub>> Acesso em: 21 abr. 2018.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Office of Global Analysis. **Oilseeds: World markets and trade**. Circular Series. Washington, DC. v.5, p.38, 2017. Disponível em <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>> Acesso em: 8 jan. 2018.

UPADHYAY, R.; SEHWAG, S.; MISHRA, H. N. Chemometric approach to develop frying stable sunflower oil blends stabilized with oleoresin rosemary and ascorbyl palmitate. **Food Chemistry**. v. 2018, p. 495–504, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461631500X?via%3Dihub>> Acesso em: 17 fev. 2018.

VALDERRAMA, L. et al. Independent components analysis as a mean to have initial estimates for multivariate curve resolution–alternating least squares. **Journal of Advanced Research**. v. 7, p. 795–802, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123215001253>> Acesso em: 17 dez. 2018.

VALENZUELA, A.; MORGADO, N. *trans* fatty acid isomers in human health and in the food industry. **Biological Research**, Santiago, v. 32, n. 4, p. 273–287, 1999. Disponível em <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0716-97601999000400007> Acesso em: 30 abr. 2018.

VAN RUTH, S. M. et al. Authentication of feeding fats: Classification of animal fats, fish oils and recycled cooking oils. **Animal Feed Science and Technology**, v. 155, p. 65–73, 2010. Disponível em <<http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/55253/1/574199.pdf>> Acesso em: 17 dez. 2018.

VARMUZA, K. **Chemometrics in Practical Application**. InTech, 2012. Disponível em <<http://www.intechopen.com/books/mostdownloaded/chemometrics-inpractical-applications>>. Acesso em: 19 mai. 2018.

VIEIRA, T. M. F. S.; D'ARCE, M. A. B. R. Stability of oils heated by microwave: UV spectrophotometric evaluation. **Food Science and Technology**, v. 18, p. 433–437, 1998. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20611998000400015&lng=en&nrm=iso&tlng=en> Acesso em: 17 abr. 2018.

VIRIATO, R. L. S. **Gordura do leite como alternativa para obtenção de bases lipídicas plásticas**. Campinas, SP, 2017. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2017. Disponível

em <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/322725>> Acesso em: 17 dez. 2017.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação**. 2ª Edição. Editora UEM, 2012.

WAN, J. P. Properties of fats and oils. In: introduction to fats and oils technology. Illinois: **AOCS Press**. Champaign, p. 20–49, 2000.

WOLD, H.; SJÖSTRÖM, M. Statistical analysis of the Hammett equation. Methods and model calculation. **Chemica Scripta**. v. 2, p. 49–55, 1972.

YOUNG, F. V. K.; Interchangeability of fats and oils. **Journal American Oil Chemistry Society**, v.62, p. 372–375, 1985. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02541407>> Acesso em: 5 abr. 2018.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª edição, p. 281, São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, 2008.

ZHANG, J. et al. Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China. **Food Control**, v. 22, p. 1126–1135, 2011. Disponível em <http://ssu.ac.ir/cms/fileadmin/user_upload/Mtahghighat/tfood/ARTICLES/koliat/Review_of_the_current_application_of_fingerprinting_allowing_detection.pdf> Acesso em: 22 abr. 2018.

ZHANG, W. et al. A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV–Vis spectrometry. **Food Chemistry**. v. 185, p. 326–332, 2015. Disponível em <[https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308-8146\(15\)00536-1](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308-8146(15)00536-1)> Acesso em: 5 fev. 2018.