

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ANDREZA MORAES DUARTE DE OLIVEIRA

ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E
OXIDATIVA DO ÓLEO DE MORINGA (*Moringa oleifera* L.) COM
ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS

JOÃO PESSOA - PB

2018

ANDREZA MORAES DUARTE DE OLIVEIRA

ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E
OXIDATIVA DO ÓLEO DE MORINGA (*Moringa oleifera L.*) COM
ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS

JOÃO PESSOA - PB

2018

ANDREZA MORAES DUARTE DE OLIVEIRA

ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E
OXIDATIVA DO ÓLEO DE MORINGA (*Moringa oleifera L.*) COM
ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Ciência e Tecnologia
de Alimentos, Centro de Tecnologia,
Universidade Federal da Paraíba em
cumprimento aos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Ciência
e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Dr.^a Antônia Lúcia de Souza
Co-orientadora: Dr.^a Jailane de Souza Aquino

JOÃO PESSOA - PB

2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

D278e de Oliveira, Andreza Moraes Duarte.

Estudo comparativo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo de moringa (*Moringa oleifera* L.) com óleos comestíveis convencionais / Andreza Moraes Duarte de Oliveira. - João Pessoa, 2018.

88 f. : il.

Orientação: Antônia Lúcia de Souza.

Co-orientação: Jailane de Souza Aquino.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Azeite de oliva. 2. Métodos instrumentais. 3. Óleo de soja. 4. Oxidação. 5. Frituras. I. Souza, Antônia Lúcia de. II. Aquino, Jailane de Souza. III. Título.

UFPB/BC

CDU 665.327.3(043)



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia



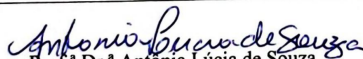
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA

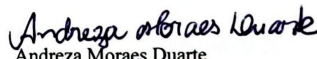
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Aos nove dias do mês de abril do ano de dois mil e dezoito, no Centro de Tecnologia, desta Universidade, às 09:00 horas, reuniu-se a Banca Examinadora composta por Prof.^a Dr.^a Antônia Lúcia de Souza, orientadora do trabalho e presidente da Banca, Dr.^a Graciele da Silva Campelo Borges (Membro Interno/UFPB) e Dr. Vicente Carlos de Oliveira Costa (Membro Externo/UFPB). A reunião teve por objetivo julgar o trabalho do estudante **Andreza Moraes Duarte, matrícula 20161012915** sob o Título “*ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA DO ÓLEO DE MORINGA COM ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS*”. Os trabalhos foram abertos pela Prof.^a Dr.^a Antônia Lúcia de Souza. A seguir foi dada a palavra a estudante para apresentação do trabalho. Cada Examinador(a) arguiu a mestranda, com tempos iguais de arguição e resposta. Terminadas as arguições, procedeu-se o julgamento do trabalho, concluindo a Banca Examinadora por sua Aprovado (Aprovação ou reprovação). Atendidas as exigências da Resolução nº 56/2014/CONSEPE que regulamentam o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, e nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente Ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela mestranda.

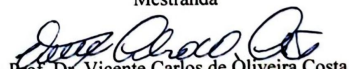
João Pessoa, 09 de abril de 2018.

Se houver alteração no título do trabalho, informar o no título abaixo:


Prof.^a Dr.^a Antônia Lúcia de Souza
Orientador e Presidente


Andreza Moraes Duarte
Mestranda


Prof.^a Dr.^a Graciele da Silva Campelo Borges
Membro Interno/UFPB


Prof. Dr. Vicente Carlos de Oliveira Costa
Membro Externo/UFPB

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Centro de Tecnologia/UFPB - Campus I - Cidade Universitária
CEP: 58051-970, João Pessoa - PB, E-mail: ppgcta@ct.ufpb.br, Tel: (83) 3216-7269

Aos meus pais e marido,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente àquele que é antes de todas as coisas existirem, que ouviu as minhas orações, e por graça e misericórdia me possibilitou adentrar no Programa de Ciência e Tecnologia dos Alimentos no nível de mestrado da Universidade Federal da Paraíba. E, neste momento não tenho palavras para descrever como foi enriquecedor que Ele soberanamente tenha me guiado até aqui. A Ele, toda glória, honra e louvor para sempre!

Aos meus pais por terem me apoiado em todo o percurso e por tantas vezes terem viabilizado minhas idas e vindas para o laboratório. Obrigada pelas renúncias que vocês fizeram na vida para que eu chegasse até aqui. Vocês são meus pilares, e este título é nosso.

Ao meu grande amor, Mailson Freitas, meu marido! Obrigada por ser meu grande companheiro, parceiro e amigo. Sem você, teria sido tudo mais difícil.

À minha querida orientadora, Prof^a Dr^a Antônia Lúcia de Souza, que esteve ao meu lado durante esses dois anos apoiando a construção deste trabalho. Obrigada pela convivência diária no laboratório, pelas histórias compartilhadas e principalmente, por acreditar em mim.

À professora Dr^a. Jailane de Souza Aquino que prontamente aceitou a minha co-orientação neste projeto. Muito obrigada pela paciência e valorosas contribuições que vão ecoar por toda a minha vida profissional.

Às minhas grandes amigas Maria Eunice e Priscila Dinah que eu pude tantas vezes compartilhar os meus fracassos, decepções e alegrias. E elas sempre foram empáticas às minhas lamúrias, me deram bons conselhos que me ajudaram a continuar e saber lidar com os problemas dessa vida. Sinto-me como alguém que achou favor do Senhor.

Às minhas amigas da graduação que estão comigo, firmes e fortes, apesar da correria desta vida, Juliana Gondim e Laís Kisly. Obrigada pelo grande apoio e empatia. Os nossos encontros são muito preciosos para mim.

Aos alunos de PIBIC, PIVIC e Pós-graduação do LACOM, Rodrigo, Túlio, Fernanda, Renata, Lorena, Isabella, Fábio, Mariana, Conceição, Kelvy, George, Poliana, Franklin e Elizeu pela grande parceria no laboratório, e especialmente, à Júlia e Jackson, que se disponibilizaram para colaborar neste projeto.

Muito obrigada, minha querida Gaby (Gabrielly Maciel) que é uma pessoa excepcional neste mundo. Agradeço ao apoio psicológico e técnico no manuseio de equipamentos e softwares.

À Raquel, aluna do doutorado de química, pela colaboração técnica e convivência agradável no laboratório.

A dona Jô (Josilda) que diariamente nos recebe no laboratório com um grande sorriso, proporcionando a todos um ambiente agradável.

À minha colega de mestrado e de laboratório, Dayene Louyse Lírio Dantas, que viveu as pressões desse mestrado comigo, compartilhando as dificuldades e vitórias de cada momento.

Aos meus amigos do mestrado, Ritinha, Diego, Juliete e Vivi que de coração aberto me receberam, e foram parceiros fundamentais nesse momento da minha vida. Especialmente, a Vivi que realizou seu experimento em João Pessoa, e tê-la por perto foi um grande presente.

À Dra. Maria do Céu, que com tanta destreza e simpatia pôde colaborar com a identificação botânica da planta utilizada neste estudo, etapa fundamental no meu trabalho.

Ao aluno de iniciação científica do departamento de botânica, Henrique, que disponibilizou o seu tempo para me ajudar na coleta do material da exsicata.

Agradeço à equipe do Laboratório Multiusuários de Caracterização e Análises, em especial ao professor Dr. Vicente Carlos Oliveira e aos técnicos Alexandre e Evandro, por atenderem prontamente aos meus múltiplos pedidos de realização das análises de Ressonância Magnética Nuclear que sem dúvidas, foi uma contribuição essencial neste trabalho.

Agradeço com muito carinho ao casal Alex e Ana Rita, por colaborarem com as análises do infravermelho sempre com boa vontade.

Agradeço ao técnico do Laboratório de Processos Microbianos em Alimentos, Gilvandro, por gentilmente me atender e tirar algumas dúvidas sobre as análises físico-químicas.

Às secretárias da coordenação do Programa de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Lindalva e Fernanda Feitosa Duarte por serem eficientes, gentis, e sempre abertas ao diálogo.

Ao secretário do LACOM, Fernando Pimentel, pela grande eficiência em seu trabalho e ótimo convívio no laboratório.

Agradeço a colaboração do Instituto UFPB de desenvolvimento da Paraíba (IDEP – UFPB) com o financiamento para aquisição do cromatógrafo no Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química na UFPB.

Agradeço às professoras que formaram a banca de qualificação e deram excelentes contribuições, professora Dr^a Nataly Albuquerque dos Santos e professora Dr^a Marta Maria da Conceição.

Agradeço aos professores que participaram da banca de defesa, professor Dr. Vicente Carlos Oliveira e Prof^a Dr^a Graciele da Silva Campelo Borges, pela enorme contribuição técnico-científica.

Agradeço ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS- UFPB), coordenado pelo professor Dr. Ércules Epaminondas de Sousa, por realizar as análises de termogravimetria. Do mesmo modo, agradeço à técnica que me ajudou na execução dessas análises assim como no tratamento dos dados, utilizando software específico, a mestre Maria Lúcia Braga de Carvalho.

À Dra. Maristela Alves Alcântara, que contribuiu com a realização das análises do perfil dos ácidos graxos por cromatografia gasosa, além disso ofereceu apoio diário durante toda a fase experimental da pesquisa.

À prof^a Dr^a Neide Queiroz pelo convívio diário e pela grande contribuição na finalização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o mestrado, que possibilitou a minha dedicação exclusiva à execução da pesquisa

RESUMO

Na busca por óleos vegetais mais estáveis para uso em frituras, o presente estudo investigou a estabilidade termo-oxidativa do óleo de moringa (*Moringa oleífera*), comparado com óleos comestíveis convencionais, tais como o azeite de oliva extravirgem, canola e o óleo de soja, empregando técnicas distintas. Os óleos foram caracterizados conforme o índice de acidez, iodo, saponificação e peróxidos, como também a viscosidade cinemática e o perfil de ácidos graxos. A estabilidade termo-oxidativa foi analisada pelos métodos Rancimat, PetroOXY, teste de Schaal e Termogravimetria (TG), além de avaliar o comportamento dos óleos na fritura de carne (bife), peixe (sardinha) e batata (inglesa), utilizando as técnicas espectroscópicas do infravermelho e da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). O óleo de moringa, assim como o azeite de oliva extravirgem e os óleos de canola e soja apresentaram teor de acidez e peróxidos de acordo com a legislação brasileira. No que diz respeito ao índice de iodo, saponificação e viscosidade, o óleo de moringa apresentou resultados semelhantes aos do azeite de oliva extravirgem, e diferentes dos óleos de canola e soja. Os resultados das análises termo-oxidativas por diferentes métodos de oxidação acelerada mostraram que o óleo de moringa foi o mais estável dentre os óleos analisados. No teste de Schaal monitorado pelo infravermelho foi verificado que o óleo de moringa sofreu isomerização das ligações duplas em grau semelhante ao azeite de oliva extravirgem, porém inferior aos óleos de canola e soja. E, finalmente na avaliação dos processos de fritura por RMN ^1H também mostrou que dentre os óleos estudados, o óleo de moringa apresentou menos produtos secundários da oxidação na fritura da carne e da batata, e na fritura do peixe não houve formação dos produtos, porém destacou-se o fenômeno de migração do ômega-3 do peixe para o óleo. Nesse sentido, o conjunto dos resultados obtidos mostrou que o óleo de moringa apresentou excelente estabilidade térmica e oxidativa semelhante ao azeite de oliva, indicando vida de prateleira superior dentre os óleos avaliados nesta pesquisa, e considerando seu comportamento térmico e oxidativo durante os testes de frituras, também se mostrou o mais indicado para esta finalidade, diferente dos óleos de canola e soja.

Palavras-chave: Azeite de oliva, métodos instrumentais, óleo de soja, oxidação e frituras.

ABSTRACT

In the search of more stable oils to use in the frying process, this research investigates the thermo-oxidative stability of Moringa oil – Sourced from the *Moringa seed*- compared with conventional oils such as Olive oil, Canola, and Soybean oil. The oils were characterized by their acidity level, iodine, saponification and their peroxides, as well as their kinematic viscosity and fatty acids content. The following testing methods were used to analyze thermo-oxidative stability. The Rancimat, PetroOxy, Schaal and thermogravimetry tests. Each to analyze the reaction of the oil when frying meat, (steak), fish (sardine) and potatoes. This testing employed the use of Infrared Spectroscopic and Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (RMN ^1H). The Moringa oil was equal to the Olive, Canola and the Soybean oil. Demonstrating acidity and peroxide levels that are in compliance with Brazilian law. Regarding the iodine value, saponification and viscosity, the moringa oil was similar to Olive oil. This was in contrast to the Canola and Soybean oils where the results were dissimilar. The results of the Thermo-Oxidative analysis, accounting for differing accelerated oxidation methods, showed that the Moringa oil was more stable than the others. In the Schaal Test the Moringa oil isomerization of the double bonds was similar to that of Extra Virgin Olive Oil, yet less than the Canola and Soybean oils. The examination of the frying process using the RMN ^1H method, showed that Moringa oil presented less oxidation by-products when frying the meat and potatoes. During the fish frying process there was no formation of any by-products. Yet, interestingly, it was observed that an omega 3 migrated from the fish to the oil. The group of results obtained showed that the Moringa oil had an oxidative and thermo stability similar to that of Olive oil. This would indicate a greater shelf life when compared to the other oils in this research. Considering its thermo oxidative conduct during the frying tests, it proved it appeared most suited for this purpose. This stands in contrast to the Canola oil and Soybean oil.

Keywords: Olive oil, instrumental methods, soybean oil, oxidation, frying.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Produção média das oliveiras por continente entre 2010 -2016.....	22
Figura 2.	Produção média das sementes de colza por continente entre 2010 - 2016.....	23
Figura 3.	Produção média das sementes de soja por continente entre 2010 - 2016.....	25
Figura 4.	Árvore da moringa (<i>Moringa oleífera</i> L.) no estacionamento do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.....	27
Figura 5.	Esquema geral da auto-oxidação.....	29
Figura 6.	Mecanismo da foto-oxidação.....	30
Figura 7.	Mecanismo de reação da enzima lipoxigenase.....	32
Figura 8.	Sementes da moringa: A) Com casca. B) Sem casca.....	40
Figura 9.	Fluxograma do delineamento do estudo.....	40

ARTIGO I

Figura 1.	¹ H NMR spectra of moringa oil (MO), olive oil (OO) and canola oil (CO)
Figura 2.	Enlargement of the regions between 3.5 and 9.7 ppm of the ¹ H NMR spectra of oils before and after Rancimat and PetroOxy essay, corresponding to: A signals of hydroperoxides, B conjugated diene, C hydroperoxides and D aldehydes. Expansion: 1 unoxidized oil; 2 oxidized oil in PetroOxy and 3 oxidized oil in Rancimat
Figura 3.	TG/DTG curves of moringa, olive and canola oils under heating of 10 °C min ⁻¹ , with airflow

ARTIGO II

Figura 1.	Espectros de absorção na região do infravermelho médio de óleo de moringa (MO), azeite de oliva (OL), óleo de canola (CAN) e óleo de soja (SO), aquecido a 180 ° C em 0 minuto (linha preta), 150 minutos (vermelho linha) e 300 minutos (linha azul).....	76
Figura 2.	Expansão de três regiões do óleo de moringa, óleo de oliva, óleo de canola e óleo de soja submetidos à temperatura de fritura: A) 3200 - 3600, B) 2880 – 3060, C) 800-1200.....	77
Figura 3.	Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) antes (t0) e após 300 minutos de aquecimento (t300). Expansões das regiões: 0.93-1.03 ppm, 2.6 – 2.8 ppm; 3.6 -3.7 ppm, 6.0- 6.5, 9.5 – 9.8 ppm. O espectro no t0 é referente ao óleo antes do aquecimento e o espectro no t300 é referente ao óleo que foi aquecido a 180 °C por 300	

min.....78

- Figura 4.** Expansão da região dos aldeídos, deslocamento de 9.45 – 9.8 ppm dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) após o aquecimento de 300 minutos. Estes sinais estão descritos na tabela 2.....80
- Figura 5.** Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura da carne nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min). Regiões: **a)** sinal CH₃ (Saturated, oleic and linoleic acyl groups); **b)** sinal dos prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico; **c)** sinais de prótons dos mono e di-glicerídeos; **d)** sinais de prótons de dienos conjugados; **e)** sinais de prótons de dienos conjugados; **f)** sinais dos prótons de aldeídos.....80
- Figura 6.** Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura da batata nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min). Regiões: **a)** sinal CH₃ (Saturated, oleic and linoleic acyl groups); **b)** sinal dos prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico; **c)** sinais de prótons dos mono e di-glicerídeos; **d)** sinais de prótons de dienos conjugados; **e)** sinais de prótons de dienos conjugados; **f)** sinais dos prótons de aldeídos.....82
- Figura 7.** Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura do peixe nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min). Regiões: **a)** sinal CH₃ (Saturated, oleic and linoleic acyl groups); **b)** sinal dos prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico; **c)** sinais de prótons dos mono e di-glicerídeos; **d)** sinais de prótons de dienos conjugados; **e)** sinais de prótons de dienos conjugados; **f)** sinais dos prótons de aldeídos.....83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.	Métodos acelerados comumente utilizados nas análises de estabilidade termo-oxidativa dos óleos vegetais.....	37
------------------	--	----

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

- Table 1.** Physicochemical properties of oils
- Table 2.** Molar percentage of acyl groups obtained from ^1H NMR
- Table 3.** Induction periods of moringa, olive and canola oils using the Rancimat and PetroOxy methods

ARTIGO II

- Tabela 1.** Atribuição dos sinais do espectro de RMN ^1H das amostras(NIEVA-ECHEVARRÍA et al., 2016). Estes sinais são referentes aos espectros da **Fig. 3**.....71
- Tabela 2.** Composição nutricional dos alimentos utilizados no teste de fritura, de acordo com a Tabela de Composição dos Alimentos (2011).....72
- Tabela 3.** Perfil de ácidos graxos dos óleos vegetais.....74

LISTA DE ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGPI	Ácidos graxos poli-insaturados
ANOVA	Análise de variância
AOAC	Official Methods of Analysis
AOCS	American Oil Chemists' Society
ATR	Método de reflectância atenuada
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massa
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TG	Termogravimetria
USDA	United States Department of Agriculture

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 ÓLEOS E AZEITES	21
2.1.1 Azeite de oliva extravirgem	22
2.1.2 Óleo de canola.....	24
2.1.3 Óleo de soja.....	25
2.1.4 Óleo de Moringa.....	27
2.2 OXIDAÇÃO LIPÍDICA	29
2.2.1 Fatores intrínsecos e extrínsecos que influenciam a oxidação lipídica.....	33
2.2.2 Efeitos deletérios da oxidação lipídica.....	35
2.2.3 Métodos de avaliação da estabilidade termo-oxidativa.....	36
2.2.3.1 Análise no infravermelho	39
2.2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H).....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 AMOSTRAGEM E ETAPAS DE EXECUÇÃO DO ESTUDO.....	40
3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	42
3.3.1 Índice de acidez.....	42
3.2.2 Índice de iodo	43
3.2.3 Índice de Peróxido.....	43
3.2.4 Índice de saponificação	44
3.2.5 Viscosidade	44
3.2.6 Perfil de ácidos graxos	45
3.3 ANÁLISES DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA.....	46
3.3.1 Rancimat.....	46
3.3.2 PetroOXY.....	46
3.3.3 Termogravimetria.....	46
3.3.4. Teste de Schaal.....	47
3.3.5 Infravermelho	47
3.3.6 Ressonância Magnética Nuclear ¹ H.....	47
3.3.7 Teste de aquecimento intermitente.....	48
3.3.8 Teste de fritura por imersão	48
3.4 ANÁLISES DOS DADOS	49
REFERÊNCIAS.....	50

4. RESULTADOS	65
4.1 ARTIGO 1: A COMPARATIVE STUDY OF THE THERMAL AND OXIDATIVE STABILITY OF MORINGA OIL WITH OLIVE AND CANOLA OILS.	65
4.2 ARTIGO 2: O POTENCIAL DO ÓLEO DE MORINGA PARA USO NA FRITURA DOS ALIMENTOS: AVALIAÇÃO COMPARATIVA COM ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS.....	65
5. CONCLUSÃO.....	90

1 INTRODUÇÃO

Os lipídios conferem valor nutritivo e características sensoriais aos alimentos, além de constituírem uma fonte de energia metabólica, de ácidos graxos essenciais, e de vitaminas lipossolúveis para o organismo humano (LI et al., 2016c). Os óleos vegetais são uma das maiores fontes lipídicas na dieta e são obtidos de oleaginosas por métodos físicos (OGUNSINA et al., 2014). “São constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie (s) vegetal (is) e podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo” (BRASIL, 2005). São consumidos mundialmente em larga escala nas mais diversas preparações culinárias, especialmente como meio de transferência de calor no processo de fritura por imersão (GUO et al., 2017a; LI et al., 2016a)

A fritura por imersão pode ser definida como o processo térmico no qual o alimento é submerso no óleo aquecido numa faixa de temperatura de 150 - 200 °C, bem superior a temperatura de ebulição da água (MIR-BEL; ORIA; SALVADOR, 2012). Durante a fritura, o calor e a transferência simultânea de massa de óleo e de ar promovem uma série de alterações nos alimentos, como perda de água e absorção de óleo, além das transformações provocadas pelas reações de *Maillard* com formação de crosta, gelatinização de amido, aromatização e alteração de cor (SANTOS et al., 2018). Ao final deste processo são obtidos produtos com qualidade sensorial bastante apreciada pelos consumidores (TERUEL et al., 2014), embora, durante a fritura aconteçam reações de oxidação e polimerização quando são formados aldeídos, epóxidos e cetonas, que conferem aos alimentos sabores indesejáveis, os quais estão diretamente relacionados com a composição do óleo, particularmente, o grau de insaturação (BELKOVA et al., 2018; HU, M.; JACOBSEN, 2016).

Os óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados (AGPI), têm maior suscetibilidade à oxidação durante o aquecimento. O óleo de soja, por exemplo, tem alto conteúdo de ácidos linoleico (ômega 6) e linolênico (ômega 3), e, portanto, não é adequado para ser utilizado em frituras. Apesar disto, este óleo é o mais utilizado como meio de fritura, não somente no Brasil, mas nos Estados Unidos e demais países da América Latina (ISTOÉ, 2017); (FAO, 2016). Fato atribuído ao seu valor de mercado, mais acessível à grande parte da população (IBGE, [s.d.]; JABEUR et al., 2014).

Já nos países europeus e no Canadá há um grande consumo de óleo de canola nos processos de cozimento e fritura dos alimentos, e nos países ao redor do mar mediterrâneo é muito utilizado o azeite de oliva. Estes óleos têm como característica principal um elevado teor de ácidos graxos monoinsaturados, embora não tenham composição similar (SANTOS et al., 2013; BALLUS et al., 2014; GONÇALVES; MARÇO; VALDERRAMA, 2014; FLAKELAR et al., 2015; HOSSEINI et al., 2016; CECI; MATTAR; CARELLI, 2017)

A moringa (*Moringa oleífera* L.) é uma planta nativa do noroeste da Índia, cujas sementes são ricas em óleo comestível (20-30 %), o qual é rico em ácido oleico (C18:1), sendo uma das maiores fontes vegetais deste ácido graxo semelhante ao azeite de oliva, além de conter elevadas concentrações de tocoferóis e vitamina E (RAHMAN et al., 2009; MACHADO et al., 2014; RUTTARATTANAMONGKOL et al., 2014). Tal composição infere alta estabilidade termo-oxidativa a este óleo. Entretanto, apesar destas propriedades promissoras, pouco tem sido explorado como fonte alimentícia. Estudos feitos com o óleo tem se limitado apenas na investigação da estabilidade térmica e oxidativa para produção de biodiesel, sem explorar a aplicação do óleo na gastronomia, embora venha sendo consumido em países da África, Ásia e na região do Caribe há muitos anos (YOUSEFF et al., 2016; BHUTADA et al., 2016). Além disso, ressalta-se a extraordinária capacidade de adaptação da *M. oleífera* às regiões áridas típicas do Nordeste brasileiro, o que aliado ao seu fácil manejo representa uma agregação de valor para o semiárido.

Considerando a larga utilização de óleos vegetais no consumo humano e a necessidade de óleos com estabilidade térmica elevada para emprego nos processos de frituras, este trabalho teve como objetivo analisar a estabilidade térmica e oxidativa de nova fonte oleaginosa, a moringa (*M. oleífera*), comparado ao azeite de oliva (*Olea europaea*), e aos óleos de canola (*Brassica napus*) e soja (*Glycine max*), utilizando para isto métodos distintos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ÓLEOS E AZEITES

Os óleos vegetais são produtos constituídos principalmente de triglicerídeos provenientes de ácidos graxos de origem vegetal. Eles se apresentam na forma líquida à temperatura de 25 °C e podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes (BRASIL, 2005). Os azeites têm característica química semelhante aos óleos vegetais, no entanto são obtidos a partir dos frutos. No Brasil, os azeites mais utilizados são o azeite de dendê e o azeite de oliva.

O Brasil possui o maior potencial mundial para a produção do azeite de dendê, devido aos quase 75 milhões de hectares de terras aptas à dendeicultura, com destaque para os estados do Pará, Bahia e Amapá, principais produtores de dendê no país (EMBRAPA, sd). Os óleos vegetais representam um produto de relevância econômica. De acordo com os últimos dados publicados, a produção mundial de óleos vegetais alcançou um lucro estimado em 63 milhões de reais em 2017, sendo o óleo de soja o que mais contribuiu para este lucro. Os óleos de soja, palma, canola, girassol e milho são os mais utilizados na culinária brasileira (USDA, 2017).

Os ácidos graxos têm diferentes comprimentos da cadeia de carbono, números de ligações duplas, posições de dupla ligação e, portanto, conferem propriedades químicas e físicas peculiares aos óleos vegetais (GUAN et al., 2016). A maioria dos óleos vegetais são ricos em ácidos graxos insaturados, monoinsaturados e poli-insaturados, os quais estão associados ao menor do risco de doenças cardiovasculares e doenças crônicas e, por isso, são considerados como alternativa dietética saudável (BENDSEN et al., 2011).

A estabilidade termo-oxidativa e a qualidade sensorial dos óleos vegetais são influenciadas pela composição e pela presença de ácidos graxos livres, de metais, fosfatídios e ceras. Após o processamento, o óleo bruto contém quantidades variadas desses componentes, de acordo com o tipo, origem geográfica e sazonalidade da fonte oleaginosa e método de extração. Esses compostos reduzem o ponto de fumaça dos óleos, deixando-o mais propenso a formação de espuma; também têm ação pró-oxidante causando escurecimento no óleo que foi submetido à altas temperaturas, culminando em um óleo com características sensoriais

indesejáveis (SULIMAN, 2013). O aumento da concentração de íons metálicos nos óleos ou azeites vegetais são responsáveis por aumentar a degradação dos fitosteróis naturalmente presentes na matriz lipídica, reduzindo o valor nutricional e formando compostos indesejáveis nos óleos e azeites (HU et al., 2017).

É bem consolidado que a propensão do óleo à oxidação lipídica é diretamente relacionada ao seu grau de insaturação e, neste sentido diversos estudos avaliando a estabilidade termo-oxidativa de óleos vegetais têm concluído que os óleos monoinsaturados demonstram maior resistência à oxidação do que óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados (CECI; MATTAR; CARELLI, 2017; SYMONIUK; RATUSZ; KRYGIER, 2016; CASAL et al., 2010).

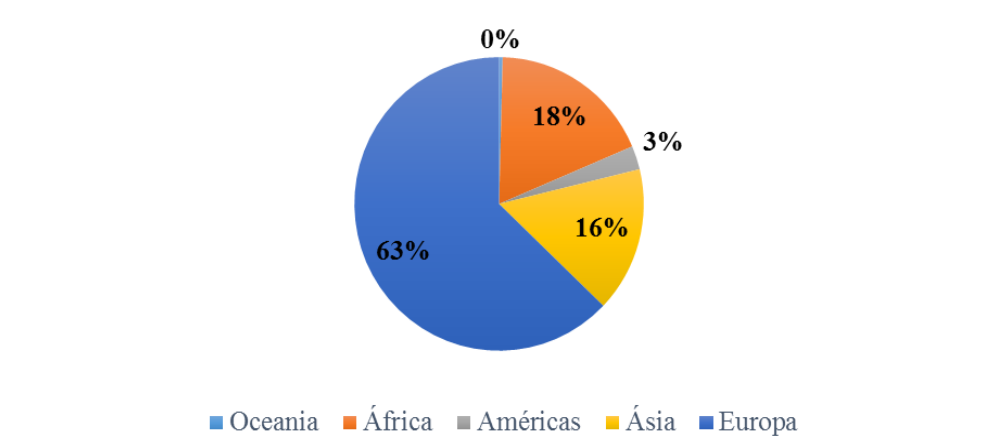
2.1.1 Azeite de oliva extravirgem

No século XIX, a oliveira (*Olea europea*) chegou ao Brasil a partir do Oriente Médio. O fruto da oliveira é a azeitona, utilizada sobretudo na alimentação humana, nos quais são consumidos a polpa que reveste o caroço e o azeite produzido a partir da prensagem da polpa. Cada oliveira leva cerca de quatro anos para atingir o ponto considerado ideal para colheita da azeitona e produz de 2 a 3 litros por safra (BRASIL, 2017).

A atividade de olivicultura vem crescendo no Brasil, especialmente no Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo, que cultivam uma área de 5 mil hectares de oliveiras e geram cerca de 5 mil empregos diretos e indiretos (BALLUS et al., 2014, BRASIL, 2017). As regiões Sul e Sudeste são as mais propícias ao cultivo, por apresentarem temperaturas mais baixas em altitudes acima de mil metros do nível do mar. O Brasil também processa a azeitona, contando com seis indústrias que atuam em 74 municípios. A produção do azeite de oliva, em 2017, foi estimada em 60 mil litros, o dobro dos 30 mil litros de 2016, quando o setor foi afetado pelo excesso de chuvas (BRASIL, 2017).

Na **Figura 1**, se pode observar que os países europeus concentram alto consumo e cultivo da oliveira, atribuindo-se ao clima e solo favoráveis.

Figura 1. Produção média de oliveiras por continente entre 2010 -2016.



Fonte: FAOSTAT, 2017.

A prensagem é considerada o melhor método de obtenção do azeite de oliva, porque reduz a perda dos compostos ativos, sendo utilizada a denominação “extra-virgem” quando se referir ao óleo processado por prensagem à frio e que também não sofreu nenhum refino químico (BRASIL, 2005; CAPRIOTTI et al., 2014). A sua composição química varia de acordo com a espécie, região, altitude e método de extração (AGIOMYRGIANAKI; PETRAKIS; DAIS, 2012; BORGES et al., 2017; XIANG et al., 2017).

O azeite de oliva tem aproximadamente 74 % de ácido oleico, 6 % de ácido linoleico, e 0,5 % de ácido linolênico em sua composição (PISCOPO et al., 2016). Além de componentes menores, como esteróis, tocóis, esqualenos e fenóis, de reconhecida atividade antioxidante e até mesmo biológica, tais componentes desempenham um papel importante na determinação das características organolépticas, e também na estabilidade oxidativa (RUIZ-ARACAMA; GOICOECHEA; GUILLÉN, 2017).

Autores relatam que o azeite de oliva extravirgem apresenta maior estabilidade em preparações culinárias como fritura (170 – 180 °C), do que muitos outros óleos vegetais convencionalmente utilizados (soja, girassol, amendoim, milho) (GONÇALVES; MARÇO; VALDERRAMA, 2014; CHIOU; KALOGEROPOULOS, 2017). Provavelmente porque o azeite contém quantidades maiores de componentes bioativos importantes originários da azeitona, por exemplo, presença de vitamina E, fenóis e β -caroteno, e também, elevado conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados (CASAL et al., 2010; AKIL et al., 2015; HOSSEINI et al., 2016). Por outro lado, apesar da sua estabilidade, alguns autores não indicam a utilização deste óleo na fritura por tempos prolongados, devido as grandes perdas

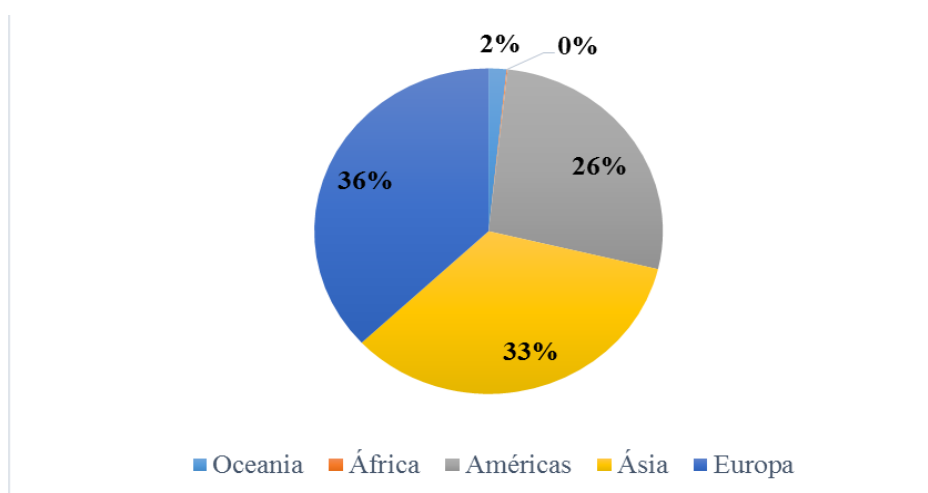
de compostos fenólicos e tocoferóis, reduzindo sua qualidade nutricional (CHIOU; KALOGEROPOULOS, 2017).

Esposito et al. (2017) analisaram a influência na qualidade do azeite de oliva extra-virgem quando exposto à luz durante a vida de prateleira e observaram que a capacidade antioxidante inicial do azeite de oliva juntamente com o tempo de exposição são fatores determinantes na perda de sua qualidade decorrente da foto-oxidação.

2.1.2 Óleo de canola

A colza (*Brassica napus*) é amplamente cultivada para alimentação animal, mas também devido ao alto teor de óleo (cerca de 40%), para a produção de óleo vegetal e biodiesel (SARWAR et al., 2013). O óleo de canola, extraído da colza, em termos de produção e consumo mundial, ocupa o terceiro lugar depois do óleo de soja e palma. A União Europeia e a Ásia são responsáveis por 69 % da produção mundial do óleo de canola (FAOSTAT, 2017, **Fig. 2**).

Figura 2. Produção média das sementes de colza por continente entre 2010 -2016.



Fonte: FAOSTAT (2017).

Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem em torno de 34 a 40% de óleo. Canola é um termo genérico internacional, não uma marca registrada industrial (Canola Council of Canada, 1999). No Brasil, cultiva-se apenas canola de primavera, da

espécie *Brassica napus* L. var. *oleifera*, que foi desenvolvida por melhoramento genético convencional de colza (EMBRAPA, 2017).

As pesquisas e o cultivo de canola iniciaram, em 1974, no Rio Grande do Sul, nos anos 80, no Paraná, e em Goiás teve início no ano de 2004. No sudoeste de Goiás, a cultura constitui alternativa para diversificação e geração de renda no período de segunda safra (EMBRAPA, 2017). A extração com pré-prensagem seguida de extração por solvente, como é o caso típico da canola, a vantagem deste processo é que se pode obter um óleo da prensagem com qualidade distinta da extração por solvente, e o material que segue para extração por solvente apresenta menor teor de óleo (EMBRAPA, 2018).

O óleo de canola possui aproximadamente 64 % de ácido oleico, 17 % de ácido linoleico e 8 % de ácido linolênico (SYMONIUK; RATUSZ; KRYGIER, 2016). É considerado uma fonte lipídica saudável pela sua composição que contempla quantidades adequadas de ácidos graxos essenciais (TEH; BIRCH, 2013).

Como todo óleo rico em ácido oleico, como o óleo de girassol rico em ácido oleico modificado o óleo de canola também apresenta alta estabilidade termo-oxidativa. Gonçalves, Março e Valderrama (2014) ao submeterem o óleo de canola ao aquecimento, observaram que somente a partir de 85 °C iniciou-se a degradação térmica, enquanto que nos óleos de soja e milho pôde se observar essas alterações a 50 °C. Estudos mais antigos já reportavam dados que demonstravam o óleo de canola com maior estabilidade que outros óleos vegetais, quando submetido aos processos de fritura ou testes acelerados de oxidação (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009; MATTHAUS, 2006). Por outro lado, quando comparado ao óleo de oliva, o óleo de canola é menos estável (TUNDIS et al., 2016).

2.1.3 Óleo de soja

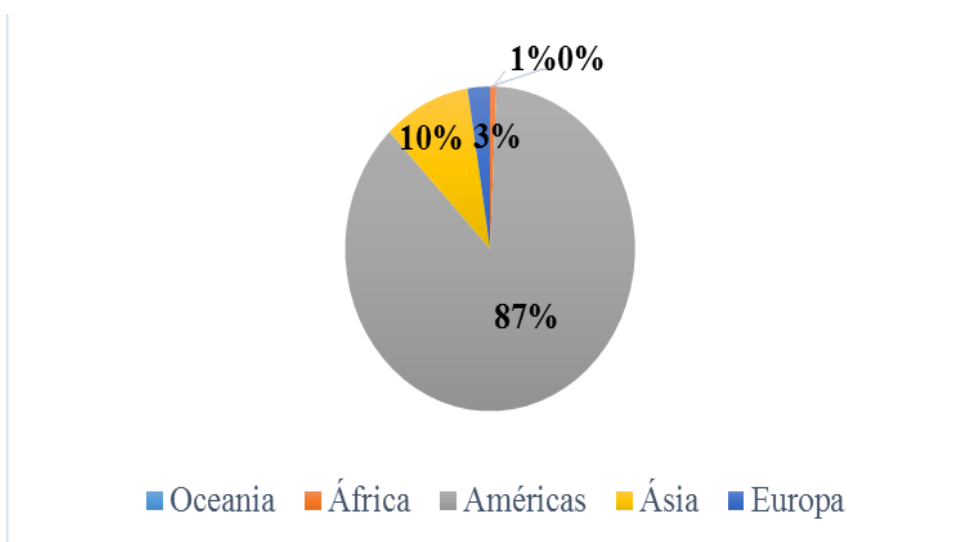
A soja (*Glycine max*) teve sua origem na China, onde suas plantas eram rasteiras e se desenvolviam na costa leste da Ásia. Ao longo do tempo, plantas oriundas de cruzamentos naturais entre duas espécies de soja selvagem surgiram e foram domesticadas e melhoradas por cientistas da antiga China, caracterizando a soja atual com grandes diferenças da original (EMBRAPA SOJA, 2017).

No final da década de 60, o Brasil começou a investir na soja como um produto comercial. Em 1966, a produção comercial de soja já era uma necessidade estratégica, sendo

produzidas cerca de 500 mil toneladas no país. Outro grande incentivo para o cultivo e investimento da soja no Brasil, era que o escoamento da safra brasileira ocorria na entressafra americana (EMBRAPA SOJA, 2017).

Os investimentos em pesquisa levaram à "tropicalização" da soja, permitindo, pela primeira vez na história, que o grão fosse plantado em regiões de baixas latitudes. Atualmente, os líderes mundiais na produção mundial de soja são os Estados Unidos, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai, como se pode observar na **Figura 3** (EMBRAPA SOJA, 2017; FAOSTAT, 2017).

Figura 3. Produção média das sementes de soja por continente entre 2010 -2016.



Fonte: FAOSTAT, 2017.

Para obtenção do óleo de soja, são necessários primeiramente alguns pré-tratamentos como: limpeza, abertura de fendas, descascamento e condicionamento. Existem três métodos mais comumente empregados, a prensagem mecânica, a extração com solventes orgânicos e a extração aquosa. Durante a extração, calor e pressão são aplicados para desnaturar as oleosinas e quebrar a estrutura do corpo da semente para liberar o óleo. A solubilidade do hexano e do óleo é a princípio aplicado para extrair o óleo da soja moída por solventes, e a dessolvenização é aplicada para recuperar o óleo livre. Processos de descodificação e refinação adicionais são necessários para remover fosfolipídios e outras impurezas, após a extração do óleo por solventes. Em seguida, o óleo é submetido à filtração para retirar as impurezas mais grosseiras (CHENG et al., 2018). Como o óleo de soja não pode ser consumido bruto, devido aos fatores antinutricionais presentes, ele passa também pelo

processo de refino para remoção de substâncias coloidais, inorgânicas, ácidos graxos livres, pigmentos e umidade (MANDARINO; ROESSING, 2015).

Quanto à extração aquosa, ao contrário da extração por solvente hexano, a água é usada como solvente e a insolubilidade do óleo na água é aplicada. Durante o processo, a emulsão de óleo em água é formada. Consequentemente, a demulsificação é realizada para separar o óleo da emulsão (CHENG et al., 2018). A proteína é extraída e dissolvida na fração aquosa (Sekhon et al., 2015). Portanto, os problemas relacionados com a segurança e o ambiente derivados do uso dos produtos químicos podem ser evitados. Além disso, isso leva a uma maior recuperação do óleo comparado ao processo de expulsão mecânica (CHENG et al., 2018).

O óleo de soja contém cerca de 26,5 % de ácido oleico, 46,1 % de ácido linoleico e 8,2 % de ácido linolênico (MERRIL et al., 2008). Essa composição do óleo de soja o torna substancialmente favorável à oxidação (CHEN; MCCLEMENTS; DECKER, 2014). A literatura reporta estudos que avaliaram a eficiência de antioxidantes naturais e sintéticos adicionados ao óleo de soja a fim de melhorar sua estabilidade e prevenir a oxidação lipídica (BUOSI et al., 2016; YANG et al., 2016; ZHOU; XIONG; LIU, 2017; PEDRO et al., 2018). Além disso, Carvalho et al. (2016) estudando o óleo de soja para produção de biodiesel observou um período de indução de 5,43 horas, pelo método OSI (Índice de estabilidade oxidativa), baixo comparado ao azeite de oliva ou óleo de canola.

2.1.4 Óleo de Moringa

A *Moringa oleifera* (MO), é uma das 14 espécies do gênero *Moringa*, e faz parte da família Moringaceae (**Figura 4**). O óleo é extraído das sementes da moringa, nativas da Índia. A árvore da moringa é também amplamente cultivada no Kenia, Paquistão, Bangladesh, Malásia, Nigéria, e Filipinas. Este óleo contém alto conteúdo de tocoferóis e ácido oleico, que contribui para sua estabilidade oxidativa, e reduz o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares tais como a aterosclerose (TSAKNIS; LALAS, 2002; ABDULKARIM et al., 2005; YUSOFF et al., 2016).

Figura 4. Árvore da moringa (*Moringa oleífera* L.) no estacionamento do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.



Fonte: Autoria própria.

O óleo das sementes de moringa prensadas à frio, contém 79,5 % de ácido oleico, quantidades não determinadas de ácido linoleico e 2,2 % de ácido linolênico (OGUNSINA et al., 2011). Alguns pesquisadores concluíram que o óleo extraído das sementes de Moringa se mostrou um substituto promissor de outros óleos comerciais ricos em ácidos graxos poli-insaturados utilizados em frituras, por ser considerado mais estável (ABDULKARIM et al., 2007; ANWAR et al., 2007; OGUNSINA et al., 2011).

As sementes de moringa, têm sido exploradas na literatura, atualmente, em relação a sua fração proteica que têm propriedades de floculação e coagulação, e por isso tem sido aplicada no tratamento de água superficial (BAPTISTA et al., 2017). Do mesmo modo, tem sido atribuído diversos benefícios nutricionais e medicinais ao uso de várias partes da planta, folhas, flores e sementes (MUHAMMAD; ASMAWI; KHAN, 2016; GUPTA et al., 2017;).

Para obtenção do óleo de moringa são utilizados vários métodos de extração com solventes (ANWAR; BHANGER, 2003), enzimas (YUSOFF et al., 2016), prensa hidráulica (MACHADO et al., 2014) e até mesmo as técnicas emergentes como ultrassom e micro-ondas (ZHONG et al., 2018). As extrações de óleo com solvente e enzimas são as que possuem rendimentos de 30 % a 70 %, porém as técnicas de ultrassom e micro-ondas além de aumentar

o rendimento do óleo também reduzem significativamente o tempo de extração sem provocar alterações nas propriedades físico-químicas (ZHONG et al., 2018).

Como o óleo de moringa tem alto conteúdo de ácido oleico, ele apresenta elevada estabilidade termo-oxidativa portanto, tem sido considerado uma fonte com potencial para produção de biodiesel (MACHADO et al., 2014; FOTOUO-M.; TOIT; ROBBERTSE, 2016). Por causa desta propriedade, o óleo de moringa foi avaliado no atual estudo em comparação com outros óleos vegetais convencionais em condições de fritura. No Brasil não existem dados da produção de moringa, é geralmente extrativista e incipiente, por este motivo, o atual estudo teve como um de seus objetivos incentivar o cultivo desta oleaginosa para fins dietéticos nas regiões do semiárido nordestino tendo em vista sua adaptação ao clima dessas localidades e seu alto valor nutricional. A exploração comercial do óleo de moringa consiste na formulação de produtos para cuidados com a pele e cosméticos, escolhidos por seus muitos antioxidantes e propriedades documentadas de rejuvenescimento da pele (LUCKY VITAMIN). O extrato das folhas e sementes da moringa têm sido comercializados como suplemento alimentar, devido ao seu conteúdo proteico e antioxidantes.

Kim et al. (2018) avaliaram o efeito toxicológico oral de 14 dias com doses repetidas de um extrato hidro-alcoólico isotiocianato enriquecido de sementes de *Moringa oleífera* Lam. em ratos variando as dosagens. Os autores observaram que o grupo de animais que receberam até 257 mg/kg/dia do extrato não apresentaram efeitos adversos, porém os que receberam doses acima de 2571 mg/kg/dia apresentaram padrão respiratório irregular, distensão abdominal, estômago descorado, não ganharam peso, tiveram eficiência reduzida no consumo de ração, e não sobreviveram, demonstrando que há um limiar de toxicidade em relação ao consumo das sementes da moringa (*Moringa oleífera* Lam.) que precisa ser melhor elucidado.

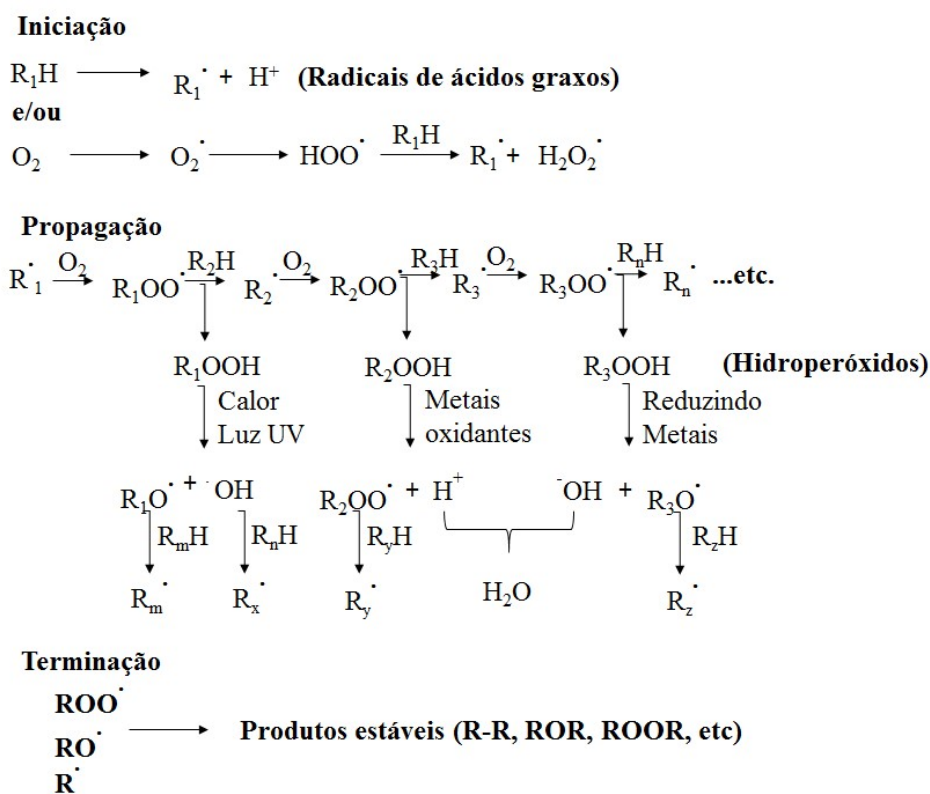
2.2 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

A oxidação lipídica é uma reação em cadeia que afeta substancialmente a qualidade de alimentos ricos em gordura, produzindo compostos com odores e sabores desagradáveis, e que ainda são prejudiciais à saúde humana. Existem três reações principais responsáveis pela oxidação dos lipídeos: auto-oxidação, foto-oxidação e oxidação enzimática. Devido à remoção de grande parte dos fosfolipídios durante a etapa de degomagem no processo de

refino de óleos vegetais (FRANKEL, 2005), a oxidação lipídica nestes óleos acontece primariamente nos triglicerídeos.

A auto-oxidação é uma reação em cadeia que ocorre em três etapas: iniciação, onde são formados os radicais oriundos da cadeia do ácido graxo, propagação, etapa na qual são formados os produtos primários da degradação oxidativa, hidroperóxidos, dienos e trienos conjugados, e terminação, onde ocorre a formação dos compostos estáveis, denominados produtos secundários da oxidação, dentre os quais estão os ácidos carboxílicos de cadeia pequena, aldeídos, cetonas e polímeros, entre outros, conforme esquema ilustrado na **Figura 5** (DRIDI et al., 2016; HU; JACOBSEN, 2016; DRIDI et al., 2016).

Figura 5. Esquema geral da auto-oxidação.



H = Hidrogênio; O₂= Oxigênio; RH = Ácido graxo insaturado; R[•]= Radical livre; RO= Radical alcooxil;
ROO= Radical peroxil.

Fonte: Adaptado de Shahidi; Zhong (2010)

Existem várias vias para formar os hidroperóxidos, uma delas está demonstrada na **Figura 5** quando o ânion peroxil (ROO[•]) reage com o hidrogênio. São compostos insípidos e inodoros e não têm impacto significativo na qualidade sensorial dos óleos. Geralmente, eles

são instáveis e podem reagir com outras espécies reativas levando a formação dos produtos secundários da oxidação lipídica, como aldeídos (hexanal e propanal), cetonas, álcoois, ácidos orgânicos (ácidos hexanoico e propanoico), epóxidos, e hidrocarbonetos (HU; JACOBSEN, 2016; TENYANG et al., 2017).

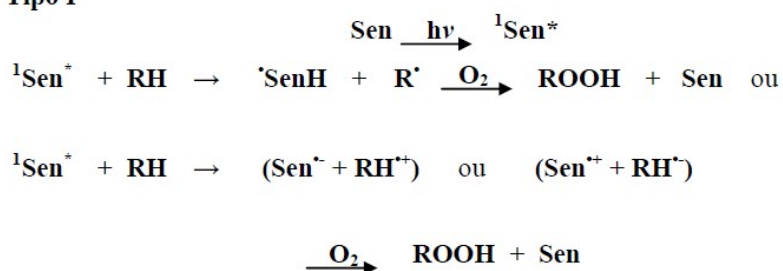
No caso dos produtos secundários da oxidação, estes sim, provocam alterações nas propriedades sensoriais dos óleos, além da perda do valor nutricional (HU; JACOBSEN, 2016; ESPOSTO et al., 2017).

Os radicais livres provenientes da auto-oxidação – peroxil ($\text{ROO}\bullet$) e radical alcooxil ($\text{RO}\bullet$) — podem polimerizar e formar dímeros, trímeros, e polímeros após a oxidação lipídica em decorrência da alta temperatura e prolongado período, por exemplo, óleos de fritura ou óleos em estado avançado de armazenamento acelerado (HU; JACOBSEN, 2016).

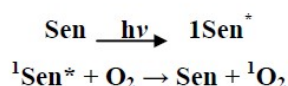
A foto-oxidação acontece quando um óleo é exposto a luz na presença de sensibilizadores como clorofila e feofitina por foto-oxidação tipo II ou riboflavina para foto-oxidação tipo I, como ilustra a **Figura 6**. Quando ativada pela luz, a clorofila reage com o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$) e produz oxigênio singleto reativo ($^1\text{O}_2$), em seguida reage com o ácido graxo insaturado (RH) para formar hidroperóxido (ROOH) (LEE et al., 2014).

Figura 6. Mecanismo da foto-oxidação.

Tipo I



Tipo II



Sen= Sensibilizadores (clorofila, feofitina); RH= Ácido graxo; $\text{R}^\bullet$ = Radical livre; ROOH = Hidroperóxido;
 $^1\text{O}_2$ = Oxigênio singleto

Fonte: Shahidi e Zhong (2010).

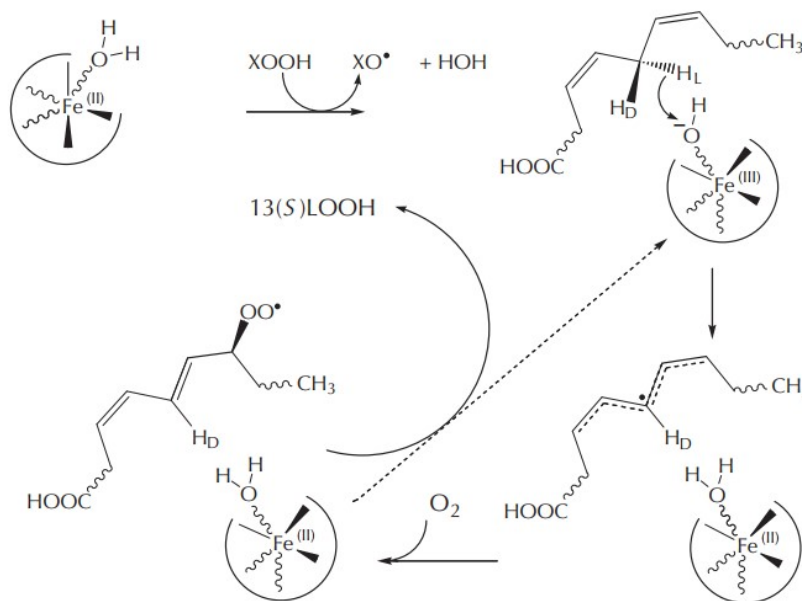
A última reação acontece quando o oxigênio singleto eletrofílico reage diretamente com a ligação de alta densidade eletrônica sem ativação do ácido graxo insaturado (CHOE; MIN, 2006). Na presença da luz, a rancidez oxidativa no óleo ocorre muito rapidamente sem existir um período de indução, gerando compostos tóxicos, que produzem sabores e odores desagradáveis, simultaneamente acontece uma descoloração que compromete a qualidade do produto (FRANKEL, 1998; MATTHAUS, 2010; SAVI et al., 2015).

A fotoxidação tipo I, acontece na presença da riboflavina (vitamina B2) que, em geral, é considerada uma substância com efeito pró-oxidante, em uma variedade de alimentos. A riboflavina tem uma atividade fotoquímica complexa quando afetada pela luz. Isto se deve à habilidade peculiar de facilmente se degradar e ser oxidada por receber e doar hidrogênio ou um elétron (CHOE; HUANG; MIN, 2005; INSISKA-RAK; SIKORSKI, 2014).

Em sistema aquoso e sob a incidência da luz, a riboflavina produz oxigênio singleto a partir do oxigênio tripleto comum. O oxigênio singleto está envolvido na destruição da riboflavina que acontece rapidamente em matrizes alimentares gordurosas na presença da luz. A riboflavina, excitada pela luz, transfere energia para o ácido graxo insaturado para formar um radical alquil que, posteriormente reage com o oxigênio tripleto e formam um radical peróxido (auto-oxidação). Deste modo, a oxidação lipídica fotossensibilizada pela riboflavina é considerada um dos fatores que causam sabor desagradável em muitos alimentos gordurosos (LEE et al., 2014).

As sementes oleaginosas e leguminosas são ricas em lipoxigenases. Durante a extração do óleo por prensagem, essa enzima, na presença de oxigênio molecular, catalisa a oxidação de ácidos graxos poli-insaturados para produzir hidroperóxidos. A ativação da lipoxigenase está exposta na **Figura 7**. Acontece pela reação com um peróxido (presentes em todos os tecidos biológicos), resultando no complexo ativado HO-Fe (III) com o grupo hidróxido coordenado servindo como base para a abstração de um átomo de H a partir do carbono metilênico. O radical livre é estabilizado por ressonância, e o O₂ é adicionado ao radical alquil nos sítios permitidos no lado oposto do substrato a partir do Fe. O radical peroxil resultante abstrai um átomo de H do grupo prostético inativo água-Fe (II) para formar o hidroperóxido do ácido graxo e faz com que a enzima retorne ao estado ativo. Ao final deste processo são liberados cetonas e aldeídos responsáveis pelos odores indesejáveis (PARKIN; FENNEMA; CLADERA-OLIVERA, 2010).

Figura 7. Mecanismo de reação da enzima lipoxigenase.



XOOH= Hidropéroxido; XO• = Radical alcoóxido; Fe (II)= Íon ferroso; Fe (III)= Íon férrico;
LOOH= Hidropéroxido; HOOC= Ácido carboxílico.

Fonte: Parkin; Fennema; Cladera-Olivera, (2010).

Para controlar a atividade das lipoxigenases são realizadas algumas técnicas no processamento de alimentos e na preparação de conservas ou molhos: branqueamento, acidificação, salga, fermentação ou aplicação de calor (LEONARDIS et al., 2013).

2.2.1 Fatores intrínsecos e extrínsecos que influenciam a oxidação lipídica

Conforme supracitado, fatores intrínsecos e extrínsecos impactam a estabilidade oxidativa e a vida de prateleira de óleos vegetais. Os fatores intrínsecos relacionados aos óleos comestíveis incluem o tipo de óleo, o grau de insaturação, o perfil de ácidos, conteúdo de ácidos graxos livres, mono e digliceróis, radicais livres e componentes menores, como clorofila, carotenoides, tocoferóis, tocotrienóis, fosfolípidios, esteróis e polifenóis (CHOE; MIN, 2009).

A presença de tocoferóis, tocotrienóis, carotenoides e polifenóis nos óleos vegetais, por exemplo, podem inibir a oxidação ou foto-oxidação (SIGER et al., 2017). Por outro lado, a umidade, os metais de transição como o ferro, os radicais livres, ácidos graxos livres, e

clorofila presentes nos óleos vegetais agem como agentes pró-oxidantes. Neste sentido, óleos com alto conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados, tende a iniciar mais rapidamente o processo de oxidação, requerendo métodos adequados para protegê-los durante o processamento, transporte e armazenamento (TIMILSENA et al., 2017).

Dentre os fatores externos que contribuem para o processo da oxidação lipídica, estão a temperatura, luz, metais de transição, enzimas, oxigênio, condições de processamento e armazenagem, embalagem, antioxidantes, relação da área de superfície e o volume de óleo, e o pH do ambiente (SABOLOVÁ et al., 2017). Com base nestes fatores, é observado que o método de extração dos óleos tem impacto direto na sua estabilidade oxidativa (DELFAN-HOSSEINI et al., 2016).

A presença do oxigênio é indispensável para oxidação lipídica, uma vez que não existe oxidação sem oxigênio. É bem compreendido que os metais de transição como ferro, reagem com os hidroperóxidos para formar radical alcóxil ($LO\cdot$), levando a formação de produtos secundários da oxidação. Neste sentido, ferro e cobre reduzem significativamente a estabilidade dos óleos (HU et al., 2017).

Na indústria de alimentos, frequentemente são adicionados antioxidantes para prevenir a oxidação nos produtos alimentícios pela eliminação de radicais livres e metais de transição com a quelatação de íons (MACHADO et al., 2014). Assim, a atividade antioxidante de extratos lipofílicos foi positivamente associada com os ácidos graxos poli-insaturados, carotenoides totais e tocoferóis (TANG et al., 2015)

Em relação a razão da área de superfície por volume de óleo, quanto menor for essa razão maior estabilidade é conferida ao óleo. Outro fator com impacto na estabilidade oxidativa de produtos alimentícios e na eficácia dos antioxidantes é o valor do pH. Por exemplo, o antioxidante quercetina mostrou forte habilidade para ligações com os metais de transição em pH neutro, porém tem um trabalho eficientemente menor em pH ácido (HU; JACOBSEN, 2016).

Consequentemente, o estudo do armazenamento dos óleos é importante para garantir a qualidade e segurança dos óleos vegetais, visto que muitas reações indesejáveis podem ocorrer durante o armazenamento, como a oxidação lipídica, isomerização e decomposição (LU et al., 2014).

2.2.2 Efeitos deletérios da oxidação lipídica

Durante o armazenamento de óleos comestíveis, substâncias tóxicas são formadas pela deterioração lipídica, e outros compostos indesejáveis (hidroperóxidos) presentes sofrem alterações. Dentre essas substâncias, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos têm recebido muita atenção, devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos. Esses compostos são oxigenados por foto-oxidação, fotólise, oxidação química, e reações microbianas ou enzimáticas (LUNDSTEDT et al., 2007).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não podem ser ignorados nos óleos comestíveis e nos alimentos fritos, devido a sua alta concentração (HUA et al., 2016; LI et al., 2016a; ZHAO et al., 2017). Embora, recentemente tenha sido demonstrado que o armazenamento de óleos brutos e refinados sob refrigeração pode inibir a formação dessas substâncias (ZHAO; GONG; WU, 2018).

O processo de fritura propicia o mecanismo da auto-oxidação e da hidrólise oxidativa nos óleos vegetais, levando a formação de produtos voláteis que reduzem o valor nutritivo e sensorial dos alimentos. Dentre os compostos voláteis formados, os principais e mais abundantes são os aldeídos, os quais são considerados tóxicos ao organismo humano, particularmente os aldeídos insaturados (HAMMOUDA et al., 2017). A formação desses compostos é dependente da composição do óleo de fritura e das condições de processamento (URIARTE; GUILLÉN, 2010).

Zhang et al. (2018), avaliaram a formação de compostos voláteis não aldeídos durante o processo de fritura, e detectaram alguns voláteis prejudiciais à saúde em concentrações consideráveis, o que significou um alerta para a segurança dos óleos vegetais utilizados nas preparações de alimentos fritos. Semelhantemente, Li et al. (2017), analisando o efeito do perfil de ácidos graxos do óleo de fritura na formação de compostos polares e absorção desses compostos pelas batatas ao longo da fritura, observaram forte correlação dos compostos polares com a presença do ácido linoleico no óleo, e, ao final da fritura as batatas apresentaram alto conteúdo de compostos polares semelhante ao óleo utilizado, o que configura um problema à saúde do consumidor, tendo em vista a toxicidade desses produtos (FARHOOSH; TAVASSOLI-KAFRANI, 2011).

Os aldeídos insaturados, compostos voláteis resultantes da degradação do óleo, são particularmente mais tóxicos que os saturados (HAMMOUDA et al., 2017). No grupo dos

aldeídos insaturados, a acroleína (2-propenal), tem se destacado por sua capacidade de induzir efeitos toxicológicos (ENDO; HAYASHI; YAMANAKA, 2013). A acroleína pode provocar odor indesejável e irritável, bem como irritação nos olhos, nariz e no trato respiratório, e ainda é potencialmente mutagênica (CASSEE et al., 1996; LIU, ZHU, XIE, 2010).

Outro produto da oxidação, que representa um risco potencial à saúde é a acrilamida (2-propenamida), classificado como provável carcinogênico humano, é um composto tóxico comumente produzido após a fritura dos alimentos. A acrilamida está presente em diversos alimentos fritos, como batata *chips*, batata frita, cereal matinal, grãos de café, *snaks* e produtos de panificação (DANIALI et al., 2016).

O rol de produtos da oxidação com efeitos deletérios à saúde do consumidor se completa com a formação de ácidos graxos *trans* induzida pelo aquecimento, uma vez que a isomerização de *Cis* para *trans* é um processo energeticamente mais favorável, através da transferência de prótons (LI et al., 2013). Esses ácidos graxos se acumulam no coração, fígado e tecidos de muitos órgãos (GANGULY et al., 2016; BHARDWAJ et al., 2016), causando o aumento do risco de diabetes tipo 2 (BHARDWAJ; PASSI; MISRA, 2011), doenças cardíacas e infarto agudo do miocárdio (MOZAFFARIAN et al., 2006; BROUWER; WANDERS; KATAN, 2013; GANGULY et al., 2016).

2.2.3 Métodos de avaliação da estabilidade termo-oxidativa

Para garantir a segurança dos óleos utilizados nos processos culinários, existem numerosos métodos analíticos que são empregados para avaliar a estabilidade térmica e oxidativa, bem como estimar a vida de prateleira dos óleos vegetais. A seleção do método analítico e dos indicadores oxidativos é um ponto crucial na análise oxidativa. Em geral, são recomendados usar ao menos dois métodos – um para analisar os produtos primários da oxidação, pela quantificação de hidroperóxidos (titulometria), e outro para detectar a presença dos produtos secundários da oxidação de modo direto ou indireto (Cromatografia gasosa; análise sensorial) (HU; JACOBSEN, 2016).

Comumente, é realizada a avaliação da oxidação lipídica em óleos vegetais através dos seguintes métodos: análise da formação de dienos conjugados e trienos conjugados, índice de hidroperóxidos, índice de acidez, epóxidos e carbonilas (DOUNY et al., 2016; CASCANT; GARRIGES; GARDIA, 2017; MARTIN-RUBIO et al., 2018). Além dos métodos físicos

empregados, como o consumo de oxigênio, produtos secundários da oxidação lipídica por cromatografia gasosa e espectroscopia na região do infravermelho (HU; JACOBSEN, 2016; UNCU; OZEN, 2015; WÓJCICKI et al., 2015).

No caso dos produtos secundários da oxidação, são quantificados o hexanal ou 2,4 – decadienal e ácido hexaenóico para os óleos/ alimentos ricos em ácidos graxos ômega 6, como os óleos de milho, soja, canola, girassol, amendoim e gergelim, bem como, a gordura de porco e da galinha. Assim também, o propanal, 1-penten-3 ou 2,4-heptadienal e ácido propanoico são quantificados nos alimentos ricos em ácidos graxos ômega 3, como peixes, algas, sementes de linhaça e chia (HU; JACOBSEN, 2016).

Deste modo, além dos métodos mencionados, existe a aplicação de métodos acelerados da oxidação, que surgiram como alternativa para prever a vida de prateleira, tendo em vista que acompanhar as alterações químicas de ocorrência natural nestes óleos demandaria muito tempo, uma vez que os fenômenos naturais da oxidação são processos lentos. O parâmetro utilizado nestes testes acelerados da oxidação é o período de indução, ou seja, o tempo necessário para atingir uma mudança na taxa de oxidação ou nível de rancidez detectável. A descrição dos métodos acelerados da oxidação mais comumente utilizados nas rotinas de pesquisas acadêmicas (**Quadro 1**).

Os métodos acelerados demonstrados no **quadro 1**, são amplamente utilizados para analisar a efetividade de antioxidantes naturais ou sintéticos (YANG et al., 2016; BODOIRA et al., 2017; FABRICE et al., 2017), assim como, o comportamento oxidativo de óleos vegetais de acordo com o processamento sofrido e a sua composição (DOUNY et al., 2016; TIMILSENA et al., 2017).

As técnicas espectroscópicas como a ressonância magnética nuclear de hidrogênio e a espectroscopia na região do infravermelho, têm sido utilizados em substituição aos testes padrões titulométricos na avaliação da estabilidade oxidativa de óleos. Eles tendem a apresentar resultados mais fidedignos, por minimizar as etapas de análise, não degradar a amostra, e serem altamente sensíveis (WANASUNDARA; SHAHIDI, 1995; POPESCU et al., 2015; YEBOAH et al., 2017; TAN et al., 2017; ZHU FAN, 2017).

Quadro 1. Métodos acelerados comumente utilizados nas análises de estabilidade termo-oxidativa dos óleos vegetais.

Tipo de Métodos	Objetivo	Metodologia
Teste de estufa (<i>Schaal Oven Test</i>)	Simular o menor grau de oxidação da amostra, apresentando correlação com o ensaio de vida útil.	As amostras são examinadas em intervalos de tempos regulares, avaliando-se o estado de oxidação do produto (Índice de peróxido, iodo, acidez, p-anisidina, dienos conjugados, determinação de voláteis, análise sensorial) (PRZYBYLSKI et al., 1993).
Rancimat	Obter os produtos voláteis (produtos secundários da oxidação) que são formados após a iniciação forçada da oxidação sob temperatura de 110 °C, os quais são arrastados pelo fluxo de ar que passa através do óleo.	A análise é realizada através do registro das variações da condutividade da água deionizada, utilizada para coleta dos produtos voláteis provenientes da amostra (COSSIGNANI; SIMONETTI; DAMIAN, 2005).
Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)	Mensurar a liberação de energia da reação de oxidação.	É realizada diretamente na amostra usando um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variação de temperatura e pressão (DUNN, 2006).
PetroOXY	Avaliar o tempo gasto até a queda de pressão na câmara de ensaio (período de indução em horas).	A amostra de óleo é colocada dentro da câmara de ensaio, hermeticamente fechada e aquecida em conjunto com o oxigênio (NEUMANN; JEBENS; WIEMBICKI, 2008; MACHADO et al., 2014).
Termogravimetria (TG/DTG)	Avaliar a capacidade da substância manter suas propriedades originais mediante um processamento térmico.	Monitoramento da perda de massa da amostra durante o aquecimento. A variação da massa é registrada em função do aumento da temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009)

Fonte: Autoria própria.

2.2.3.1 Análise no infravermelho

A técnica do infravermelho mensura a absorção da radiação eletromagnética em intervalos que propiciam energia suficiente para introduzir transições entre o estado vibracional das ligações entre as moléculas. Para detectar todos os grupos funcionais na amostra, o espectrômetro de infravermelho digitaliza a frequência total e a faixa de energia, logo traça a intensidade de absorção em função da frequência (números de onda/cm) em um espectro. No espectro, os picos aparecem onde os grupos funcionais presentes na molécula absorvem energia, com a intensidade do pico proporcional ao número de grupos presentes, uma vez que cada grupo funcional tem um modo de vibração, e uma frequência característica de absorção de energia, fornecendo um meio de identificação (COSTA FILHO, 2014; HU; JACOBSEN, 2016).

As frequências e intensidade dos picos fornecem uma base para a identificação de estruturas em moléculas puras, ou para acompanhar as alterações em materiais durante as reações químicas ou tratamentos, sendo geralmente mais utilizados no monitoramento da oxidação lipídica. Finalmente, a oxidação lipídica é monitorada pela emissividade de uma banda a 2900 nm, o que corresponde à formação de hidroperóxidos (HU; JACOBSEN, 2016; VIEIRA; PASQUINI, 2013; AMMARI et al., 2013).

2.2.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) pode fornecer informações detalhadas sobre os tipos e quantidades de diferentes grupos funcionais no óleo vegetal, que podem ser organizadas em uma imagem geral da estrutura e configuração (GUILLÉN; CABO, 2002; GUILLÉN; GOICOECHEA, 2007; GUILLÉN; RUIZ, 2008). Ela apresenta a vantagem de ser uma análise rápida, cerca de 10 minutos por amostra. Além disso, as amostras requerem pré-tratamento e manuseio simples, o que demanda menos artefatos e erros de análise. A necessidade de eliminação de água e outros prótons não inerentes à amostra, representa uma limitação. Como solução desta limitação, para eliminar a

interferência do próton, são utilizados solventes deuterados tais como CDCl_3 (clorofórmio deuterado) para dissolver os lípidos (CRAVERO; LABADIE; SIERRA, 2000; LIAO, 2013).

A RMN ^1H gera um espectro em que se pode observar características dos óleos vegetais oxidados (MARTÍNEZ-YUSTA; GUILLÉN, 2014). A análise dos espectros de RMN ^1H é baseada na atribuição de sinais de ^1H , para diferentes tipos de prótons, e no tratamento subsequente dos valores obtidos da integração desses sinais (GUILLÉN; RUIZ, 2003).

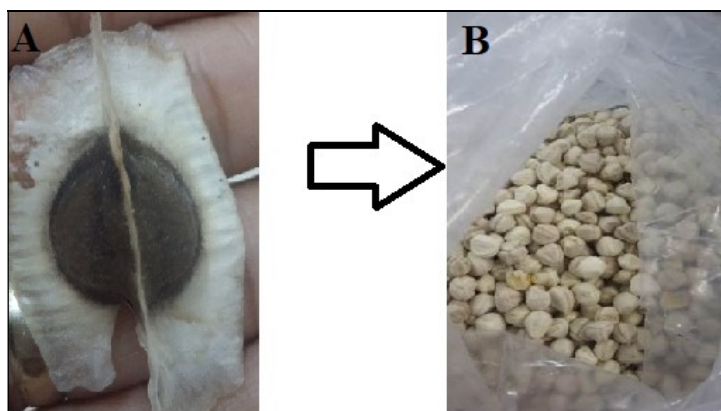
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAGEM E ETAPAS DE EXECUÇÃO DO ESTUDO

Os óleos de canola, soja e o azeite de oliva extra-virgem foram adquiridos no comércio local da cidade de João Pessoa-PB. Todos os óleos e o azeite foram acondicionados em embalagens próprias sob refrigeração, para evitar as variações de temperatura ambiente durante o armazenamento.

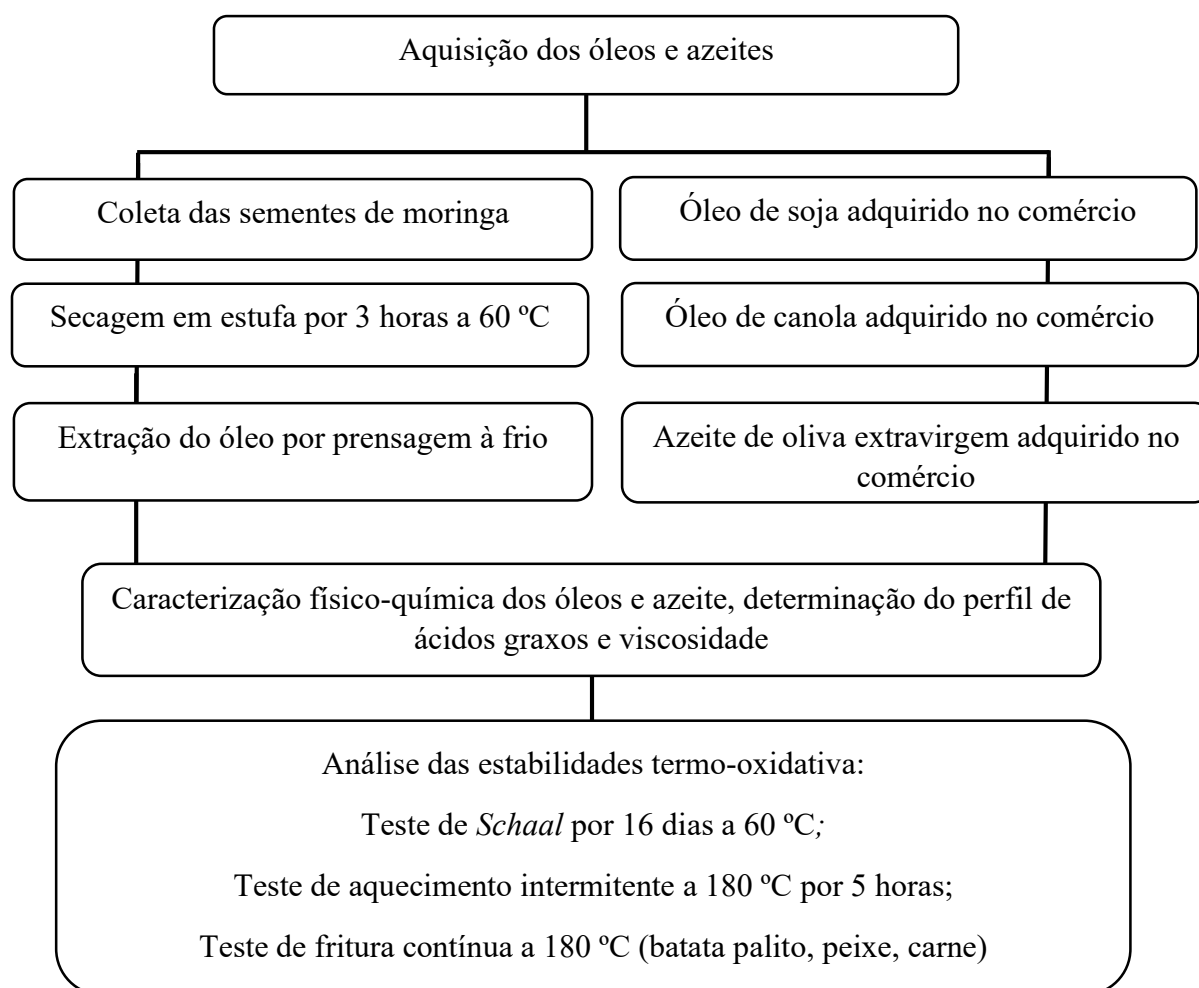
As sementes de moringa (*Moringa oleifera*) foram coletadas no mês de abril, no período chuvoso, no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em João Pessoa – PB. A espécie da moringa foi identificada pela botânica Maria do Céu e a exsicata se encontra depositada no Herbário Lauro Pires Xavier codificada por JPB 63.524, em João Pessoa - PB. Estas sementes (aproximadamente 1 kg) foram coletadas quando as vagens se apresentaram secas, desprendendo-se com facilidade da planta e com coloração marrom, ou seja, quando o fruto estava maduro (**Figura 8 A**). As vagens de um mesmo lote foram abertas para coleta das sementes, que foram descascadas (**Figura 8 B**) e colocadas para secar em estufa a 60°C por 3 horas para eliminar o excesso de umidade. Em seguida, as sementes foram prensadas mecanicamente em porções de 250 g, numa prensa com uma pressão correspondente a 30 toneladas. O óleo foi filtrado à vácuo para eliminação das impurezas, e armazenado em vidro âmbar a 4°C , com preenchimento de gás nitrogênio na *headspace*. Os óleos foram analisados conforme delineamento do estudo apresentado na **Figura 9**.

Figura 8. Sementes da moringa: A) Com casca. B) Sem casca.



Fonte: Autoria própria.

Figura 9. Fluxograma do delineamento do estudo.



Fonte: Autoria própria.

3.2 LOCAL DE EXECUÇÃO DOS EXPERIMENTOS

As etapas de extração dos óleos, caracterização físico-química, avaliação do perfil de ácidos graxos e análise da estabilidade térmico-oxidativa foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), exceto a análise termogravimétrica que foi realizada no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), enquanto que as análises de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foram realizadas no Laboratório Multiusuários de Caracterização e Análises (LMCA) que faz parte do Instituto de Pesquisa em Fármacos e Medicamentos (IPeFarM) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

3.3.1 Índice de acidez

Para determinar o índice de acidez foi utilizado o método NBR 11115 da ABNT (2014). Foi pesado 2,5 g de cada óleo em um erlenmeyer e adicionado 12,5 mL de uma mistura de éter etílico e etanol 1:1 que terá ação de solvente. Em seguida, foram adicionadas 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulado com uma solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, até atingir a coloração rósea. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra. O índice de acidez (IA) foi calculado de acordo com a equação:

$$\text{IA} = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 56,1}{\text{Peso da amostra (g)}}$$

Em que: IA = índice de acidez; M = concentração da solução de KOH (mol L^{-1}); V_A = volume de KOH gasto na titulação da amostra (mL); V_B = volume de KOH gasto na titulação do branco (mL); P = massa da amostra (g) e 56,1 = massa molecular de KOH.

3.2.2 Índice de iodo

Na determinação do índice de iodo foi utilizada a solução de Wijis de acordo com o método Cd 1-25 da AOCS (2012), no qual 0,25 g de cada óleo foram medidos em erlenmeyer de 500 mL, seguidos da adição de 10 mL de cicloexano. Foi adicionado 25 mL de solução de Wijis e, com o erlenmeyer fechado, agitado cuidadosamente com movimento de rotação para homogeneizar. Foi deixado em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 minutos. Foi adicionado 10 mL de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água previamente fervida e fria. Foi titulado com tiosulfato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ até o desaparecimento da coloração escura. Em seguida, foi adicionado 1 mL de solução indicadora de amido 1 % e continuada a titulação até o completo desaparecimento da cor cinza. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra. O índice de iodo foi calculado de acordo com a equação:

$$II = \frac{(V_A - V_B) \text{ mL} \times M \text{ do Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 12,69}{P \text{ da amostra (g)}}$$

Em que: V_B = volume gasto na titulação do branco (mL); V_A = volume gasto na titulação da amostra (mL); P = massa da amostra (g); M = concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol.L⁻¹) e 12,69 = fator de correção.

3.2.3 Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi determinado pelo método Cd 8-53 da AOCS (2012). Foram dissolvidas 5 g das amostras de óleo em 30 mL de uma solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v), seguida da adição de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. A mistura foi colocada em repouso por exatamente um minuto e em seguida foram adicionados 30 mL de água recém fervida e 0,5 mL de solução de amido a 1 %. O iodo liberado foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, até o clareamento total da solução. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra. Os cálculos foram feitos a partir da equação:

$$IP = \frac{N \times (V_A - V_B) \times 1000}{P \text{ da amostra (g)}}$$

Em que: N = normalidade da solução de Na₂S₂O₃; V_A = volume da solução de Na₂S₂O₃ consumido pela amostra (mL); V_B = volume da solução de Na₂S₂O₃ consumido pelo branco (mL) e P = massa da amostra (g).

3.2.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado de acordo com o método da ABNT NBR 10441 (AOCS, 2012). Inicialmente foi pesado 2 g de lipídio em um erlenmeyer de 250 mL limpo e seco, em seguida, foi adicionado 25 mL de KOH alcoólica e depois foi colocado em chapa-aquecedora durante 30 minutos. Após a retirada do recipiente do banho-maria foi titulada a amostra, após o resfriamento, com HCl à 0,5 mol.L⁻¹, usando como indicador 2 gotas de fenolftaleína. A prova em branco, foi realizada nas mesmas condições, porém sem a amostra. A partir da diferença do volume de titulante na titulação do branco com a amostra, a equação a seguir foi utilizada para determinar o índice de saponificação:

$$\text{Equação : IS} = (V_b - V_a) \times 28,05 / M$$

Onde, V_b = volume de HCl gasto na titulação do branco em mL, V_a = volume de HCl gasto na titulação da amostra em mL e M = massa da amostra em gramas.

3.2.5 Viscosidade

A viscosidade cinemática foi determinada através do método ABNT NBR 10441 (AOCS, 2012). As amostras dos óleos foram analisadas em viscosímetro cinemático manual (Modelo: ME – 18V, Fabricante JULABO, N° de série 12876), ajustado na temperatura de 40 °C. Foi medido 10 mL da amostra de óleo com um pipetador automático, em seguida foi colocada no tubo em U, o qual foi acoplado ao viscosímetro já com temperatura estabilizada em 40 °C. Com auxílio de uma seringa, a amostra contida no tubo foi succionada até acima da

primeira marca do tubo. O cronômetro foi acionado quando a amostra escorreu da primeira marca até a segunda, anotando-se o tempo de escoamento. O cálculo da viscosidade será feito utilizando-se a seguinte equação:

$$V_{1,2} = C \times t_{1,2}$$

C = constante de calibração do viscosímetro (0,03301); $V_{1,2}$ = viscosidade cinemática (mm^2/s);

$t_{1,2}$ = tempo de fluxo para t_1 e t_2 em segundos.

3.2.6 Perfil de ácidos graxos

Os óleos foram esterificados com metanol seguindo metodologia descrita por Hartman e Lago (1973). Foi pesado 30 mg do óleo em tubo de ensaio, adicionado 4 mL de Hidróxido de Sódio metanólico na concentração de 0,5 N. O tubo foi fechado e aquecido em banho maria até dissolução dos glóbulos de gordura, ou seja, até a solução ficar transparente, por 3 minutos, logo foi resfriado em água corrente. Em sequência, foi adicionado 5 mL de reagente esterificante e aquecido em banho maria por 5 minutos. A amostra foi resfriada, e adicionou-se 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio, seguindo para agitação do tubo, por 30 segundos, depois adicionou-se 4 mL de hexano, e agitou-se novamente o tubo. Para finalizar o processo, foi coletado o sobrenadante e o hexano foi evaporado com adição de gás nitrogênio.

A quantificação foi obtida por curva de calibração com padrões de ésteres metílicos (Supelco® 37 Component FAME Mix), utilizando um GCMS-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipado com uma coluna Durabound DB-23 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). A temperatura do injetor e do detector foram fixados em 230 °C e temperatura da coluna em 90 °C. O gradiente de eluição na coluna foi de 90 a 150 °C (10 °C/min), 150 a 200 °C (2 °C/min), 200 a 230 °C (10 °C/min), o tempo total de corrida de 39 minutos com um split de 100. Foi utilizado o gás hélio como transportador.

A caracterização dos perfis dos ésteres foi feita por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

3.3 ANÁLISES DA ESTABILIDADE TÉRMICA E OXIDATIVA

3.3.1 Rancimat

Os ensaios de estabilidade oxidativa foram realizados em duplicata no equipamento 873 Biodiesel Rancimat (Metrohm, Herisau, Suíça) utilizando a metodologia da AOCS Cd 12b-92 (2009). Neste método, 2 g da amostra foram envelhecidas a 110 °C, sob fluxo constante de ar (10 L.h⁻¹). O resultado foi expresso como período de indução (PI), determinado automaticamente a partir do ponto de inflexão da curva, pelo programa que acompanha o equipamento.

3.3.2 PetroOXY

O PetroOxy, foi outro teste acelerado realizado para análise da estabilidade térmica e oxidativa dos óleos em estudo. As amostras de óleo (5 mL) foram submetidas a 110° C, e colocadas numa câmara hermética, pressurizada com oxigênio (700 kPa), no equipamento da marca PETROTEST.

O progresso do processo de oxidação se dá pela queda de pressão na câmara, o que significa a ocorrência do consumo de oxigênio. Os resultados foram expressos em tempo de indução (horas). O período de indução é o tempo decorrido entre o início do teste e o ponto de ruptura, que é definido como uma queda de pressão de 10% abaixo da pressão máxima detectada na curva de pressão versus tempo (NEUMAN; JEBENS; WIERZBICKI, 2008).

3.3.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas (TG/DTA) dos óleos vegetais foram obtidas em um analisador térmico simultâneo TG-DTA da marca Shimadzu e modelo DTG-60H (Kyoto,

Japão) em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, até 700 °C, utilizando cadinho de alumina e massa de aproximadamente 5 mg (VERŞAN KÖK; VARFOLOMEEV; NURGALIEV, 2017).

3.3.4. Teste de Schaal

O teste de estufa foi realizado com pequenas modificações do método descrito por Silva, Borges e Ferreira (1998). As amostras (25 mL) de óleo foram acondicionadas em Erlenmeyer de 50 mL, em estufa termostatzada ($60 \pm 3^{\circ}\text{C}$) com circulação de ar durante dezesseis dias. Foram coletadas alíquotas de 1 mL em eppendorfs para análise de espectroscopia no Infravermelho, em dias alternados, totalizando oito amostras para cada óleo do estudo.

3.3.5 Infravermelho

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais das amostras de óleo sem tratamento e tratados termicamente. Foi utilizado o equipamento Espectrofotômetro IR prestige-21 (marca Shimadzu, Tokio, Japão). Ensaios realizados por reflectância utilizando acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) (CASCANT; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2017).

3.3.6 Ressonância Magnética Nuclear ¹H

A determinação dos ácidos graxos por *RMN ¹H* foi realizada através das equações apresentadas no estudo de Guillén e Ruiz (2003). As amostras de cada óleo foram dissolvidas no clorofórmio deuterado (CDCL₃) contendo o TMS (Tetrametilsilano) como padrão interno (1%), com amostras na concentração de 50 mg.mL⁻¹, e colocadas em tubos de 5 mm de

diâmetro. Os espectros de RMN ^1H foram obtidos no espectrômetro da marca Bruker, modelo Ascend™, operando para hidrogênio numa frequência de 400 MHz (Berlim, Alemanha). Os resultados foram expressos em porcentagem molar, calculados a partir das integrais dos sinais de hidrogênios dos triacilglicerídios presentes nos óleos (GUILLÉN; RUIZ, 2003).

3.3.7 Teste de aquecimento intermitente

O teste de aquecimento intermitente foi realizado a fim de mimetizar o uso dos óleos vegetais em estabelecimentos comerciais e doméstico, em que são aquecidos e reaquecidos diversas vezes (BHARDWAJ et al., 2016; ZHANG et al., 2015). Neste teste, foram utilizadas 20 g das amostras de óleo em Erlenmeyer de 125 mL, aquecidos a temperatura de fritura de 180 °C em chapa aquecedora. Foram coletadas amostras em *eppendorf* a cada 30 minutos de aquecimento, totalizando 5 horas de aquecimento.

3.3.8 Teste de fritura por imersão

O teste de fritura contínua foi realizado por imersão, semelhante ao protocolo de Juárez et al. (2011). Amostras de 5 mL de cada óleo, foram colocadas em cápsulas de alumínio, e uma chapa aquecedora com a temperatura controlada através de um termômetro (180 °C). Foram selecionados três alimentos com distintas composições e características, peixe (sardinha), carne bovina (bife), e batata palito congelada, para serem fritos. Cada um deles foram pré-preparados através de cortes e uniformização dos tamanhos com auxílio de um paquímetro. As amostras de bife, batata palito e peixe foram de 5 mm, 8 mm, e 10 mm, respectivamente. As amostras de óleo foram coletadas a cada 30 minutos, e após 60 minutos foi adicionado 1 mL de óleo novo a fim de verificar a influência da reposição de óleo durante as frituras prolongadas, coletando-se a terceira amostra após 90 minutos de fritura para análise por RMN ^1H .

3.4 ANÁLISES DOS DADOS

Os dados quantitativos foram submetidos ao teste de normalidade Kolmogorov-Smirnov. Os dados com distribuição normal (média e desvio-padrão) foram submetidos a análise de variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey para comparação das médias, com nível de significância $p < 0.05$. Na análise dos resultados, foi utilizado o software *Statistica*, *Origin pro 8* para plotar os gráficos do infravermelho, *Mnova 6.0* para visualizar os espectros de RMN de ^1H , e *TA60* para obter os gráficos da análise termogravimétrica (TG/DTG).

REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, S. M. et al. Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 105, n. 308, p. 1382–1389, 2007.

ABDULKARIM, S. M. et al. Some physico-chemical properties of *Moringa oleifera* seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, v. 93, p. 253–263, 2005.

AGIOMYRGIANAKI, A.; PETRAKIS, P. V.; DAIS, P. Influence of harvest year, cultivar and geographical origin on Greek extra virgin olive oils composition: A study by NMR spectroscopy and biometric analysis. **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2561–2568, 2012.

AKIL, E. et al. Oxidative Stability and Changes in Chemical Composition of Extra Virgin Olive Oils After Short - Term Deep - Frying of French Fries. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 92, p. 409–421, 2015.

AKOH, D.B. MIN. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**, CRC Press, New York, p. 387–388, 2008.

ALADEDUNYE, F.; PRZYBYLSKI, R. Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2373–2378, 2013.

AMMARI, F.; BOUVERESSE, D. J.; RUTLEDGE, D. N. et al. Independent components analysis applied to mid-infrared spectra of edible oils to study the thermal stability of heated oils. **Food measure**, p. 90–99, 2013.

ANWAR, F. et al. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, v. 103, p. 1181–1191, 2007.

AOCS Cd 19-90, 2012. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. AOCS Press, Champaign, IL.

AOCS Cd 8b-90, 2011. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. AOCS Press, Champaign, IL.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Disponível em:
<<http://www.abnt.org.br/noticias/2921-insumos-substancias-graxas-determinacao-do-indice-de-acidez>>. Acesso: 21 fev. 2017.

Associação das Indústrias Brasileiras de Óleos vegetais. Disponível em:
<http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/06092017-160609-06_09_2017_-_istoe.pdf> Acesso em: 20 de out. 2017.

BALLUS, A. C. et al. A quantitative study on the phenolic compound, tocopherol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oils produced in the southeast region of Brazil. **Food Research International**, v. 62, p. 74–83, 2014.

BAPTISTA, A. T. A. et al. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* Lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, 2017.

BARRADAS FILHO, A. O. et al. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. **Fuel**, v.145, p.127-135, 2015.

BELKOVA, B. et al. Impact of vacuum frying on quality of potato crisps and frying oil. **Food Chemistry**, v. 241, p. 51–59, 2018.

BENDSEN, N. T. et al. Consumption of industrial and ruminant trans fatty acids and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of cohort studies. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 65, n. 7, p. 773–783, 2011.

BHARDWAJ, S. et al. Effect of heating/reheating of fats/oils, as used by Asian Indians, on trans fatty acid formation. **Food Chemistry**, v. 212, p. 663–670, 2016.

BHARDWAJ, S.; PASSI, S. J.; MISRA, A. Overview of *trans* fatty acids: Biochemistry and health effects. **Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews**, v. 5, n. 3, p. 161–164, 2011.

BHUTADA, P.R., et al. Solvent assisted extraction of oil from *Moringa oleifera* Lam. seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 82, p. 74–80, 2016.

BODOIRA, R. M. et al. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 107–113, 2017.

BORGES, T. H. et al. Characterization of Arbequina virgin olive oils produced in different regions of Brazil and Spain : Physicochemical properties , oxidative stability and fatty acid profile. **Food Chemistry**, v. 215, p. 454–462, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária- ANVISA. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Resolução - RDC 270**. v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2005.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento. **Embrapa/Divulgação**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/mapa-vai-publicar-normas-para-a-producao-nacional-do-azeite-de-oliva/azeitona-embrapa.jpg/view>> Acesso em: 20 de nov. 2017.

BROUWER, I. A.; WANDERS, A. J.; KATAN, M. B. *Trans* fatty acids and cardiovascular health: research completed? **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 67, n. 5, p. 541, 27, 2013.

CAMPBELL, B. DA C. **Figura 18 -Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica | Figure 5 of 11**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/314208877_fig5_Figura-18-Esquema-geral-do-mecanismo-de-oxidacao-lipidica>. Acesso em: 2 out. 2017.

CANOLA. Winnipeg: Canola Council Of Canada, [1999]. 23 p.

CASAL, S. et al. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2972–2979, 2010.

CASCANT, M. M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Comparison of near and mid infrared spectroscopy as green analytical tools for the determination of total polar materials in fried oils. **Microchemical Journal**, v. 135, p. 55–59, 2017.

CASSEE, F. R. et al. Toxicity of formaldehyde and acrolein mixtures: in vitro studies using nasal epithelial cells. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 48, n. 6, p. 481–483, 1996.

CECI, L. N.; MATTAR, S. B.; CARELLI, A. A. Chemical quality and oxidative stability of extra virgin olive oils from San Juan province (Argentina). **Food Research International**, v. 100, p. 764–770, 2017.

CESARINI, S.; DIAZ, P.; NIELSEN, M. Exploring a new, soluble lipase for FAMES production in water-containing systems using crude soybean oil as a feedstock. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 484–487, 2013.

CHEN, B.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Impact of diacylglycerol and monoacylglycerol on the physical and chemical properties of stripped soybean oil. **Food Chemistry**, v. 142, p. 365–372, 2014.

CHEW, S.; TAN, C.; NYAM, K. Application of Response Surface Methodology for Optimizing the Deodorization. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 144–151, 2017.

CHIOU, A.; KALOGEROPOULOS, N. Virgin Olive Oil as Frying Oil. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 0, p. 1–15, 2017.

CHOE, E.; HUANG, R.; MIN, D. B. Chemical Reactions and Stability of Riboflavin in Foods. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. 28–36, 2005.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 4, p. 345–358, 2009.

CHOE, E.; MIN, D.B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 169–186, 2006.

COSSIGNANI, L.; SIMONETTI, S. M.; DAMIANI, P. Biocatalyzed acidolysis of olive oil triacylglycerols with 9c,11t and 10t,12c isomers of conjugated linoleic acid. **European Food Research and Technology**, v. 220, n. 3–4, p. 267–271, 2005.

CRAVERO, R. M.; LABADIE, G. R.; SIERRA, M. G. Using Empirical Rules from ^{13}C NMR Analysis to Determine the Stereochemistry of the Epoxide Located at the 5,6-position of Decalinic Systems. **Molecules**, v. 5, n. 3, p. 323–324, 2000.

CUI, Y. et al. Effect of traditional Chinese cooking methods on fatty acid profiles of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 233, p. 77–84, 2017.

DANIALI, G. et al. Acrylamide formation in vegetable oils and animal fats during heat treatment. **Food Chemistry**, v. 212, p. 244–249, 2016.

DELFAN-HOSSEINI, S. et al. Effect of extraction process on composition, oxidative stability and rheological properties of purslane seed oil. **Food Chemistry**, v. 222, p. 61–66, 2016.

DOUNY, C. et al. Linseed oil presents different patterns of oxidation in real-time and accelerated aging assays. **Food Chemistry**, v. 208, p. 111–115, 2016.

DRIDI, W. et al. Characterization of lipid oxidation in plant oils by micro-calorimetry. **Food Chemistry**, v. 197, p. 709–713, 2016.

DUNFORD, N. T. Advancements in Oil and Oilseed Processing. In: **Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2012. p. 115–143.

EMBRAPA. Disponível em: < <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm> > Acesso em: 20 de nov. 2017.

EMBRAPA. Histórico da Soja. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/historia>>. Acesso em: 21 de nov. 2017.

ENDO, Y.; HAYASHI, C.; YAMANAKA, T. Linolenic Acid as the Main Source of Acrolein Formed During Heating of Vegetable Oils. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 90, p. 959–964, 2013.

ESPOSTO, S. et al. Effect of light exposure on the quality of extra virgin olive oils according to their chemical composition. **Food Chemistry**, v. 229, p. 726–733, 2017.

FABRICE, T. D. et al. Effects of Soursop flowers (*Annona muricata L.*) extract on chemical changes of refined palm olein stored at frying temperature. **Food Science and Human Wellness**, p. 0–7, 2017.

FAOSTAT. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>, acesso em: 01 de nov. 2017.

FARHOOSH, R.; EINAFAHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 933–938, 2009.

FLAKELAR, C. L. et al. Canola (*Brassica napus*) oil from Australian cultivars shows promising levels of tocopherols and carotenoids, along with good oxidative stability. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 42, p. 179–186, 2015.

FOOD INGREDIENTS BRASIL Nº 29, p. 38-45, 2014. Disponível em: </ http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060396904001464897555.pdf> . Acesso em: 04 de out. 2017.

FOTOUO-M, H.; TOIT, E. S.; ROBBERTSE, P. J. Effect of storage conditions on Moringa oleifera Lam . seed oil : Biodiesel feedstock quality. **Industrial Crops & Products**, v. 84, p. 80–86, 2016.

FRANKEL, E.N. **Lipid Oxidation**, 1ª ed. The Oily Press, Bridgwater, England, p. 43–54, 79–81, 99–113, 1998.

FRANKEL, E.N. **Lipid Oxidation**, 2ª ed. PJ Barnes and Associates, Bridgwater, England, 2005.

GANGULY, R. et al. Ruminant and industrial trans-fatty acid uptake in the heart. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 31, n. 2016, p. 60–66, 2016.

GHAZANI, S. M.; GARCÍA-LLATAS, G.; MARANGONI, A. G. Minor constituents in canola oil processed by traditional and minimal refining methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 5, p. 743–756, 2013.

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.

GUAN, M. et al. A Study on Triacylglycerol Composition and the Structure of High-Oleic Rapeseed Oil. **Engineering**, v. 2, n. 2, p. 332–333, 2016.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v. 77, p. 503–510, 2002.

GUILLÉN, M. D.; GOICOECHEA, E. Detection of Primary and Secondary Oxidation Products by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and 1 H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in Sunflower Oil during Storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 10729–10736, 2007.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. ^1H nuclear magnetic resonance as a fast tool for determining the composition of acyl chains in acylglycerol mixtures. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 502–507, 2003.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Monitoring of heat-induced degradation of edible oils by proton NMR. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 110, p. 52–60, 2008.

GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. Monitoring the oxidation of unsaturated oils and formation of oxygenated aldehydes by proton NMR. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, n. 7, p. 36–47, 2005.

GUNSTONE, F. D. (ED.). **Vegetable Oils in Food Technology: Composition, proprieties and uses**. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2011.

GUO, Q. et al. Modulating fat digestion through food structure design. **Progress in Lipid Research**, v. 68, p. 109–118, 2017.

GUPTA, S. et al. Nutritional and medicinal applications of *Moringa Oleifera* Lam.—Review of current status and future possibilities. **Perspectives in Medicine**, 2017.

HAMMOUDAA, 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.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 6, p. 475–476, 1973.

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

HU, M.; JACOBSEN, C. **Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

HU, Y. et al. Metal ions accelerated phytosterol thermal degradation on Ring A & Ring B of steroid nucleus in oils. **Food Research International**, v. 100, p. 219–226, 2017.

HUA, H.; ZHAO, X.; WU, S.; LI, G. Impact of refining on the levels of 4-hydroxy- trans-alkenals, parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in soybean and rapeseed oils. **Food Control**, v. 67, p. 82–89, 2016.

IBGE. **Pesquisa dos orçamentos familiares 2008/2009**. Disponível em:

<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_analise_consumo/default.shtm> Acesso em: 19 de out. 2017.

INSISKA-RAK, M.; SIKORSKI, M. Riboflavin interactions with oxygen - A survey from the photochemical perspective. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 47, p. 15280–15291, 2014.

JABEUR, H. et al. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with Soybean Oil, Corn Oil, and Sunflower Oil by Using GC and HPLC. **Journal Of Food Agricultural And Food Chemistry**, v. 62, p. 4893–4094, 2014.

JUÁREZ, M. D. et al. Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods. **Food Control**, v. 22, n. 12, p. 1920–1927, 2011.

LEE, Y. H. et al. Effect of riboflavin on the photo-oxidative stability of vegetable oil in salad dressing. **Food Chemistry**, v. 152, n. 2014, p. 349–354, 2014.

LEONARDIS, A. et al. Effects of polyphenol enzymatic-oxidation on the oxidative stability of virgin olive oil. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 2001–2007, 2013.

LI, A. et al. Thermally induced isomerization of linoleic acid in soybean oil. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 166, p. 55–60, 2013.

LI, G. et al. Effect of frying and aluminium on the levels and migration of parent and oxygenated PAHs in a popular Chinese fried bread youtiao. **Food Chemistry**, v. 209, p. 123–130, 2016b.

LI, X. et al. A combination of chemometrics methods and GC-MS for the classification of edible vegetable oils. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 155, p. 145–150, 2016a.

LI, X. et al. Effects of frying oils' fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep-frying process. **Food Chemistry**, v. 237, p. 98–105, 2017.

LIAO, C. H. **Comparison of Chemical Assays Used to Determine Epoxides in Oxidized Lipids**. M.S. Food Science, Rutgers University, New Brunswick, NJ, 2013.

LIN, Y. et al. Thermal stability of plant sterols and formation of their oxidation products in vegetable oils and margarines upon controlled heating. **Chemistry and Physics of Lipids**, n. 2016, p. 1–9, 2016.

LIU, X.; ZHU, M.; XIE, J. Mutagenicity of acrolein and acrolein-induced DNA adducts. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 20, n. 1, p. 36–44, 2010.

LU, F. S. H. et al. Effect of temperature towards lipid oxidation and non-enzymatic browning reactions in krill oil upon storage. **Food Chemistry**, v. 157, p. 398–407, 2014.

LUNDSTEDT, S. et al. Sources , Fate , and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 36, n. 6, p. 475–485, 2007.

MACHADO, Y. L. et al. Antioxidant Stability in Vegetable Oils Monitored by the ASTM D7545 Method. **Journal - American Oil Chemistry Society**, v. 91, p. 1139–1145, 2014.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos**, 2015. (Nota técnica).

MARTÍNEZ-YUSTA, A.; GUILLÉN, M. D. Deep-frying. A study of the influence of the frying medium and the food nature, on the lipidic composition of the fried food, using ¹H nuclear magnetic resonance. **Food Research International**, v. 62, p. 998–1007, 2014.

MARTIN-RUBIO, A. S. et al. Prooxidant effect of α -tocopherol on soybean oil. Global monitoring of its oxidation process under accelerated storage conditions by ¹H nuclear magnetic resonance. **Food Chemistry**, v. 245, p. 312–323, 2018.

MATTHAUS, B. **Oxidation of edible oil**. In: Decker, E.A., Elias, R.J., McClements, D.J. (Eds.), **Oxidation in Foods and Beverage and Antioxidant Applications. Management in Different Industry Sectors**, v. 2. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Cambridgeshire, p. 183–237, 2010.

MERRIL, L. I. et al. Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils with Added Antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 771–776, 2008.

MIR-BEL, J.; ORIA, R.; SALVADOR, M. L. Deep-fat frying under moderate vacuum of potato cylinders. **International Journal of Food Science e Technology**, v. 47, n. 7, p. 1369–1377, 2012.

MOLÍK, J.; POKORNY, J. Physical refining of edible oils.pdf. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 102, p. 472–486, 2000.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artiber, p.324, 2009.

MOZAFFARIAN, D. et al. Trans Fatty Acids and Cardiovascular Disease. **The New England Journal of Medicine**, v. 15, n. 13, p. 1601–1613, 2006.

MUHAMMAD, I. H.; ASMAWI, M. Z.; ABDUL, N.; KHAN, K. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 6, n. 10, p. 896–902, 2016.

NEUMANN, A.; JEBENS, T.; WIEMBICKI, V. A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels. **American Laboratory**, v. 40, p. 22–23, 2008.

OGUNSINA, B. S. et al. Quality characteristics and stability of Moringa oleifera seed oil of Indian origin. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 3, p. 503–510, 2011.
OGUNSINA, B.; OLATUNDE, G.; ADELEYE, O. Effect of pre-treatments on mechanical oil expression from Dika Kernels. **Nigerian Food Journal**, v.32, n.1, p.1-9, 2014.

Oilseeds: World Market and Trade. United States Department of Agriculture, 2016.

PAL, U. S. et al. Effect of refining on quality and composition of sunflower oil. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 4613–4618, 2014.

PAPANTONIOU, K. et al. trans Fatty acid consumption, lifestyle and type 2 diabetes prevalence in a Spanish population. **European journal of nutrition**, v. 49, p. 357–364, 2010.

PISCOPO, A. et al. Characterization of monovarietal olive oils obtained from mills of Calabria region (Southern Italy). **Food Chemistry**, v. 213, p. 313–318, 2016.

POPESCU, R., COSTINEL, D., DINCA, R. O., MARINESCU, A. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Control**, v. 48, p. 84–90, 2015.

PRZYBYLSKI, R. L. J. ; MALCOLMSON, N. A. M.; ESKIN, S. D. J.; MICKLE, R. C. Stability of Low Linolenic Acid Canola Oil to Accelerated Storage at 60°C. **Food Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 205–209, 1993.

QI, B. et al. Differential scanning calorimetry study - Assessing the influence of composition of vegetable oils on oxidation. **Food Chemistry**, v. 194, p. 601–607, 2016.

RAHMAN, I. M. M. et al. Physicochemical properties of *moringa oleifera* lam. seed oil of the indigenous-cultivar of Bangladesh. **Journal of Food Lipids**, v. 16, n. 4, p. 540–553, 2009.
REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Analytica**, v. 27, n. 60, 2007.

ROSTOCKI, A. J. et al. The sound velocity measurement in diacylglycerol oil under high pressure. **High Pressure Research**, v. 33, n. 1, p. 172–177, mar. 2013.

RUIZ-ARACAMA, A.; GOICOECHEA, E.; GUILLÉN, M. D. Direct study of minor extra-virgin olive oil components without any sample modification. ¹H NMR multisuppression experiment: A powerful tool. **Food Chemistry**, v. 228, p. 301–314, 2017.

RUTTARATTANAMONGKOL, K., et al. Pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction, physico-chemical properties and profile characterization of *Moringa oleifera* seed oil in comparison with conventional extraction methods. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 68–77, 2014.

SABOLOVÁ, M. et al. Relationship between the composition of fats and oils and their oxidative stability at different temperatures, determined using the Oxipres apparatus. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 119, p. 1–9, 2017.

SÁNCHEZ-MACHADO, D. I. et al. Effect of the refining process on *Moringa oleifera* seed oil quality. **Food Chemistry**, v. 187, p. 53–57, 2015.

SANTOS, C. S. P. et al. Effect of cooking on olive oil quality attributes. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 2016–2024, 2013.

SANTOS, C. S. P. et al. Fried potatoes: Impact of prolonged frying in monounsaturated oils. **Food Chemistry**, v. 243, p. 192–201, 2018.

SANTOS, L. P. et al. β -carotene and oleic acid contributions to the optical properties of amazonic oils. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 347, p. 93–97, 1 out. 2017.

SARWAR, M. F. et al. The role of oilseeds nutrition in human health : A critical review. **Journal of Cereals and Oilseeds**, v. 4, n. 8, p. 97–100, 2013.

SAVI, E. L. et al. Investigation into photostability of soybean oils by thermal lens spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 145, p. 125–129, 2015.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Novel antioxidants in food quality preservation and health promotion. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 9, p. 930–940, 1 set. 2010.

SIGER, A.; DWIECKI, K.; BORZYSZKOWSKI, W. et al. Physicochemical characteristics of the cold-pressed oil obtained from seeds of *Fagus sylvatica* L. **Food Chemistry**, 2017.

SILVA, A. M.; BORGES, M. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 1, n. 22, p.94-103, 1999.

SKIBSTED, L.H., 2010. Understanding oxidation processes in foods. In: Decker, E.A., Elias, R.J., McClements, D.J. (Eds.), **Oxidation in Foods and Beverage and Antioxidant Applications**. Understanding Mechanisms of Oxidation and Antioxidant Activity, vol. 1. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Cambridgeshire, UK, p. 3–35.
SULIMAN, T. E. M. A. Chemical refining of sunflower oil : effect on oil stability , total tocopherol, free fatty acids and colour. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 449–454, 2013.

SYMONIUK, E.; RATUSZ, K.; KRYGIER, K. Short Communication Comparison of the oxidative stability of cold-pressed rapeseed oil using Pressure Differential Scanning Calorimetry and Rancimat methods. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 118, p. 1–9, 2016.

TAN, Z. et al. Novel approach to study fish oil oxidation using ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Functional Foods**, v. 36, p. 310–316, 2017.

TANG, Y. et al. Characterisation of fatty acid, carotenoid, tocopherol/tocotrienol compositions and antioxidant activities in seeds of three *Chenopodium quinoa* Willd. genotypes. **Food Chemistry**, v. 174, p. 502–508, 2015.

TEH, S. S.; BIRCH, J. Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, n. 1, p. 26–31, 2013.

TENYANG, N. et al. Effects of boiling and roasting on proximate composition, lipid oxidation, fatty acid profile and mineral content of two sesame varieties commercialized and consumed in Far-North Region of Cameroon. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1308–1316, 2017.

TERUEL, M. R. et al. Use of vacuum-frying in chicken nugget processing. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 26, p. 482–489, 2014.

TIMILSENA, P. Y. et al. Physicochemical and thermal characteristics of Australian chia seed oil. **Food Chemistry**, v. 228, p. 394–402, 2017.

TING, C.-C.; CHEN, C.-C. Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants. **Measurement**, v. 44, p. 1337–1341, 2011.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; PEDRETTI, E. F., DUCA, D. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and Bioenergy**, v.46, p.511-516, 2012.

TSAKNIS, J.; LALAS, S. Stability During Frying of Moringa oleifera Seed Oil Variety “Periyakulam 1 ”. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p. 79–101, 2002.

TUNDIS, R. et al. Natural compounds and vegetable powders improve the stability and antioxidant properties of Brassica napus L . var . oleifera (rapeseed) oil. **EUROPEAN JOURNAL LIPID SCIENCE TECHNOLOGY**, p. 1–11, 2016.

UNCU, O.; OZEN, B. Prediction of various chemical parameters of olive oils with Fourier transform infrared spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 978–984, 2015.

URIARTE, P. S.; GUILLÉN, M. D. Formation of toxic alkylbenzenes in edible oils submitted to frying temperature. Influence of oil composition in main components and heating time. **Food Research International**, v. 43, n. 8, p. 2161–2170, 2010.

USDA ERS - Food Availability (Per Capita) Data System. Disponível em:

<<https://www.ers.usda.gov/data-products/food-availability-per-capita-data-system/>>. Acesso em: 2 out. 2017.

VALANTINA, S. R. et al. Experimental investigation of electro-rheological properties of modeled vegetable oils. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. February, p. 1328–1337, 2016.

VIEIRA, F. S.; PASQUINI, C. Near infrared emission photometer for measuring the oxidative stability of edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 796, p. 101–107, 24 set. 2013.

VLASOVA, E.A. et al Application of metal–organic frameworks for purification of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 190, p. 103–109, 2016.

WANASUNDARA, U. N.; SHAHIDI, F. C. R. J. Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. **Food Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 249–253, 1995.

WÓJCICKI, K.; KHMELINSKII I.; SIKORSKI, M. E. S. Near and mid infrared spectroscopy and multivariate data analysis in studies of oxidation of edible oils. **Food Chemistry**, v. 187, p. 416–423, 15, 2015.

XIANG, C. et al. Quality, composition, and antioxidant activity of virgin olive oil from introduced varieties at Liangshan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 78, p. 226–234, 2017.

YANG, Y. et al. Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 141–147, 2016.

YEBOAH, E. M. O. et al. Application of high resolution NMR, FTIR, and GC–MS to a comparative study of some indigenous seed oils from Botswana. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 44, p. 181–190, 2017.

YUSOFF, M. M. et al. Aqueous enzymatic extraction of *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, v. 211, p. 400–408, 15, 2016.

ZHANG, Q. et al. Evaluation of the non-aldehyde volatile compounds formed during deep-fat frying process. **Food Chemistry**, v. 243, p. 151–161, 2018.

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

ZHAO, X. et al. TBHQ and peanut skin inhibit accumulation of PAHs and oxygenated PAHs in peanuts during frying. **Food Control**, v.75 , p. 99-107, 2017.

ZHAO, X.; GONG, G.; WU, S. Effect of storage time and temperature on parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in crude and refined vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 239, p. 781–788, 2018.

ZHU FAN, J. K. Determination of oxidation stability and degradation degree of rapeseed oil methyl ester by fluorescence spectroscopy. **Fuel**, v. 195, p. 123–130, 2017.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos com o desenvolvimento desta pesquisa proporcionaram a elaboração de dois artigos:

4.1 ARTIGO 1: A COMPARATIVE STUDY OF THE THERMAL AND OXIDATIVE STABILITY OF MORINGA OIL WITH OLIVE AND CANOLA OILS.

4.2 ARTIGO 2: O POTENCIAL DO ÓLEO DE MORINGA PARA USO NA FRITURA DOS ALIMENTOS: AVALIAÇÃO COMPARATIVA COM ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS

ARTIGO I

A comparative study of the thermal and oxidative stability of moringa oil with olive and canola oils

Andreza M. Duarte, Jailane S. Aquino, Neide Queiroz, Dayene L. L. Dantas, Gabrielly S. Maciel, Antonia L. Souza

Abstract

Moringa oleifera L. is an unconventional source of edible oil. Like olive oil, it is rich in oleic acid (monounsaturated fatty acid) with a high potential to be used in food preparation. The present investigation reports on a study of oxidative stability of moringa oil compared with olive and canola oils, employing the Rancimat and PetroOxy accelerated techniques and Schaal test. The values of induction periods obtained in the Rancimat test showed that moringa oil (23.68 ± 0.54 h) presented an oxidative stability similar to that of olive oil (23.43 ± 0.24 h) and both moringa and olive oils were significantly more stable than canola oil, (7.58 ± 0.33 h), although the PetroOxy test found the highest oxidative stability for moringa oil. Thermal degradation assessment of the oil samples was carried out using a thermogravimetric (TG) analysis. TG curves of the oils showed three stages of mass loss, and the moringa oil showed the higher thermal stability among the studied oils. In addition, the moringa oil remained practically unchanged in the Schaal test, whereas the olive and canola oils had undergone isomerization, evidenced by the absorbance of fatty acids with trans double bonds observed in the infrared spectra. Results obtained showed that moringa oil presented the good thermal and oxidative stability, being indicative that its shelf life would be longer when compared to the other oils evaluated.

DUARTE, A. M. et al. A comparative study of the thermal and oxidative stability of moringa oil with olive and canola oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 3, p. 1943–1952, 2018.

ARTIGO II

O POTENCIAL DO ÓLEO DE MORINGA PARA USO NA FRITURA DOS ALIMENTOS: AVALIAÇÃO COMPARATIVA COM ÓLEOS COMESTÍVEIS CONVENCIONAIS

Andreza M. Duarte^a, Jailane S. Aquino^b, Neide Queiroz^c, Jackson B. Silva^c, Dayene L. L. Dantas^a, Maristela A. Alcântara, Arlley P. de Araújo, Antonia L. Souza^{a,c}.

^a Programa de pós-graduação de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.

^b Departamento de Nutrição, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

^c Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

Resumo

Neste estudo foi avaliado o potencial do óleo de moringa como uma nova fonte lipídica para uso na fritura de alimentos em comparação com óleos comestíveis convencionais: óleos de oliva extravirgem, de canola e de soja. Os óleos foram utilizados em alimentos com diferentes composições como batata, peixe e carne. A resistência à oxidação destes óleos foi avaliada por técnicas espectroscópicas RMN ¹H e infravermelho. De acordo com os resultados o óleo de moringa tem estabilidade térmica e oxidativa similar ao óleo extravirgem de oliva na fritura da carne e da batata. Na fritura do peixe, o óleo de moringa mostrou menor quantidade de produtos de degradação do que os demais óleos. Considerando a estabilidade demonstrada neste estudo, o óleo de moringa representa uma alternativa viável para a fritura de alimentos.

Palavras chaves: Óleos comestíveis, óleo de moringa, estabilidade térmica oxidativa, processo de fritura, alimentos fritos.

1. Introdução

Óleos vegetais são consumidos em larga escala nas mais diversas preparações culinárias, especialmente em frituras, uma técnica de preparação dos alimentos usada no mundo inteiro (GUO et al., 2017b; LI et al., 2016b). Durante o processo de fritura, trocas simultâneas de ar, calor e massa de óleo provocam desidratação e absorção de óleo nos alimentos, além das alterações de cor e aroma provocadas pelas reações de Maillard (SANTOS et al., 2018). Na batata, por exemplo, o processo de fritura causa a perda de vitamina C, absorção de aldeídos da degradação do óleo e formação da acrilamida, substância cancerígena (SANTOS et al., 2018). Na carne e no peixe, ocorrem trocas entre os lipídios destes e do óleo usado na fritura (NIEVA-ECHEVARRÍA et al., 2016).

No óleo, o processo de fritura causa hidrólise, oxidação e polimerização, que provocam alterações nas propriedades sensoriais e nutricionais. Também são formados compostos tóxicos como hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, epóxidos, ácidos graxos livres, ácidos graxos de cadeia curta, glicerol, e mono e diacilgliceróis os quais são tóxicos ao organismo humano (HUA et al., 2016; ZHU et al., 2018). A formação destes produtos é influenciada pela composição dos alimentos e dos ácidos graxos que compõem os óleos. Processos de frituras onde ocorre a reutilização do óleo de fritura, bem como o tempo empregado na fritura também afetam a formação destes compostos tóxicos (HAMMOUDAA et al., 2017; KOH; SURH, 2015; SANTOS et al., 2018; URIARTE; GUILLÉN, 2010; ZHANG et al., 2012).

Óleos vegetais com teor elevado de ácido graxos insaturados como os de oliva e canola, têm alta estabilidade térmica e oxidativa (DUARTE et al., 2018), todavia são óleos com valor comercial não acessível a grande parte dos consumidores, que optam por usar o óleo de soja na fritura dos alimentos. Todavia, o óleo de soja apresenta elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados, apresenta baixa estabilidade térmica e oxidativa (DUARTE et al., 2018; FRANCO et al., 2018).

Esta situação demonstra a necessidade de estudos que reportem novas fontes lipídicas ricas em ácido oleico, um ácido graxo monoinsaturado, portanto mais estável, como alternativa saudável e economicamente viável para o preparo de alimentos fritos. Um exemplo de óleo com tais características é o óleo de moringa, uma planta oleaginosa da família Moringaceae, nativa do Noroeste da Índia. O óleo de moringa apresenta 70 % de ácido oleico e 55 % de β -sitosteróis e 139 mg/kg de α -tocoferol (FAISAL et al., 2020; ÖZCAN et al., 2019), além disso essa oleaginosa tem potencial para ser produzida em regiões áridas (AYERZA (H), 2019), o que configura uma alternativa de produção e exploração econômica para o Nordeste brasileiro. Aliado a isto, o óleo de moringa tem composição muito semelhante ao azeite de oliva, um óleo apreciado mundialmente por suas propriedades nutricionais (ÖZCAN et al., 2019; RAHMAN et al., 2009). Porém, há escassez de estudos que investiguem as possíveis alterações na composição do óleo de moringa durante os processos de fritura de alimentos com características nutricionais variadas.

Considerando a necessidade de ampliar a oferta de óleos que não representem risco à saúde do consumidor na preparação dos alimentos fritos, o presente estudo se propôs a investigar a termo-estabilidade do óleo de moringa em comparação com outros óleos comestíveis (oliva, canola e soja) durante aquecimento intermitente a temperatura de fritura assim como durante a fritura de alimentos com diferentes composições (peixe, batata e carne), através de técnicas espectroscópicas.

2. Materiais

Os óleos de oliva extravirgem, de canola e de soja refinados foram adquiridos no comércio local da cidade de João Pessoa-PB, de acordo com o fabricante eram isentos de antioxidantes. Os óleos permaneceram acondicionados nas embalagens próprias, à temperatura de 4 °C até o momento das análises.

Todos os reagentes e solventes utilizados nas análises padrões de caracterização físico-química de óleos foram de grau analítico adquiridos da F. Maia (São Paulo, Brasil). O clorofórmio deuterado (CDCl_3) foi adquirido da Merk (Darmstadt, Alemanha). Os padrões analíticos de ésteres metílicos, utilizados na análise de cromatografia gasosa, foram da marca Supelco® 37 Component FAME Mix.

3. Métodos

3.1. Extração do óleo de moringa

As sementes de moringa (*Moringa oleifera*) foram coletadas no mesmo estágio de maturação, durante a estação chuvosa, na cidade de João Pessoa – PB. A espécie foi identificada pela botânica Maria do Céu de Lima, e a exsicata se encontra depositada no Herbário Lauro Pires Xavier da Universidade Federal da Paraíba, com o código JPB 63.524. As sementes foram separadas das vagens e descascadas manualmente, seguida da desidratação em estufa com circulação de ar forçada, a 60 °C por 3 horas. Em seguida, foram prensadas mecanicamente em porções de 250 g. O óleo obtido foi filtrado a vácuo para eliminação das impurezas, e armazenado em vidro âmbar a 4 °C, sob atmosfera inerte até o momento das análises.

3.2. Identificação do Perfil de ácidos graxos dos óleos por CG/EM

Os óleos foram transesterificados com metanol seguindo metodologia descrita por Hartman e Lago (1973). A identificação e quantificação foi obtida através da curva de calibração com padrões de ésteres metílicos, utilizando um GCME-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipado com uma coluna Durabound DB-23 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). A temperatura do injetor e do detector foram fixadas em 230 °C e temperatura da coluna em 90 °C. O gradiente de eluição na coluna foi de 90 a 150 °C (10 °C/min), 150 a 200 °C (2

°C/min), 200 a 230 °C (10 °C/min). O tempo total de corrida foi de 39 minutos com um split de 100. Foi utilizado o gás Hélio como transportador à pressão de 128.9 kPa, e vazão de 187.2 mL/min.

A caracterização dos perfis dos ésteres foi realizada por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (*Mass Spectral Database* NIST/EPA/NIH).

3.3. *Análise no infravermelho*

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando o equipamento Espectrofotômetro IR prestige-21 (Shimadzu, Kyoto, Japan). Os ensaios foram realizados por reflectância utilizando acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR).

A análise do infravermelho foi utilizada para monitorar o comportamento dos óleos no teste de aquecimento intermitente, os quais foram avaliados nos tempos (min): 0,150 e 300.

3.4 *Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)*

As amostras de cada óleo foram dissolvidas no clorofórmio deuterado (CDCl₃) contendo o TMS (Tetrametilsilano) como padrão interno (1%), com amostras na concentração de 50 mg.mL⁻¹, e colocadas em tubos de 5 mm de diâmetro. Os espectros de RMN ¹H foram obtidos no espectrômetro da marca Bruker, modelo Ascend™, operando para hidrogênio numa frequência de 400 MHz (Berlim, Alemanha). Os resultados foram expressos em porcentagem molar, calculados a partir das integrais dos sinais de hidrogênios dos triacilglicerídios presentes nos óleos (GUILLÉN; RUIZ, 2003).

A técnica de RMN ¹H forneceu uma leitura robusta da degradação dos óleos comestíveis antes, durante e após o processo de aquecimento, por meio da comparação entre os espectros. Na **tabela 1**, estão dispostos a atribuição dos sinais do espectro de RMN ¹H das amostras.

Tabela 1. Atribuição dos sinais do espectro de RMN ^1H das amostras (NIEVA-ECHEVARRÍA et al., 2016). Estes sinais são referentes aos espectros da **Fig. 3**.

Signal	Chemical shift (ppm)	Functional groups
Main acil groups		
1	0.83-0.93	CH ₃ (Saturated, oleic and linoleic acyl groups)
2	0.93-1.03	CH ₃ (ω -3 acyl groups unsaturated)
3	1.22-1.42	-(CH ₂) _n (Acyl groups)
4	1.52-1.70	-OCO-CH ₂ -CH ₂ (Acyl group)
5	1.94-2.14	CH ₂ -CH=CH- (Acyl group)
6	2.23-2.36	-OCO-CH ₂ (Acyl group)
7	2.70-2.84	=CH-CH ₂ -CH= (Acyl group)
8	4.10-4.32	CH ₂ OCOR (glycerol group)
9	5.20-5.26	=CHOCOR (glycerol group)
10	5.26-5.40	CH=CH (Acyl group)
Oxidation compounds		
11	9.49	-CHO (E)-2-alkenals
12	9.52	-CHO (E,E)-2,4-alkadienals
13	9.60	-CHO (Z,E)-2,4-alkadienals
14	9,75	-CHO Alkanals

3.4. Procedimentos sob condições de fritura

3.4.1. Teste de aquecimento intermitente

Alíquotas de 20 g de cada óleo, moringa, oliva, canola e soja foram aquecidas por etapa, sendo 30 minutos por dia à temperatura de fritura (180 °C) em chapa aquecedora. Os óleos eram acondicionados em vidros âmbar sob refrigeração até o dia seguinte para um novo aquecimento. O processo de aquecimento intermitente desses óleos foi finalizado ao completar 300 minutos. Os óleos aquecidos foram analisados antes e depois do teste, nos tempos 0, 150 e 300 minutos por infravermelho e nos tempos 0 e 300 minutos por RMN ^1H . Este processo de aquecimento foi realizado para mimetizar as situações em que o óleo de fritura é utilizado e armazenado sob refrigeração por diversas vezes até ser descartado, o que acontece de forma recorrente no uso doméstico.

3.4.2 Procedimento de fritura contínua por imersão

Alíquotas de 5 mL de cada óleo em cápsulas de alumínio (2,7 x 5,5 cm) foram aquecidas em chapa aquecedora com 18 cm de diâmetro (Marca Fisatom, São Paulo, Brasil) com temperatura de 180 °C para fritar alimentos com distintas composições e características, a saber fish (*Opisthonema oglinum*), steak (*Bovinae*), e frozen potato (*Solanum tuberosum L.*). A composição dos alimentos está descrita na Tabela 2 (ALIMENTAÇÃO, 2011).

Tabela 2. Composição nutricional dos alimentos utilizados no teste de fritura, de acordo com a Tabela de Composição dos Alimentos (2011).

	Fish (<i>Opisthonema oglinum</i>)	Steak (<i>Bovinae</i>)	Frozen potato (<i>Solanum tuberosum L.</i>)
Moisture (g/100 g)	76.6	70.6	82.9
Carbohydrate (g/100 g)	0.0	0.0	11.9
Protein (g/100 g)	21.1	21.4	1.8
Lipid (g/100 g)	2.7	7.5	Traços
Cholesterol (mg)	61	58	ND
Saturated	1.7	3.5	-
Monounsaturated	0.5	2.9	-
Polyunsaturated	0.2	0.2	-

Cada alimento foi pré-preparado através de cortes e uniformização dos tamanhos com auxílio de um paquímetro analógico 150 mm (Marca Digimess, Modelo 100.001A TIN, São Paulo, Brasil). Steak (*Bovinae*) (5 x 5 mm), batata palito (8 x 4 mm) e peixe (10 x 4 mm). O tempo total fritura foi 90 minutos. Foram coletadas amostras de óleo nos tempos 0, 60 e 90 minutos. Após 60 minutos de fritura foi adicionado 1 mL de óleo fresco. O perfil de degradação dos óleos foi avaliado por RMN ¹H. Este procedimento tentou simular condições típicas de fritura em restaurantes, fast-foods ou bufê, onde o processo de fritura é contínuo, e geralmente ocorre a adição de óleo fresco durante o processo.

3.5 Análise dos espectros

Na análise dos resultados, foi utilizado o software *Originpro 8* para plotar os gráficos do infravermelho e *Mnova 6.0* para visualizar os espectros de RMN de ^1H .

4 Resultados e discussão

4.1 Análise do perfil dos ácidos graxos por CG-EM

As composições de ácidos graxos dos óleos estão apresentadas na **Tabela 3**. Os percentuais de ácido oleico para os óleos de oliva, de canola e de moringa foram similares aos dados reportados na literatura (Jung et al., 2016; Ferreira et al., 2017; Sabolová et al., 2017). Os óleos de moringa e de oliva apresentaram um perfil semelhante, principalmente quanto ao conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados, com 75,71% e 76,08%, respectivamente. Contudo, o óleo de moringa apresentou 24,29% de ácidos graxos saturados, não sendo identificados ácidos graxos poli-insaturados, enquanto o óleo de oliva apresentou apenas 14,98% de ácidos graxos saturados e 8% de ácidos graxos poli-insaturados. Estes valores estão de acordo com a composição de ácidos graxos destes óleos na literatura (FAISAL et al., 2020).

O óleo de canola apresentou 60,75% de ácidos graxos monoinsaturados, 9,8% de ácidos graxos saturados e 29,45% de ácidos graxos poli-insaturados. No caso do óleo de soja, ele apresentou alto conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados, 61,28% e valores baixos de ácidos graxos monoinsaturados e saturados, 27,19% e 13,5 %, respectivamente, valores próximos aos encontrados por (CUI et al., 2017).

Tabela 3. Perfil de ácidos graxos dos óleos vegetais.

Éster de ácidos graxos	Óleos vegetais			
	Moringa	Oliva	Canola	Soja
Ácido caproico (C6:0)	5.77	nd	nd	nd
Ácido mirístico (C14:0)	2.48	nd	nd	nd
Ácido tridecanoico (C13:0)	nd	0.93	nd	nd
Ácido palmítico (C16:0)	6.80	9.93	5.51	9.91
Ácido palmitoleico (C16:1)	2.65	1,67	nd	nd
Ácido heptadecanoico (C17:0)	2.11	nd	nd	nd
Ácido esteárico (C18:0)	6.06	5.06	4.30	3.59
Ácido elaídico (C18:1)	6.02	2.98	3.85	1.97
Ácido oleico (C18:1)	60.14	69.88	56.90	22.55
Ácido linoleico (C18:2)	nd	5.71	20.37	54.75
Ácido linolênico (C18:3)	nd	2.29	9.08	6.53
Ácido <i>Cis</i> -11-eicosanoico (C20:1)	2.96	1.55	nd	0.70
Ácido erúxico (C22:1)	3.94	nd	nd	nd
Σ SFA	24.29	14.98	9.80	13.50
Σ MUFA	75.71	76.08	60.75	25.22
Σ PUFA	0	8	29.45	61.28
Σ PUFA: Σ SFA	0	0.53	3.00	4.53
TOTAL	100	100	100	100

*SFA = Saturated fatty acid; MUFA = monounsaturated fatty acid and PUFA = Polyunsaturated fatty acid. Nd = Not determined.

3.4 Monitoramento do comportamento dos óleos sob aquecimento intermitente pelas técnicas do infravermelho e da RMN ^1H

3.4.1. Comportamento dos óleos sob aquecimento intermitente monitorados pela técnica do infravermelho

O infravermelho foi uma ferramenta eficaz na monitoração da estabilidade dos óleos durante o aquecimento intermitente, assim como em outros estudos com óleos vegetais (ATTIA et al., 2020; BORGHI et al., 2020; SALEH; TRIPP, 2021) e os espectros podem ser observados na **Figura 1**. O aquecimento intermitente foi realizado em analogia à reutilização dos óleos de fritura que acontecem frequentemente nos domicílios e restaurantes, para investigar a degradação dos óleos quando submetidos a sucessivos processos de aquecimento.

Analizamos os espectros de acordo com as regiões de frequências de vibração fundamentais indicadas no estudo de (SOTA-UBA et al., 2021), relacionados principalmente à presença de peróxidos, triglicérides, ácidos oleicos e linoleicos (KHARBACH et al., 2021). Nas expansões dos espectros de infravermelho dos óleos observamos alterações acentuadas na região de impressão digital ($1300 - 900 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 2C**), com maior evidência no óleo de canola após 300 minutos de aquecimento.

Observamos aumento na intensidade das bandas entre 968 e 986 cm^{-1} (**Figura 2C**) que correspondente à formação de ligações duplas de configuração *trans* (SOTA-UBA et al., 2021), visualizado principalmente nos óleos de canola e soja e com baixa expressão da intensidade nos óleos de moringa e oliva após o aquecimento. Verificamos que houve um desaparecimento da banda (3004 cm^{-1}) (**Figura 2B**), relacionada a deformação dos grupos C-H olefinicos de ácidos graxos insaturados (oleico, linoleico e linolênico) (KHARBACH et al., 2021), de forma que os óleos vegetais avaliados apresentaram perdas de insaturações após o aquecimento, principalmente o óleo de soja.

Os modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H de grupos metílicos são característicos da região de $2850-2960 \text{ cm}^{-1}$ (**Figura 2A**) (SOTA-UBA et al., 2021; WÓJCICKI et al., 2015), e nos espectros dos óleos estudados observamos intensidades reduzidas nas bandas desta região. Inferimos que durante o aquecimento, os óleos sofreram oxidação e neste processo ocorreu a degradação desse tipo de ligação para formar produtos secundários.

Semelhantemente, observamos um decréscimo na intensidade da banda 1743 cm^{-1} , correspondente as ligações de éster C-O, e da banda que fica entre $710 - 722 \text{ cm}^{-1}$, relacionada as ligações duplas *cis* (SOTA-UBA et al., 2021). Essas alterações podem estar associadas ao aparecimento de novas carbonilas de aldeídos através de reações de cisão ou rearranjo, e a perda de ligações duplas *cis* podem gerar novas ligações duplas do tipo *trans*

por isomerização, durante o aquecimento dos óleos (WÓJCICKI et al., 2015). Por fim, a deformação axial na banda O-H da região 3480 cm^{-1} (**Figura 2A**), pode ser atribuída ao surgimento de hidroperóxidos, ácidos graxos livres ou ácidos carboxílicos de cadeia pequena (SOTA-UBA et al., 2021; WÓJCICKI et al., 2015), onde observamos maior intensidade dessa banda nos óleos de canola e soja.

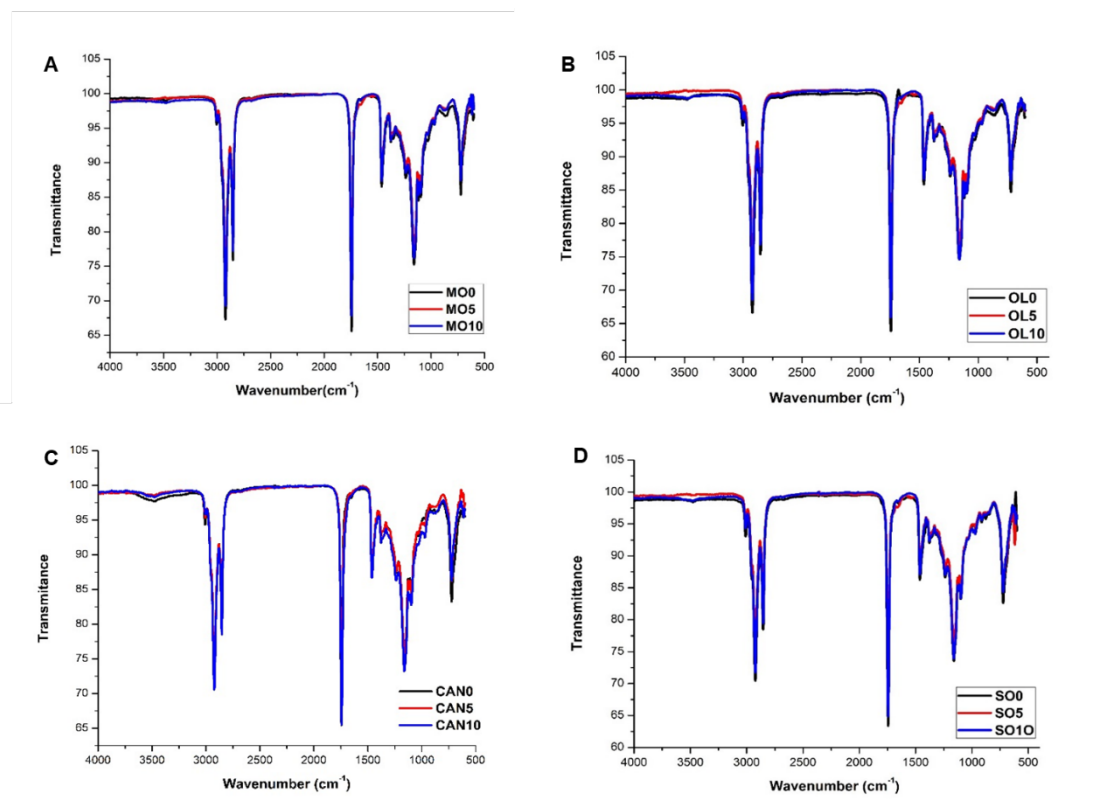


Figura 1. Espectros de absorção na região do infravermelho médio de óleo de moringa (MO), azeite de oliva (OL), óleo de canola (CAN) e óleo de soja (SO), aquecido a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 0 minuto (linha preta), 150 minutos (vermelho linha) e 300 minutos (linha azul).

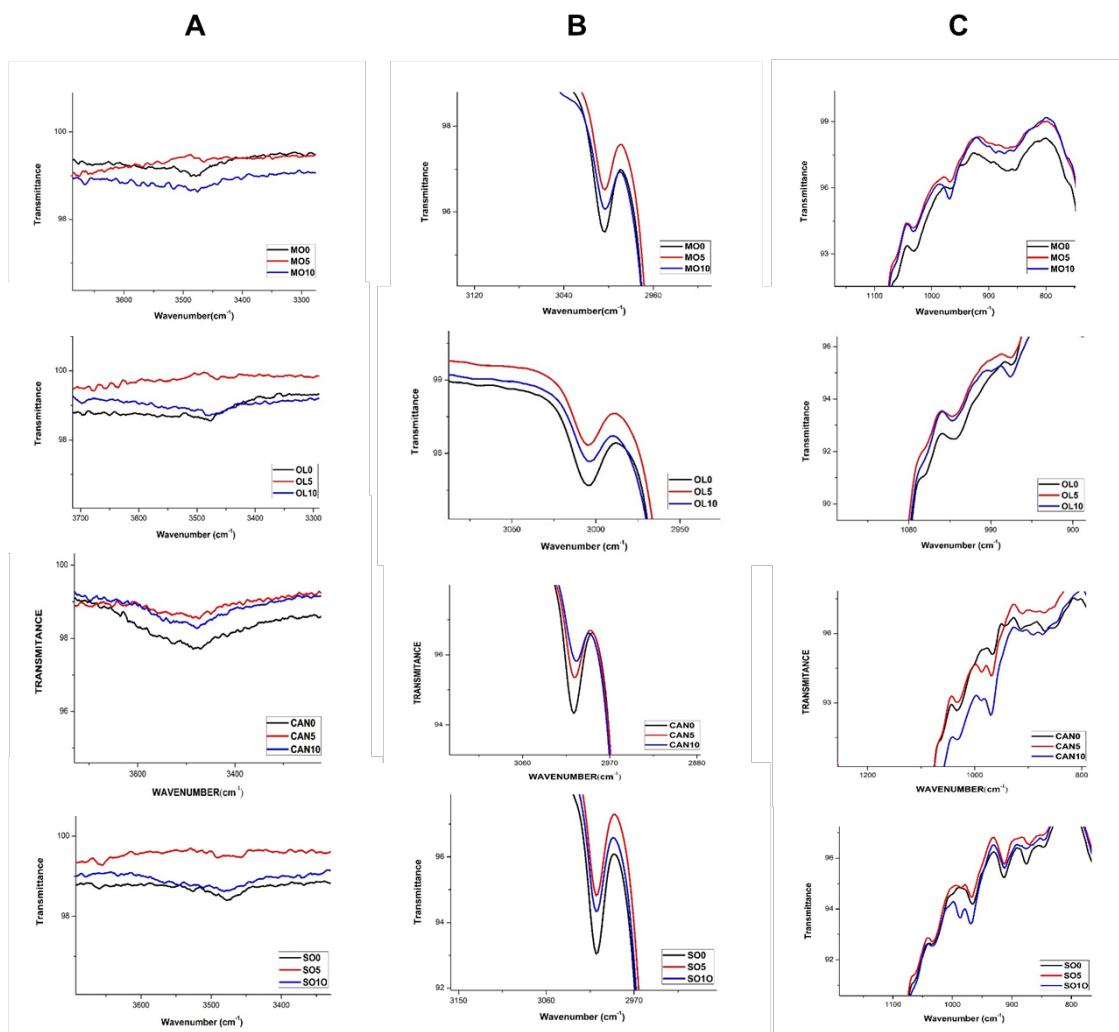


Figura 2. Expansão de três regiões do óleo de moringa, óleo de oliva, óleo de canola e óleo de soja submetidos à temperatura de fritura: A) 3200 - 3600, B) 2880 – 3060, C) 800-1200.

3.4.1. Comportamento dos óleos sob aquecimento intermitente monitorados pela técnica da RMN 1H

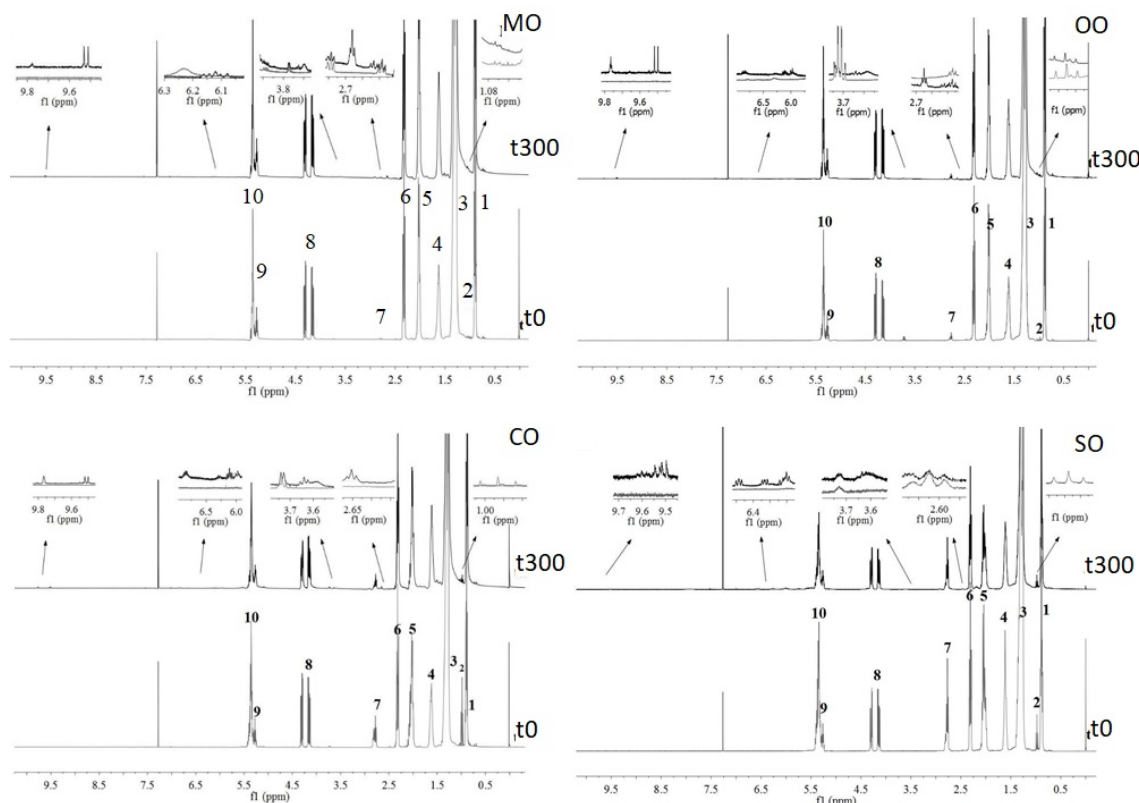


Figura 3. Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) antes (t0) e após 300 minutos de aquecimento (t300). Expansões das regiões: 0.93-1.03 ppm, 2.6 – 2.8 ppm; 3.6 -3.7 ppm, 6.0- 6.5, 9.5 – 9.8 ppm. O espectro no t0 é referente ao óleo antes do aquecimento e o espectro no t300 é referente ao óleo que foi aquecido a 180 °C por 300 min.

A **Fig. 3** exibe os espectros do óleo de moringa extra virgem (MO), extra virgem de oliva (OO), óleo de canola (CA) e soja (SO), a atribuição de seus sinais é dada na **Tabela 2**. Nos espectros dos óleos de moringa, oliva e canola observamos que o sinal 7 (2.6 - 2.8 ppm) aparece e aumenta após o aquecimento, isso sugere uma evolução dos grupos acilas para gerar compostos oxigenados como epóxidos. Por outro lado, no espectro do óleo de soja observamos que o sinal 7 (2.6 - 2.8 ppm) sofreu uma diminuição da intensidade. Este sinal identifica os prótons bis-alílicos, portanto, este comportamento demonstra que os ácidos linoleico e linolênico sofreram degradação após o aquecimento de 300 minutos. Observamos a diminuição de intensidade do sinal 2 (0.9 – 1.09) nos espectros dos óleos de oliva, canola e

soja após o aquecimento, este sinal se refere aos prótons bis-alílicos do ácido linolênico. Isso explica porque não observamos alterações deste sinal no espectro do óleo de moringa extra virgem, o qual não apresenta este ácido graxo em sua composição, conforme os dados obtidos na análise GC-MS (**Tab.1**).

No espectro do óleo de moringa extra virgem (**t0**) observamos no deslocamento entre 3.7 e 3.6 um sinal referente a presença de hidroperóxidos, provavelmente devido ao método de extração utilizado, prensagem a frio, além disso nenhum procedimento químico foi empregado para purificação ou refino do óleo. Em nosso estudo anterior, também observamos a presença de hidroperóxidos no óleo de moringa extraído à frio (DUARTE et al., 2018). Comparado ao espectro do óleo de oliva extra virgem, o óleo de moringa apresentou uma quantidade menor desses produtos. Observamos nos espectros dos óleos de canola e soja expressiva formação de hidroperóxidos após o aquecimento de 300 minutos, comparado ao óleo de moringa extra virgem. No entanto, como os hidroperóxidos são instáveis, não indicam o aumento da degradação do óleo com o aquecimento a temperatura de fritura (MARTÍNEZ-YUSTA; GUILLÉN, 2016). Na fase de terminação da oxidação lipídica, os peróxidos e hidroperóxidos são degradados para formar compostos menores tais como, os aldeídos. Na figura 4, observamos a formação de aldeídos após o aquecimento de 300 minutos, pela presença de sinais no deslocamento entre 9.5 e 9.8 ppm. A identificação dos aldeídos foi realizada com base nos estudos de Nieva-Echevarría, Goicochea e Guillén (2016). Após o aquecimento de 300 minutos, o óleo de moringa extra virgem apresentou aldeídos semelhante ao óleo de oliva extra virgem, 2-alkenals (sinal 11) e n-alkanals (sinal 14). Nos óleos de canola e soja encontramos aldeídos distintos daqueles do óleo de moringa, a saber, 2,4 alkadienals (Sinal 12). Essa diferença é particularmente importante, porque quanto maior o grau de insaturação do aldeído formado, maior será sua reatividade e toxicidade (NIEVA-

ECHEVARRÍA et al., 2016). Portanto, este resultado indica que o óleo de moringa à temperatura de fritura é mais seguro que os óleos de canola e soja.

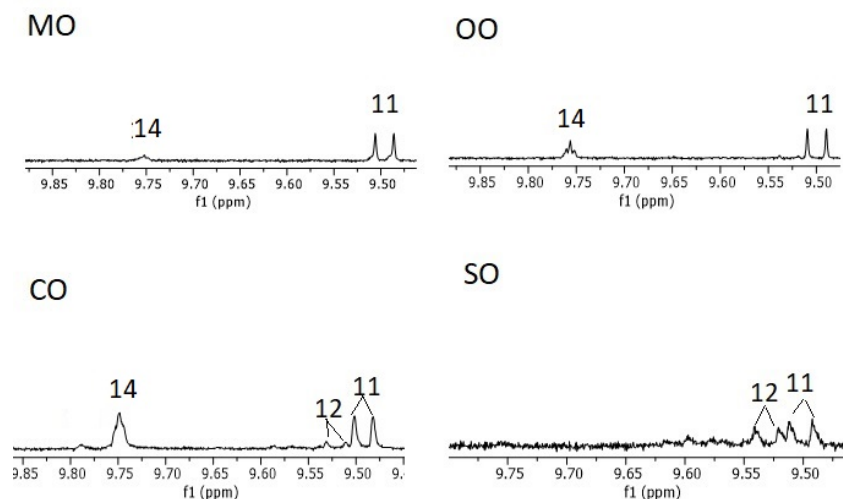


Figura 4. Expansão da região dos aldeídos, deslocamento de 9.45 – 9.8 ppm dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) após o aquecimento de 300 minutos. Estes sinais estão descritos na tabela 2.

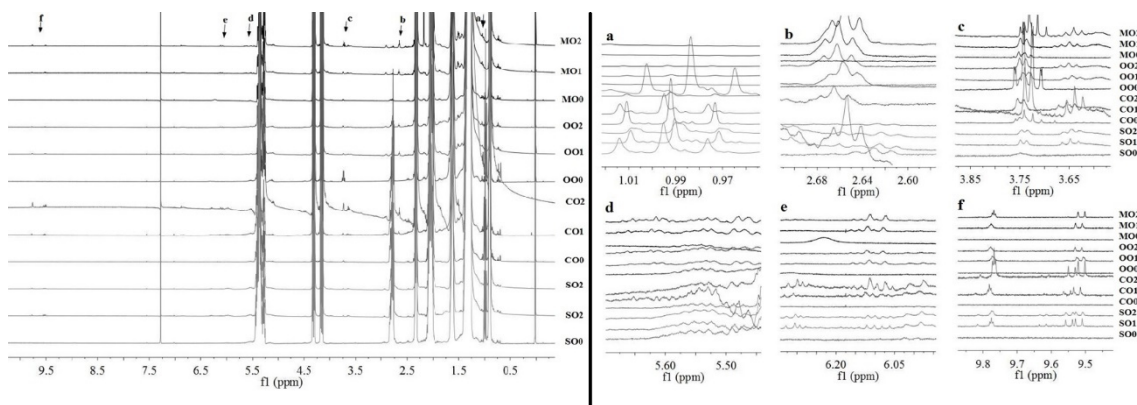


Figura 5. Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura da carne nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min). Regiões: **a)** sinal CH_3 (Saturated, oleic and linoleic acyl groups); **b)** sinal dos prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico; **c)** sinais de prótons dos mono e di-glicerídeos; **d)** sinais de prótons de dienos conjugados; **e)** sinais de prótons de dienos conjugados; **f)** sinais dos prótons de aldeídos.

Fritura da carne

Na **figura 5** estão os espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) utilizados como meio de fritura para carne nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min).

Nos espectros MO1 (óleo de moringa após 60 min) e MO2 (óleo de moringa após 90 minutos) observamos que o sinal **a** referente ao ômega 3 desaparece após a fritura da carne, enquanto que o sinal dos prótons bis-alílicos **b** (2.6 – 2.68 ppm) aumentou, provavelmente pela migração dos ácidos graxos linoleico da carne para o óleo de fritura. No entanto, não observamos este fenômeno nos espectros dos óleos de oliva, canola e soja. Nos espectros dos óleos de moringa (MO1) e oliva (MO2), próximo ao sinal **b** no deslocamento 2.88 ppm, observamos o aparecimento de um sinal que indica a formação de epóxidos devido a oxidação do ácido oleico (MARTÍNEZ-YUSTA; GUILLÉN, 2016).

Ainda nos espectros do óleo de moringa (MO1 e MO2), observamos um aumento do sinal **c**, isto também ocorreu quando utilizamos o óleo de canola como meio de fritura. Este sinal se refere aos mono e diglicerídeos que são formados na presença de água, portanto o aumento do sinal **c** no óleo de moringa durante a fritura da carne, pode estar relacionado ao método de extração do óleo de moringa que ocorreu sem aplicação de nenhum tratamento subsequente. No óleo de oliva extra virgem, observamos que ocorreu o processo inverso, antes do procedimento de fritura, o espectro do óleo de oliva extra virgem (**OO0**) apresentou o sinal **c** com alta intensidade e no decorrer do tempo de fritura da carne este sinal diminuiu.

Em relação aos sinais de prótons dos dienos conjugados **d** e **e**, observamos nos espectros do óleo de moringa (MO1 e MO2) a ausência desses compostos ao longo do processo de fritura da carne, semelhante aos espectros dos óleos de oliva (OO1 e OO2) e soja (SO1 e SO2). Porém, observamos a presença desses sinais no espectro do óleo de canola, após 90 minutos de fritura (CO2). O óleo de moringa e os demais óleos apresentaram compostos secundários da oxidação ao final do processo de fritura da carne. Na região **f** (9.5 – 9.8 ppm) foi identificada a presença de aldeídos de quando o óleo de moringa, semelhante ao que foi observado quando do aquecimento intermitente à temperatura de fritura (figura 4), 2-alkenals (sinal 11) e n-alkanals (sinal 13). Os espectros dos óleos de canola (CO2) e soja (SO2) apresentaram perfil de aldeídos diferente do óleo de moringa, porém semelhantes entre si a saber 2-alkenals (sinal 11), alkadienals (Sinal 12), n-alkanals (sinal 13) e 4-oxo-alkanals (sinal 14).

Fritura da batata

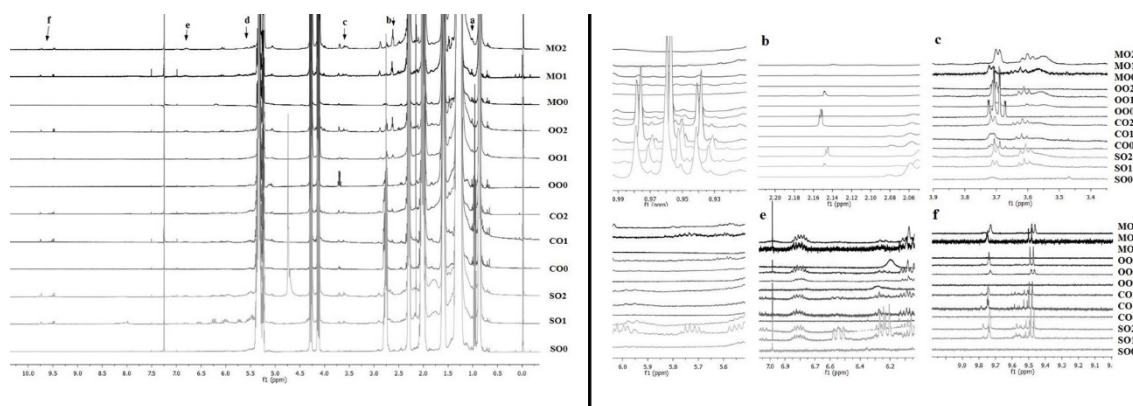


Figura 6. Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura da batata nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min). Regiões: **a)** sinal CH_3 (Saturated, oleic and linoleic acyl groups); **b)** sinal dos prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico; **c)** sinais de prótons dos mono e di-glicerídeos; **d)** sinais de prótons de dienos conjugados; **e)** sinais de prótons de dienos conjugados; **f)** sinais dos prótons de aldeídos.

Na figura 6 estão os espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura da batata nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min).

Nos espectros do óleo de moringa (MO0, MO1 e MO2), oliva (OO0, OO1, OO2) canola (CO0, CO1, CO2) e soja (SO0, SO1 e SO2) observamos um desaparecimento do sinal **a**, sugerindo que ocorreu a degradação do ômega 3 durante a fritura da batata. Nos espectros dos óleos de moringa (MO0, MO1 e MO2) não houve alteração na intensidade do sinal **b** (prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico). Porém, nos espectros do óleo de oliva, canola e soja o sinal **b** aumentou ao longo da fritura. Todos os óleos apresentaram mono e di-glicerídeos na região **c** dos espectros, provavelmente porque as batatas estavam congeladas no momento da fritura, e portanto, a água pode ter migrado para o óleo favorecendo a formação desses compostos. Observamos nos espectros do óleo de moringa e soja após 60 min de fritura (MO1 e SO1) o aparecimento de sinais com baixa intensidade na região **d**. Todos os óleos apresentaram aumento dos sinais na região **e** e **f** dos espectros ao final da fritura da batata (após 90 min), essas regiões correspondem aos sinais dos dienos conjugados e aldeídos, respectivamente.

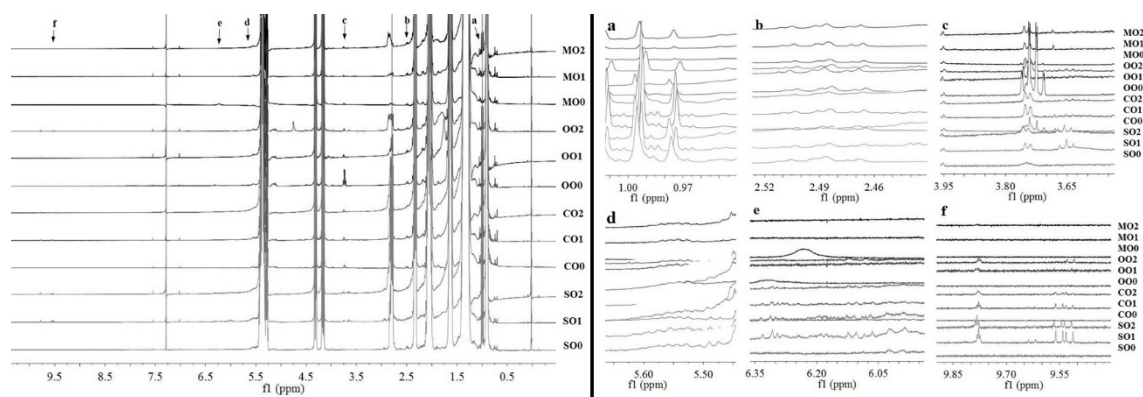


Figura 7. Espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura do peixe nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min). Regiões: **a)** sinal CH_3 (Saturated, oleic and linoleic acyl groups); **b)** sinal dos prótons bis alílicos dos grupos linoleico e linolênico; **c)** sinais de prótons dos mono e di-glicerídeos; **d)** sinais de prótons de dienos conjugados; **e)** sinais de prótons de dienos conjugados; **f)** sinais dos prótons de aldeídos.

Fritura do peixe

Na **figura 7**, os espectros dos óleos de moringa (MO), oliva (OO), canola (CO) e soja (SO) na fritura do peixe nos tempos 0 (antes da fritura), 1 (60 min) e 2 (90 min).

Os espectros dos óleos de moringa (MO2), oliva (OO2), canola (CO2) e soja (SO 2) apresentaram um aumento na intensidade do sinal **a**, ao final do processo de fritura do peixe (Fig. 7), o que sugere uma migração dos lipídios do peixe para o meio de fritura. O aumento do sinal **a**, também foi observado no estudo de Nieva – Echevarria et al. (2016) ao utilizar o óleo de oliva extra virgem para fritar peixe em micro-ondas. Nenhum óleo apresentou alteração no sinal **b** (prótons bis-alílicos), porém exibiram hidroperóxidos na região **c**. Durante a fritura do peixe, o óleo de moringa (MO1 e MO2) diferiu dos óleos de oliva (OO1 e OO2), canola (CO1 e CO2) e soja (SO1 e SO2), pela ausência de sinais característicos dos dienos conjugados nas regiões **d** e **e**, e aldeídos na região **f**.

Conclusão

O óleo de moringa apresentou alta estabilidade térmica e oxidativa em todos os testes realizados neste estudo, comportamento semelhante ao óleo de oliva. Do mesmo modo, o óleo de soja apresentou resultados semelhantes ao óleo de canola, nestes casos, baixa estabilidade. No teste de fritura dos alimentos, foi visualizado o quanto as composições dos alimentos

interferem no processo oxidativo do óleo utilizado como meio de fritura, uma vez que ocorre a migração dos compostos lipídicos entre eles. Óleos que contém ômega 3, como canola e soja sofreram degradação desse ácido graxo quando utilizados para fritar principalmente a batata e o bife, por outro lado, na fritura do peixe esse ácido graxo foi preservado. Os óleos de moringa e oliva que contém pouquíssimo conteúdo de ômega 3, após 90 minutos de fritura tiveram um significativo aumento no sinal do ômega 3, correspondendo a migração desse ácido graxo do peixe para o óleo. O óleo de moringa não sofreu degradação oxidativa durante e após a fritura do peixe, se sobressaindo dos demais óleos que continham produtos secundários da oxidação durante e após a fritura do peixe, da batata e da carne. Portanto, o atual estudo demonstrou o potencial do óleo de moringa para ser utilizado como meio de fritura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro e à Universidade Federal da Paraíba pela disponibilidade estrutural dos laboratórios.

Referências

ALIMENTAÇÃO, N. DE E. E P. EM. **Tabela Brasileira de Composicao de Alimentos - TACO 4 Edicao Ampliada e Revisada**. Campinas – SP: [s.n.].

ATTIA, N. K. et al. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils. **Fuel**, v. 271, p. 117578, 1 jul. 2020.

AYERZA(H), R. Seed characteristics, oil content and fatty acid composition of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds from three arid land locations in Ecuador. **Industrial Crops and Products**, v. 140, p. 111575, 15 nov. 2019.

BALLUS, C. A. et al. Doehlert design-desirability function multi-criteria optimal separation of 17 phenolic compounds from extra-virgin olive oil by capillary zone electrophoresis. **Food Chemistry**, v. 146, p. 558–568, 2014.

BELKOVA, B. et al. Impact of vacuum frying on quality of potato crisps and frying oil. **Food Chemistry**, v. 241, p. 51–59, 2018.

BHARDWAJ, S. et al. Effect of heating/reheating of fats/oils, as used by Asian Indians, on trans fatty acid formation. **Food Chemistry**, v. 212, p. 663–670, 2016.

BORGHI, F. T. et al. Quantification and classification of vegetable oils in extra virgin olive oil samples using a portable near-infrared spectrometer associated with chemometrics. **Microchemical Journal**, v. 159, p. 105544, 1 dez. 2020.

BRASIL. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: <<http://www.oliva.org.br/wp-content/uploads/2016/11/resolucao-rdc-n270-22-09-2005.pdf>>.

CASCANT, M. M.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. Comparison of near and mid infrared spectroscopy as green analytical tools for the determination of total polar materials in fried oils. **Microchemical Journal**, v. 135, p. 55–59, 2017.

CECI, L. N.; MATTAR, S. B.; CARELLI, A. A. Chemical quality and oxidative stability of extra virgin olive oils from San Juan province (Argentina). **Food Research International**, v. 100, n. July, p. 764–770, 2017.

CUI, Y. et al. Effect of traditional Chinese cooking methods on fatty acid profiles of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 233, p. 77–84, 2017.

DUARTE, A. M. et al. A comparative study of the thermal and oxidative stability of moringa oil with olive and canola oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 3, p. 1943–1952, 1 dez. 2018.

DUNN, R. O. Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). **Energy and Fuels**, 2006.

FAISAL, M. I. et al. Moringa landraces of Pakistan are potential source of premium quality oil. **South African Journal of Botany**, v. 129, p. 397–403, 1 mar. 2020.

FAO. **Production share of Soybeans by region**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 19 abr. 2018.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI-KAFRANI, M. H. Simultaneous monitoring of the conventional qualitative indicators during frying of sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 209–213, 2011.

FLAKELAR, C. L. et al. Canola (*Brassica napus*) oil from Australian cultivars shows promising levels of tocopherols and carotenoids, along with good oxidative stability. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 42, p. 179–186, 2015.

FRANCO, D. et al. Optimization of antioxidants extraction from peanut skin to prevent oxidative processes during soybean oil storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 88, p. 1–8, 2018.

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.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. ¹H nuclear magnetic resonance as a fast tool for determining the composition of acyl chains in acylglycerol mixtures. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 502–507, 2003.

GUO, Q. et al. Modulating fat digestion through food structure design. **Progress in Lipid Research**, v. 68, p. 109–118, 2017a.

GUO, Q. et al. Modulating fat digestion through food structure design. **Progress in Lipid Research**, v. 68, p. 109–118, out. 2017b.

HAMMOUDAA, I. BEN 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.

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

HU, M.; JACOBSEN, C. **Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats**. 1. ed. [s.l.] Academic Press and AOCS Press, 2016.

HUA, H. et al. Impact of refining on the levels of 4-hydroxy-trans-alkenals, parent and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in soybean and rapeseed oils. **Food Control**, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009**. Disponível em:

<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_analise_consumo/default.shtm>. Acesso em: 19 abr. 2018.

ISTOÉ. **Abiove: produção de soja do Brasil em 2017/18 deve totalizar 108,5 milhões de t**. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/06092017-160609-06_09_2017_-_istoe.pdf>. Acesso em: 20 out. 2017.

JABEUR, H. et al. Detection of Chemlali Extra-Virgin Olive Oil Adulteration Mixed with Soybean Oil, Corn Oil, and Sunflower Oil by Using GC and HPLC. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 62, p. 4893–4094, 2014.

KHARBACH, M. et al. Extra virgin Argan oils' shelf-life monitoring and prediction based on chemical properties or FTIR fingerprints and chemometrics. **Food Control**, v. 121, p. 107607, 1 mar. 2021.

KOH, E.; SURH, J. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea. **Food Chemistry**, v. 174, p. 467–472, 2015.

LI, G. et al. Effect of frying and aluminium on the levels and migration of parent and oxygenated PAHs in a popular Chinese fried bread youtiao. v. 209, p. 123–130, 2016a.

LI, G. et al. Concentration , dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao , a Chinese traditional fried food. v. 59, p. 328–336, 2016b.

LI, X. et al. A combination of chemometrics methods and GC–MS for the classification of edible vegetable oils. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 155, p. 145–150, 2016c.

MARTÍNEZ-YUSTA, A.; GUILLÉN, M. D. Monitoring compositional changes in sunflower oil-derived deep-frying media by ^1H Nuclear Magnetic Resonance. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 7, p. 984–996, jul. 2016.

MIR-BEL, J.; ORIA, R.; SALVADOR, M. L. Deep-fat frying under moderate vacuum of potato cylinders. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 47, n. 7, p. 1369–1377, 1 jul. 2012.

NIEVA-ECHEVARRÍA, B. et al. The influence of frying technique, cooking oil and fish species on the changes occurring in fish lipids and oil during shallow-frying, studied by ^1H NMR. **Food Research International**, v. 84, p. 150–159, 2016.

OGUNSINA, B. S. et al. Quality characteristics and stability of Moringa oleifera seed oil of Indian origin. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 3, p. 503–510, 2014.

ÖZCAN, M. M. et al. Effect of cold-press and soxhlet extraction on fatty acids, tocopherols and sterol contents of the Moringa seed oils. **South African Journal of Botany**, v. 124, p. 333–337, 1 ago. 2019.

PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R.; CLADERA-OLIVERA, F. **Química de Alimentos**. 4. ed. São Paulo: Artmed, 2010.

RAHMAN, I. M. M. et al. Physicochemical properties of moringa oleifera lam. Seed oil of the indigenous-cultivar of bangladesh. **Journal of Food Lipids**, v. 16, n. 4, p. 540–553, 2009.

SALEH, S. H.; TRIPP, C. P. **Measurement of water concentration in oils using CaO powder and infrared spectroscopy** Talanta Elsevier B.V., , 1 jun. 2021.

SANTOS, C. S. P. et al. Effect of cooking on olive oil quality attributes. **Food Research International**, v. 54, n. 2, p. 2016–2024, 1 dez. 2013.

SANTOS, C. S. P. et al. Fried potatoes: Impact of prolonged frying in monounsaturated oils. **Food Chemistry**, v. 243, p. 192–201, 2018.

SOTA-UBA, I. et al. Authentication of edible oils using Fourier transform infrared spectroscopy and pattern recognition methods. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 210, p. 104251, 15 mar. 2021.

TERUEL, M. R. et al. Use of vacuum-frying in chicken nugget processing. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 26, p. 482–489, 2014.

URIARTE, P. S.; GUILLÉN, M. D. Formation of toxic alkylbenzenes in edible oils submitted to frying temperature. Influence of oil composition in main components and heating time. **Food Research International**, v. 43, n. 8, p. 2161–2170, 2010.

VERŞAN KÖK, M.; VARFOLOMEEV, M. A.; NURGALIEV, D. K. Thermal characterization of crude oils in the presence of limestone matrix by TGA-DTG-FTIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 154, n. February, p. 495–501, 2017.

WÓJCICKI, K. et al. Near and mid infrared spectroscopy and multivariate data analysis in

studies of oxidation of edible oils. **Food Chemistry**, v. 187, p. 416–423, 2015.

ZHANG, Q. et al. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 165, n. 6, p. 662–681, 2012.

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. v. 185, p. 326–332, 2015.

ZHU, J.-X. et al. Quercetin, Kaempferol and Isorhamnetin in *Elaeagnus pungens* Thunb . Leaf: Pharmacological Activities and Quantitative Determination Studies. **Chemistry & Biodiversity**, v. 26, 2018.

5. CONCLUSÃO

O óleo de moringa se mostrou mais estável do que o azeite de oliva em todos os métodos que foram avaliados. Avaliação feita nos óleos submetidos aos processos de frituras mostrou que em todos os óleos houve a formação de compostos da degradação oxidativa, porém no óleo de moringa houve apenas traços destes produtos, sendo que na fritura do peixe, não foram constatados produtos da oxidação do óleo, tendo inclusive preservado o teor de ômega-3 que migrou do peixe para o óleo. Dentre os demais óleos, o azeite de oliva se mostrou o mais recomendado para a fritura de alimentos, os óleos de soja e canola mostraram extensa degradação em todas as frituras. Entretanto, a recomendação do óleo de moringa como óleo comestível saudável requer investigações mais criteriosas, dado a pequena quantidade de ácidos graxos saturados de cadeia longa, no caso o ácido behênico (C22:0), embora o mesmo não tenha sido encontrado na composição do óleo estudado no presente trabalho.

Vale ressaltar que o óleo de moringa utilizado no atual estudo não sofreu nenhum processo de refino, preservando suas características naturais como antioxidantes que podem ter atuado como coadjuvantes na proteção deste óleo contra a oxidação, além da sua composição distinta de ácidos graxos. Apesar de não ter sido mensurado o teor da enzima lipoxigenase nas sementes de moringa, sabe-se que ela está presente em quantidades variadas nas sementes oleaginosas, e na maioria das vezes é responsável pelo início da oxidação. Entretanto, não foi o que ocorreu neste estudo, uma vez que o óleo de moringa foi mais estável que os óleos convencionais. Provavelmente, a secagem das sementes na estufa antes da extração pode ter inativado completamente ou parcialmente a ação dessa enzima.

Espera-se que a moringa seja alvo de novas pesquisas para fins dietéticos, e que no futuro seja cultivada em larga escala no Nordeste brasileiro a fim de corresponder uma agregação econômica para a agricultura familiar, tendo em vista o seu valor nutritivo e a comercialização já existente de alguns de seus produtos.