



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS**

**MYCHELLE DE LIRA ANDRADE**

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE *BLENDS A*  
BASE DE ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineenses*)**

**JOÃO PESSOA-PB**

**2020**

MYCHELLE DE LIRA ANDRADE

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE *BLENDS A*  
BASE DE ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineenses*)**

JOÃO PESSOA  
2020

**MYCHELLE DE LIRA ANDRADE**

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE *BLENDS A*  
BASE DE ÓLEO DE PALMA (*Elaeis guineenses*)**

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 – Prof.<sup>a</sup> Dra. Antonia Lucia de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. Vicente Carlos de Oliveira Costa

JOÃO PESSOA-PB

2020

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A553c Andrade, Mychelle de Lira.

Composição química e estabilidade termo-oxidativa de blends a base de óleo de palma (*Elaeis guineenses*) / Mychelle de Lira Andrade. - João Pessoa, 2020.  
73 f. : il.

Orientação: Antonia Lucia de Souza.

Coorientação: Vicente Carlos de Oliveira Costa.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Óleo de palma. 2. Estabilidade térmica e oxidativa. 3. Óleos vegetais. 4. Oxidação lipídica. 5. Fritura de alimentos. 6. Antioxidantes. 7. *Elaeis guineenses*. I. Souza, Antonia Lucia de. II. Costa, Vicente Carlos de Oliveira. III. Título.

UFPB/BC

CDU 665.353.4(043)

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

### MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Aos trinta e um de julho de dois mil e vinte, no Centro de Tecnologia, desta Universidade, às 14:00 horas, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo(a) Prof. Dr(a). ANTONIA LUCIA DE SOUZA, orientador(a) do trabalho e presidente da Banca, Prof. Dr(a). ANGELA MARIA TRIBUZY DE MAGALHÃES CORDEIRO (Membro Interno/UFPB), Prof. Dr(a). NEIDE QUEIROZ (Externo Ao Programa) e Prof. Dr(a). VICENTE CARLOS DE OLIVEIRA COSTA (Externo Ao Programa). A reunião teve por objetivo julgar o trabalho do(a) estudante **MYCHELLE DE LIRA ANDRADE**, matrícula nº 20181017347, sob o Título “**COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE BLENDS A BASE DE OLEO DE PALMA (Elaeis guineenses)**”. Os trabalhos foram abertos pelo(a) Prof. Dr(a). ANTONIA LUCIA DE SOUZA. A seguir foi dada a palavra para o(a) estudante para apresentação do trabalho. Cada Examinador(a) arguiu o(a) mestrando(a), com tempos iguais de arguição e resposta. Terminadas as arguições, procedeu-se o julgamento do trabalho, concluindo a Banca Examinadora por sua Aprovação (*Aprovação ou reprovação*). Atendidas as exigências da Resolução nº 15/2019/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 pelo(a) mestrando(a).

João Pessoa  
31/07/2020.

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

---

*Mychelle de Lira Andrade*

MYCHELLE DE LIRA ANDRADE  
mestrando(a)

*Antonia Lucia de Souza*

Prof. Dr(a). ANTONIA LUCIA DE SOUZA  
Orientador e Presidente

*Angela Maria Tribuzy de Magalhães Cordeiro*

Prof. Dr(a). ANGELA MARIA TRIBUZY DE MAGALHÃES  
CORDEIRO

(Membro Interno/UFPB)

*Neide Queiroz*  
Prof. Dr. NEIDE QUEIROZ  
(Externo Ao Programa)

*Vicente Carlos de Oliveira Costa*  
Prof. Dr(a). VICENTE CARLOS DE OLIVEIRA COSTA  
(Externo Ao Programa)

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são principalmente a Deus, por me abençoar com a realização de mais um sonho, sonho que inicialmente parecia impossível e ele como sempre me surpreendendo, fez o sonho ser real. Obrigada por tudo e por tanto Deus!

À minha Mãe maravilhosa Maria Das Neves, meu Pai Alessandro Andrade e meu irmão Alessandro Junior por estarem sempre comigo, me apoiando e me motivando, me mostrando sempre uma razão para não desistir diante das dificuldades, enfrentando comigo todos os meus medos e desafios. Obrigada por tudo, eu amo muito vocês, com todas as minhas forças!

Aos meus avós, Maria de Lourdes e Severino Bento, meus maiores incentivadores, minha maior razão para não desistir de tudo que conquistei até aqui, as pessoas mais importantes da minha vida, meus sonhos só se tornaram real graças a vocês. Muito obrigada meus amores por todo amor, toda dedicação, por todas as orações e torcida de sempre, Eu Amo vocês mais que tudo nessa vida!

E agradeço a todos os meus familiares, tios, tias, primos e primas, parentes e amigos, que não dar para citar todos aqui, mas sei de toda torcida e apoio pelos meus sonhos, vocês são incríveis e sabem o quanto amo a todos, infinitamente!

Faço um agradecimento especial a minha orientadora Profa. Dra. Antonia Lucia, por ser um guia desse sonho, responsável direta por essa conquista. Muito obrigada pela paciência, incentivo, apoio e confiança, a senhora é uma grande inspiração. E também ao meu coorientador Prof. Dr. Vicente Carlos, por todo auxílio e disponibilidade durante esse tempo.

Agradeço aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Angela Tribuzy e Profa. Dra. Neide Queiroz, pela disponibilidade e contribuição para o aprimoramento deste trabalho.

Agradeço a minha amiga Jeniffer Viviany (Jeniffinha), pela parceria desde a graduação, pela paciência, por ouvir todas as minhas lamentações e sofrer junto comigo todos os dramas vividos durante esses anos, obrigada por tudo linda, te amo! Minha amiga Cristina Cavalcante, pela parceria no laboratório, pela amizade e pelo laço fortalecido durante esse tempo, você é muito importante pra mim. Fabrine Hilário, pelos papos no laboratório e pelos mais variados conselhos e dicas trocadas, você é maravilhosa, tem um lugarzinho especial no meu coração, muito obrigada.

Aos amigos que conquistei no LACOM, Elaine Santos, Túlio Silvestre, Dayene Dantas, Elizeu, Gabrielly Maciel, Érica Monsão, Janaina, Sanierlly, Maristela, Carlinhos, Paloma, Fernando, Dona Jô, enfim, todos do laboratório, perdoe se esqueci alguém, e espero manter essa amizade por toda vida, pois todos são muito importantes para mim, cada um de um jeito especial, só tenho a agradecer por todo auxílio no laboratório, conversas importantes, dias intensos de convivência, momentos de descontração e ensinamentos que carregarei para sempre. E também a todos os colegas do PPGCTA, pela troca de conhecimento durante as aulas e demais atividades que realizamos nesses últimos anos.

À Universidade Federal da Paraíba, em especial o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) pela oportunidade, seu corpo docente e funcionários.

E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa e apoio à pesquisa científica.

**Gratidão!**

## RESUMO

O óleo de palma (PO) ou palma de óleo é extraído dos frutos da palmeira *Elaeis guineensis* Jacq. Possui uma elevada quantidade de ácidos graxos saturados, o que lhe confere uma maior estabilidade. Os óleos de soja (SO) e girassol (SFO), por sua vez contém quantidades elevadas de ácidos graxos insaturados, benéficos à saúde, no entanto, são mais suscetíveis a oxidação. Os *blends* de óleos com diferentes propriedades constituem uma alternativa simples para a criação de novos produtos, com propriedades melhoradas em relação às apresentadas pelos óleos individuais. Portanto, objetivou-se com este estudo preparar *blends* do óleo de palma com os óleos de soja e de girassol e avaliá-los quanto a sua estabilidade térmica e oxidativa por métodos acelerados e no preparo de alimentos por fritura em imersão. Os óleos foram adquiridos comercialmente e avaliados quanto aos índices de iodo, de peróxido, de acidez e de saponificação. O perfil de ácidos graxos foi determinado por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (CG-EM) e o teor de tocoferóis por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Foram preparados *blends* com proporções variadas destes óleos, as mesmas análises foram aplicadas aos óleos puros e aos *blends*, com exceção da análise de tocoferóis. Os óleos e *blends* foram avaliados por Termogravimetria, Rancimat e PetroOxy, a fim de verificar sua estabilidade térmica e oxidativa. Os óleos de soja e de girassol foram adicionados de antioxidantes naturais e sintéticos para comparar o efeito dos mesmos em relação ao óleo de palma nos *blends*. O perfil térmico dos óleos e *blends* também foi monitorado em aquecimento à temperatura de 180 °C, durante o período intermitente de 24 horas, os resultados foram submetidos a espectroscopia de infravermelho (IV). A performance dos óleos e *blends* também foi avaliada na fritura de batata inglesa congelada tipo palito, também analisado por IV e os resultados mostraram que o comportamento das *blends* em relação ao óleo de girassol, são mais indicadas para o uso na fritura da batata palito, mas comparadas ao comportamento observado para o óleo de palma, este seria a escolha mais adequada. De acordo com os resultados obtidos, as nove *blends* melhoraram a razão saturados/insaturados em comparação a PO, assim como também tiveram seus períodos de indução oxidativa aumentados em relação aos obtidos para os óleos SO e SFO. A avaliação térmica das *blends* mostrou que não houve influência do percentual de óleo de palma na formação de ácidos graxos *trans*, indicando segurança para o consumidor no caso de óleos com níveis mais elevados de ácidos graxos poli-insaturados.

**Palavras-chaves:** antioxidantes, estabilidade térmica e oxidativa, óleos vegetais, oxidação lipídica, processos de frituras.

## ABSTRACT

Palm oil (PO) or palm oil is extracted from the fruits of the palm Tree *Elaeis guineensis* Jacq. It has a high amount of saturated fatty acids, which gives it greater stability. Soybean (SO) and sunflower (SFO) oils, in turn, contain high amounts of unsaturated fatty acids, beneficial to health, however, are more susceptible to oxidation. Blends of oils with different properties are a simple alternative for the creation of new products, with improved properties compared to those presented by individual oils. Therefore, the objective of this study was to prepare blends of palm oil with soybean and sunflower oils and to evaluate them for their thermal and oxidative stability by accelerated methods and in the preparation of foods by frying in immersion. The oils were purchased commercially and evaluated for iodine, peroxide, acidity and saponification indices. The fatty acid profile was determined by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometer (GC-MS) and tocopherol content by High Efficiency Liquid Chromatography (HPLC). Blends with varying proportions of these oils, the same analyses were applied to pure oils and blends, with the exception of tocopherol analysis. The oils and blends were evaluated by Thermogravimetry, Rancimat and PetroOxy, in order to verify their thermal and oxidative stability. Soybean and sunflower oils were added with natural and synthetic antioxidants to compare their effect in relation to palm oil in blends. The thermal profile of oils and blends was also monitored in heating at 180 °C, during the intermittent period of 24 hours, the results were submitted to infrared spectroscopy (IR). The performance of oils and blends was also evaluated in the frying of frozen English potatoes type toothpick, also analyzed by IV and the results showed that the behavior of the blends in relation to sunflower oil, are more indicated for use in the frying of the toothpick potato, but compared to the behavior observed for palm oil, this would be the most appropriate choice. According to the results obtained, the nine blends improved the saturated/established ratio compared to PO, as well as had their oxidative induction periods increased in relation to those obtained for SO and SFO oils. The thermal evaluation of the blends showed that there was no influence of the percentage of palm oil on the formation of trans fatty acids, indicating safety for the consumer in the case of oils with higher levels of polyunsaturated fatty acids.

Keywords: antioxidants, thermal and oxidative stability, vegetable oils, lipid oxidation, frying processes.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

**LDL** Lipoproteína de Baixa Densidade

**PUFA** Ácidos Graxos Poli-insaturados

**OMS** Organização Mundial da Saúde

**BHT** Butilato Hidroxitolueno

**BHA** Butilato Hidroxianizol

**TBHQ** Terc-butil-hidroquinona

**SFA** Ácidos Graxos Saturados

**MUFA** Ácidos Graxos Monoinsaturados

**IARC** Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer

**PO** Óleo de Palma

**SO** Óleo de Soja

**SFO** Óleo de Girassol

**CLAE** Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

**PI** Período de Indução

**ANOVA** Análise de Variância

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** Fruto da Palmeira

**Figura 2** Mecanismo da reação em cadeia da oxidação lipídica

**Figura 3** Estruturas químicas dos principais antioxidantes comerciais

**Figura 4** Etapas de execução experimental

## ARTIGO

**Figura 1** Curvas termogravimétricas das amostras de óleos no modo não isotérmico.

**Figura 2** Expansões das áreas de absorção em torno da região  $968\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de infravermelho dos óleos PO, SO, SFO e *blends* aquecidos a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas

**Figura 3** Expansões dos espectros de infravermelho na região entre  $950\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  dos óleos e *blends* antes e após 90 minutos de fritura da batata palito.

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO

**Tabela 1** Elaboração dos *blends* na proporção massa.massa<sup>-1</sup>

**Tabela 2** Análises físico-químicas dos óleos e *blends*

**Tabela 3** Perfil de tocoferóis dos óleos puros

**Tabela 4** Composição (%) em ácidos graxos dos óleos de palma (PO), de soja (SO), de girassol (SFO) e *blends*

**Tabela 5** Período de indução em horas da estabilidade oxidativa por dois métodos dos óleos e *blends* e óleos aditivados com antioxidantes

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REFERENCIAL TEÓRICO .....	12
2.1. Palma ( <i>Elaeis guineenses</i> ): Cultivo e produção de óleo.....	12
2.2. Composição do óleo de palma e suas propriedades técnicas e nutricionais.....	13
2.3. Ácidos graxos presentes em óleos vegetais: Caracterização estrutural e propriedades .....	14
2.4. Estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais e os processos de frituras..	16
2.4.1. <i>Auto-oxidação</i> .....	20
2.5. Antioxidantes naturais e sintéticos .....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Aquisição e acondicionamento dos materiais.....	28
3.2. Métodos .....	28
3.2.1. <i>Elaboração dos blends</i> .....	28
3.2.2. <i>Análises físico-químicas</i> .....	29
3.2.3. <i>Perfil de tocoferóis</i> .....	29
3.2.4. <i>Perfil de ácidos graxos</i> .....	30
3.2.5. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	31
3.2.6. <i>Análise de comportamento térmico dos óleos em aquecimento intermitente à temperatura de fritura</i> .....	31
3.2.7. <i>Teste de fritura por imersão</i> .....	32
3.2.8. <i>Aditivção dos óleos de soja e girassol</i> .....	32
3.2.9. <i>Estabilidade oxidativa</i> .....	33
3.3. Análise Estatística.....	34
4. REFERÊNCIAS.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. Artigo .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O óleo de palma ou azeite de dendê, como é mais conhecido no Brasil, é extraído dos frutos maduro da palmeira (*Elaeis guineensis* Jacq), planta abundante em regiões tropicais, como Brasil, Indonésia, Malásia, Tailândia, Colômbia e Nigéria (MBA et al., 2015; RADHID et al., 2018). De acordo com a Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma, o Brasil produz cerca de 300 mil toneladas deste óleo por ano, porém a demanda supera a produção. O cultivo se dá principalmente nas regiões Norte e Nordeste, onde o óleo é largamente utilizado na culinária, ocorrendo também a comercialização para outras regiões do país (ABRAPALMA, 2018).

Os óleos vegetais mais consumidos do mundo são: óleos de palma, colza, soja e girassol, e dentre estes, o de palma é o mais consumido (OSÓRIO et al., 2015). Os fatores implicados neste elevado consumo são vários, a saber: o óleo apresenta características peculiares e apreciadas pela indústria de alimentos na preparação de alimentos processados como textura e ponto de fusão, sabor, cor, viscosidade, além de elevada estabilidade conferida pelo elevado teor de ácidos graxos saturados (MBA et al., 2015; FERNÁNDEZ et al., 2011; LEONARDIS e MACCIOLA, 2012).

No entanto, há todo um consenso de que o consumo regular de óleos ricos em ácidos graxos saturados, principalmente ácidos graxos de cadeias curtas e médias, como é o caso do óleo de palma, pode levar a inúmeros problemas ao organismo humano, como por exemplo, aumento dos níveis séricos de triglicerídeos e do mau colesterol lipoproteína de baixa densidade (LDL), que em conjunto com outros fatores de pré-disposição genética podem acarretar no aumento da incidência de doenças características da síndrome

metabólica como obesidade, hipertensão, hiperlipidemia e doenças coronarianas (SHIN et al., 2019).

Por outro lado, pesquisas têm apontado que a ingestão de ácidos graxos poli-insaturados (PUFAS) é benéfica à saúde do organismo (CUI et al., 2017). Dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) têm sido coesos em indicar a ingestão de alimentos lipídicos contendo ácidos graxos PUFAS omega-6 e omega-3. O ácido linolênico e o ácido  $\alpha$ -linolênico são exemplos destes dois tipos de ácidos graxos respectivamente, e estão presentes em óleos vegetais como os óleos de soja, de girassol, de linhaça, de milho, de chia, entre outros (ZHANG et al., 2018; ABEDI et al., 2015).

Dada a importância da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, a indústria de alimentos tem procurado meios para aumentar a vida de prateleira destes alimentos. Medidas como o uso de aditivos antioxidantes têm sido rotineiramente praticadas. Substâncias como BHT, BHA e TBHQ, antioxidantes sintéticos, têm sido amplamente utilizadas como aditivos antioxidantes de óleos, gorduras e alimentos processados de natureza lipídica. Estudos relatam a relação entre o aumento da incidência de certos tipos de cânceres e o uso regular destas substâncias. Embora não haja um consenso sobre os riscos no consumo destas substâncias, o mero relato de tais possibilidades tornou a busca por novas alternativas no aumento da estabilidade de óleos e gorduras por parte dos segmentos industriais, como por exemplo, o uso de óleos misturados ou *blend* de óleos (WANG et al., 2018; CARNEIRO et al., 2013; SHARMA et al., 2016; SHARMA et al., 2019b).

Considerando esta temática, óleos com teores elevados de ácidos graxos PUFAS são os principais candidatos a serem utilizados nas preparações de *blends* com óleos ricos

em ácidos graxos saturados, como o óleo de palma. O óleo de soja, por exemplo, é um excelente candidato para o uso de *blend*, pois é bastante utilizado na produção comercial de vários produtos alimentícios, como produtos de panificação, de fritura e molhos para saladas, além de contar com a elevada produção mundial, sendo um produto de fácil aquisição no mercado (ZHANG et al., 2018; ABEDI et al., 2015). O óleo de girassol também é rico em PUFA omega-6. Destaca-se por ser um dos óleos comestíveis mais consumidos no mundo, sendo utilizado principalmente na preparação de alimentos processados de alto valor comercial (WANG et al., 2018; TALON et al., 2019).

Um dos usos mais comum dos óleos vegetais é no preparo de alimentos por fritura por imersão (GUO et al., 2017; LI et al., 2016). Durante o processo de fritura dos alimentos os óleos são submetidos a um exaustivo estresse oxidativo provocado pela temperatura de fritura elevada, em torno de 180 °C, como também pelo conjunto de reações que ocorrem entre óleo e constituintes dos alimentos, nas quais configuram as reações de Maillard (SANTOS et al., 2018). Portanto, é fundamental conhecer as transformações nas propriedades físico-químicas e na composição química dos óleos durante a fritura dos alimentos, considerando a segurança do consumidor, principalmente tendo em vista que procedimentos como reutilização e reposição do óleo de fritura, é muitas vezes praticado no preparo dos alimentos.

Diante do exposto, no presente estudo foram preparadas *blends* de óleos vegetais utilizando como matriz primária o óleo de palma e matrizes secundárias os óleos de soja e de girassol, em proporções variadas. As qualidades técnicas e nutricionais das *blends* foram avaliadas considerando como parâmetros a razão dos ácidos graxos saturados/insaturados e a estabilidade oxidativa em condições de estresse oxidativo.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Palma: Cultivo e produção de óleo**

A palma é cultivada em diversas partes do mundo. É originária da África, onde é conhecida como palma-africana, tendo se adaptado em partes do mundo, com predominância em regiões tropicais com clima úmido. Na Ásia seu cultivo se dá principalmente na Malásia e na Indonésia. No América do Sul, o principal destaque é o Brasil, onde a palma é mais conhecida como dendê, embora também se use o termo óleo de palma (VARKKEY et al., 2018). É uma árvore perene que possui um longo período crescimento, cerca de 20-25 anos (MASANI et al., 2018). O cultivo para a produção de óleo ocorre principalmente na Ásia, com mercados promissores na América Latina e na África Ocidental, de forma que na última década, a palma tornou-se a cultura de óleo mais importante do mundo, colaborando com um percentual de quase 30% das necessidades mundiais por óleos vegetais comestíveis. Essa grande demanda pelo óleo de palma levou a rápida expansão do seu cultivo em todo o mundo, chegando a ocupar 8% das terras alocadas para o cultivo de oleaginosas, fornecendo 1/3 da produção global de óleo vegetal (RHEBERGEN et al., 2016; ABRAPALMA, 2018; GOH et al., 2017; HANSEN et al., 2015; NUTONGKAEW et al., 2019).

O fruto da palmeira (Figura 1) é uma drupa formada por cachos de onde podem ser extraídos dois tipos de óleos: o óleo de palma propriamente dito, que é extraído da polpa dos frutos e o óleo de palmiste, extraído das sementes do fruto (MBA et al., 2015). Tanto o óleo da palma quanto o palmiste são bastante consumidos no mercado de óleos vegetais. A aplicação se dá de forma bastante diversificada, seja na indústria de alimentos ou na

cosmética, em proporções superiores à de óleos vegetais como o de soja, colza e girassol (HANSEN et al., 2015; TAPIA e SANSATLI, 2020).

Figura 1- Fruto da palmeira *Elaeis guineenses*



Fonte: <https://saberhortifruti.com.br/dende/>

## 2.2. Composição do óleo de palma e suas propriedades técnicas e nutricionais

O óleo de palma possui uma composição de ácidos graxos bastante peculiar, com proporções equivalentes de ácidos graxos saturados e insaturados (RICAURTE et al., 2018), diferindo de outros óleos vegetais. É rico em ácido palmítico (C16:0), contendo também quantidades apreciáveis dos ácidos oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e esteárico (C18:0) (AYISI et al., 2017). O óleo também é apresentado na forma de frações que compreende: oleína de palma, estearina de palma e superoleína. Estas frações compreendem triacilgliceróis mistos e acilgliceróis parciais, como o diacilglicerol e monoacilglicerol. Estes produtos são resultantes da hidrólise de triacilgliceróis que podem modificar o ponto de fusão e o comportamento da cristalização do óleo (MBA et al., 2015).

Com tal perfil de ácidos graxos e demais constituintes químicos, o óleo de palma tem seu uso bastante diversificado, do preparo de alimentos ao uso como fonte de vitamina E. Suas frações possuem propriedades físicas e químicas diferentes, a estearina fornece a funcionalidade da gordura sólida, sem a necessidade da hidrogenação (LIU et al., 2019), reduzindo desta forma o teor de ácidos graxos *trans* na dieta. Esta fração é bastante utilizada na indústria em produtos como sorvetes e gelados, sendo também utilizado em cremes dentais (MBA et al., 2015).

### **2.3. Ácidos graxos presentes em óleos vegetais: Caracterização estrutural e propriedades**

Os ácidos graxos presentes em óleos vegetais podem ser classificados em ácidos graxos de cadeia curta, contendo de 2 a 8 carbonos, de cadeia média, de 8 a 12 carbonos e de cadeia longa contendo de 13 a 24 carbonos. Os ácidos graxos podem ser saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA), dependendo da presença ou não de ligações duplas (KOSTIK et al., 2013). As características físicas e técnicas dos óleos vegetais são diretamente influenciadas pelo perfil de ácidos graxos (MARLINA et al., 2020).

Óleos vegetais são obtidos de diversas partes das plantas como sementes, flores e frutos e constituem a principal fonte de ácidos graxos MUFAS e PUFAS na dieta. Funcionam também como fonte de vitaminas lipossolúveis e antioxidantes (CUI et al., 2017; DORNI et al., 2018). São extraídos por meio de prensagem, centrifugação ou extração com solvente (KONG et al., 2018). A maioria dos óleos vegetais passa por

processos de refino para remoção de constituintes indesejáveis, como ácidos livres e materiais oxidados, além de promover a remoção de componentes antinutricionais. A etapa de refino também melhora as propriedades sensoriais como sabor, cheiro e cor, porém também provoca alterações na composição de ácidos graxos dos óleos vegetais, podendo inclusive aumentar os teores de ácidos graxos *trans* (SAVVA e KAFATOS, 2016).

Os relatos da literatura são unânimes em mostrar que o consumo de ácidos graxos insaturados traz benefícios nutricionais e funcionais ao organismo humano (CHEN et al., 2012; CUI et al., 2017). Ácidos graxos PUFAS omega-6 e omega-3 são essenciais, fornecidos apenas pela dieta e desempenham um papel fundamental nas funções vitais, participando inclusive dos processos imunológicos, além de protegerem os tecidos celulares e transportarem as vitaminas lipossolúveis (YANG et al., 2018). Entretanto, óleos ricos em ácidos graxos insaturados são mais susceptíveis à oxidação lipídica do que os óleos com proporções elevadas de ácidos graxos saturados, como é o caso do óleo de palma.

Contudo, quando o emprego de óleos na indústria de alimentos leva também em consideração os aspectos técnicos como, por exemplo, a estabilidade, que é um dos fatores mais importante na avaliação da qualidade de um óleo. É de conhecimento geral que óleos com elevado teor de PUFAS são mais susceptíveis à oxidação do que óleos com maior proporção de ácidos graxos saturados. Aliado a isto, os PUFAS também podem sofrer isomerização em suas ligações duplas com formação de isômeros *trans*, cujo consumo é tão prejudicial à saúde quanto o de gorduras saturadas (DORNI et al., 2018).

O óleo de soja é rico em PUFAS. Sua composição de ácidos graxos apresenta teores de ácido linoleico (C18:2) acima de 70%, além de níveis consideráveis de ácido oleico (C18:1) e  $\alpha$ -linolênico (C18:3) (LIU et al., 2017). Tal composição de ácidos graxos contribui para a baixa estabilidade oxidativa do óleo de soja quando comparado ao óleo de palma. Entretanto, é um produto alimentício com alta qualidade nutricional e abundante no Brasil, o que reflete no baixo custo do óleo, além de ser considerado um produto agroindustrial de importância econômica no Brasil (PACHECO et al., 2013). A soja caracteriza-se por ser uma das oleaginosas mais produtivas, cujo óleo pode ser empregado para diversos fins, incluindo a alimentação humana e a ração animal. Também é bastante utilizado na preparação de alimentos processados na indústria (JIN et al., 2019; GODOY et al., 2019).

O óleo obtido das sementes de girassol (*Helianthus annuus*) também é bastante consumido no mundo inteiro. Como o óleo de soja, também é rico em ácidos graxos insaturados, com predominância para o ácido oleico e linoleico, contendo apenas traços de  $\alpha$ -linolênico (TALON et al., 2019). É considerado um óleo saudável e apesar da baixa estabilidade oxidativa é bastante utilizado em frituras industriais, sendo também usado em biscoitos e misturas a gorduras animais (FORCE et al., 2009; ALBERIO et al., 2016; ERDEM et al., 2019). Outros constituintes químicos funcionais presentes no óleo são: vitamina E, lecitina carotenoides e tocoferóis. Constituintes que possivelmente conferem aumento de estabilidade ao óleo (ERDEM et al., 2019; MASUCHI et al., 2008).

#### **2.4. Estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais, blends e os processos de frituras**

Normalmente durante o preparo de alimentos os óleos são submetidos a tratamentos térmicos que podem provocar alterações nas propriedades sensoriais e na composição de ácidos graxos dos óleos com comprometimento das suas propriedades nutricionais (LI et al., 2018a). Os tratamentos térmicos também funcionam como catalisadores da oxidação lipídica, levando a formação de substâncias tóxicas inadequadas ao consumo alimentar (LI et al., 2018; SABOLOVÁ et al., 2017).

Dentre os processamentos de alimentos utilizando óleos vegetais, a fritura é uma das técnicas mais utilizadas. Consiste no aquecimento do alimento até o meio, que leva ao cozimento do interior e formação de crosta na superfície, conferindo um sabor característico peculiar de alimento frito, e bastante apreciado pelos consumidores (GIUFFRÈ et al., 2020). O óleo faz transferência de calor e de massa durante a fritura, fazendo com que ocorram transformações químicas e físicas, como a gelatinização do amido, desnaturação de proteínas e vaporização da água. A textura e o sabor são afetados pela degradação do óleo, e a qualidade do alimento frito depende da qualidade do óleo utilizado no processo (MBA et al., 2015).

Durante a fritura são formados número considerável de novos compostos através de reações hidrolíticas, térmicas e oxidativas (ANIOLOWSKA e KITA, 2016). Alimentos fritos de diferentes fontes como vegetais, carne ou peixe transferem substâncias diferentes de alimentos para óleo e interagem de forma diferenciada. Compostos como gordura, água, carboidrato e sal, são extraídos durante a interação entre óleo e alimento e alteram o tipo e a velocidade de reações nos óleos de fritura (LI et al., 2018b). O processo de fritura,

semelhante a outras técnicas de processamento de calor, pode alterar as propriedades sensoriais e o valor nutricional do alimento (BELKOVA et al., 2018).

As transformações que ocorrem nos processos de frituras têm levantado muitos questionamentos acerca da segurança dos alimentos fritos. Um composto que tem chamado atenção é a acrilamida, que de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) é classificada como um provável carcinogêneo humano (Grupo 2A) (IARC, 1994; BELKOVA et al., 2018). Diante disto, estudos têm aumentado as investigações com respeito às vias de formação da acrilamida em vários alimentos (EFSA, 2015; DANIALI et al., 2016; NGUYEN et al., 2016; NGUYEN et al., 2017). Em geral, a acrilamida é formada a partir das reações de Maillard em alimentos ricos em amido e com baixo teor de umidade submetidos a aquecimentos acima de 120 °C, em especial alimentos contendo asparagina e açúcares redutores. Ocorre que a temperatura de fritura dos alimentos é por volta de 180 °C, portanto, a fritura de determinados alimentos favorece a formação de acrilamida (DANIALI et al., 2016; BELKOVA et al., 2018).

No óleo de fritura, a acrilamida é formada por meio da interação entre os grupos carbonilas dos ácidos graxos e de outros componentes, como os aminoácidos presentes nos alimentos. Estas reações estão associadas à degradação e interação entre oxidantes e outros componentes e à formação de certos compostos tóxicos em óleo de fritura após processamento térmico (DANIALI et al., 2016).

Alguns procedimentos realizados em óleos podem diminuir a formação da acrilamida, como por exemplo, o branqueamento e a lavagem do óleo, nos processos de refino, reduzem os precursores da acrilamida (BELKOVA et al., 2018). O fato é, que mesmo que o processo de fritura melhore as propriedades sensoriais dos alimentos, as

evidências sugerem que este tipo de preparo de alimentos não seja uma rotina em uma alimentação saudável (LI et al., 2017; MUÑOZ et al., 2018).

O óleo de palma é o principal óleo de fritura (RICAURTE et al., 2018; LIU et al., 2019), dispõe de alto ponto de fumaça e possui elevada resistência a oxidação de calor. Estas características são um bom indicativo do uso do óleo em misturas com outros óleos vegetais de menor estabilidade, com menor teor de ácidos graxos saturados, melhorando as qualidades nutricionais e de resistência térmica do produto final (LEONARDIS e MACCIOLA, 2012). Os óleos de soja e de girassol, embora sejam bastante empregados em procedimentos de frituras, possivelmente não são os mais indicados. Até mesmo na questão da estabilidade ao armazenamento, estes dois óleos apresentam estabilidade reduzida, tanto que uma das alternativas encontradas tem sido o uso da encapsulação e o uso de antioxidantes (CHEN et al., 2012). Porém no que diz respeito ao uso desses óleos no preparo de alimentos com usos de temperaturas elevadas, possivelmente o uso de *blends* com óleos mais estáveis seria a medida mais adequada (MOHAMMADI et al., 2016).

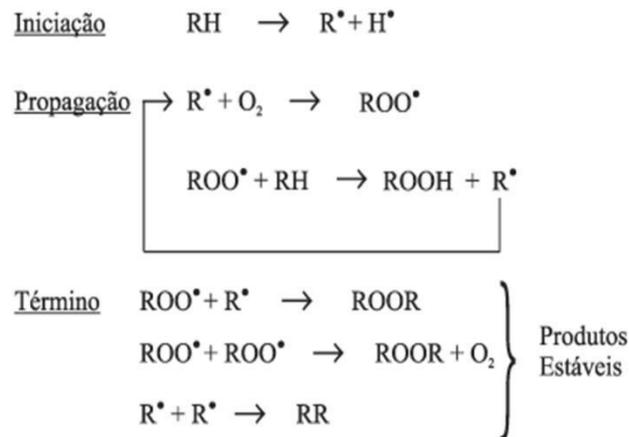
Os *blends* de óleos com diferentes propriedades caracterizam-se como uma alternativa simples para a criação de novos produtos, com propriedades de textura e oxidativas desejadas, além de características físicas e químicas diferenciadas (BALTORK et al., 2016). Os perfis de ácidos graxos podem ser alterados quando os óleos são misturados (RAMADÃ e WAHDAN, 2012). Torri et al., (2019) elaboraram *blends* com diferentes concentrações de óleo de semente de perilla e azeite de oliva extra virgem, e obtiveram bons resultados em relação as suas características sensoriais, nutricionais e estabilidade oxidativa, uma vez que os *blends* obtidos apresentaram alto teor de

compostos fenólicos, ácidos graxos ômega-6 e ômega-3, além dos antioxidantes naturais tocoferóis e outros esteróis. Já Grosh et al., (2019) em seu estudo com cinética de oxidação lipídica em *blends* de óleos de girassol e gergelin, observou que a mistura pode atender a demanda de consumo de produtos naturais fontes de  $\omega$ -6 e 9. Estes dados são um bom indicativo da eficiência dos processos com misturas de óleos com diferentes propriedades.

#### 2.4.1. *Auto-oxidação*

Ainda com respeito a estabilidade dos óleos e gorduras, um processo natural inerente aos lipídios de uma forma geral é a auto-oxidação lipídica. Trata-se de uma reação em cadeia, constituída de três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação (Figura 2). O processo ocorre quando o oxigênio atmosférico ou mesmo dissolvido no óleo reage com os ácidos graxos insaturados gerando produtos que comprometem as propriedades agradáveis e nutricionais (FENEMMA, 2010).

Figura 2- Mecanismo da reação em cadeia de oxidação lipídica



Fonte: Própria do Autor

Os óleos ricos em PUFAS como os óleos de soja e de girassol, são altamente susceptíveis a oxidação (OSUNA et al., 2018; LI et al., 2017). Vários métodos são aplicados para minimizar os efeitos da auto-oxidação nos alimentos, como por exemplo, o uso de embalagens escuras e a vácuo, além da adição de antioxidante (MUÑOZ et al., 2018).

O óleo de soja e o óleo de girassol, apresentam estabilidade reduzida, uma das alternativas para promover melhorias na sua estabilidade é fazendo o uso da encapsulação (CHEN et al., 2012), assim como o uso de antioxidantes, sejam eles de origem sintéticas ou natural. Embora os sintéticos sejam conhecidos por oferecerem efeitos negativos a saúde, ainda são muito utilizados devido ao seu baixo custo e eficiência (MOHAMMADI et al., 2016).

Alimentos ricos em gordura são considerados os mais saborosos (SAVVA e KAFATOS, 2016). Atualmente, busca-se de forma incessante a produção e consumo de alimentos considerados saudáveis, com baixo teor de colesterol, baixa

quantidade de sal, gorduras *trans* e/ou saturadas (FERRETTI et al., 2018). Muitos produtos com essas características estão disponíveis no mercado, a fim de que ocorram mudanças nos hábitos alimentares para que conseqüentemente a qualidade de vida seja melhorada. É necessária uma dieta balanceada para conseguir através da ingestão uma quantidade suficiente de energia e nutrientes para um ótimo crescimento, saúde e bem-estar (SAVVA e KAFATOS, 2016).

## **2.5. Antioxidantes naturais e sintéticos**

O uso de aditivos em alimentos é uma prática rotineiramente realizada pela indústria de alimentos. Os aditivos alimentares são usados principalmente como conservantes e melhoradores das propriedades sensoriais. Dentre os conservantes se destacam os aditivos antioxidantes, que têm como função não apenas de aumentar a vida de prateleira, mas também facilitar a manipulação dos alimentos de forma mais segura para uso do consumidor (CALEJA et al., 2016).

A oxidação lipídica é um processo inerente aos lipídios. É diretamente relacionada à natureza dos ácidos graxos presentes, mas também pode ser catalisada por fatores como oxigênio atmosférico, radicais livres, temperaturas elevadas, íons metálicos e enzimas (MAQSOU DLOU et al., 2020). Os antioxidantes são substâncias capazes de retardar ou inibir este processo degradativo, o qual leva a perda das propriedades nutricionais dos alimentos lipídicos, além de ocasionar a formação de substâncias como peróxidos, aldeídos e cetonas, cujo consumo é nocivo ao organismo humano (MAQSOU DLOU et al.,

2020; GULÇIN, 2012; SHAHIDI e AMBIGAIPALAN, 2015; NEHA et al., 2019; SHARMA et al., 2019).

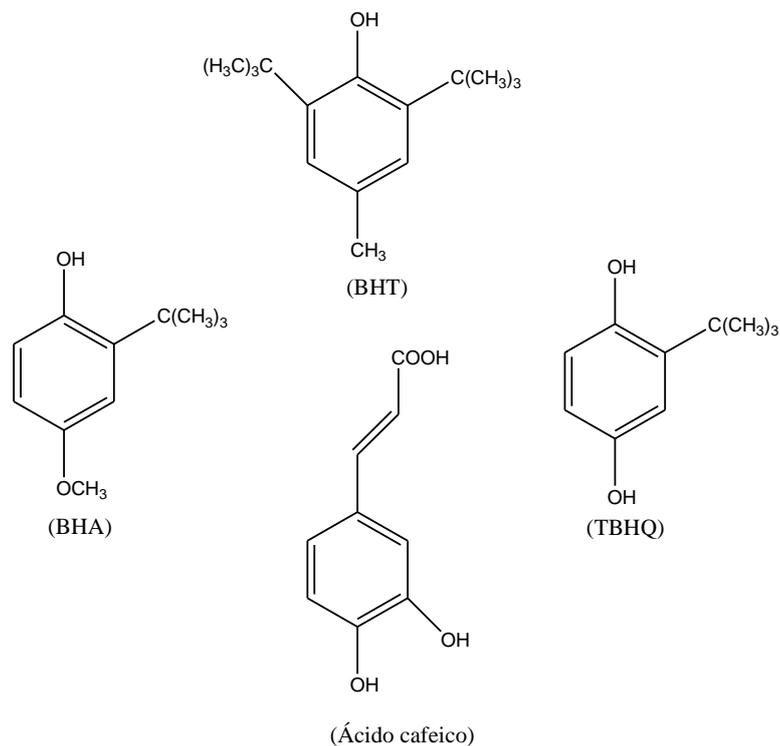
Os antioxidantes podem ser de origem sintética ou natural e a indústria faz uso dos dois tipos (KAROVICOVA e SIMKO, 2000), porém os antioxidantes sintéticos são os mais utilizados em alimentos. O Butil hidroxi anisol (BHA), o *Terc*-Butil-Hidroquinona (TBHQ) e o Butil hidroxi tolueno (BHT) configuram entre os mais utilizados. São substâncias largamente estudadas, com comprovada eficiência no retardo da oxidação lipídica e o uso é regulamentado como aditivo alimentar em diversos países (CRUZ et al., 2019). No Brasil, o Ministério da Saúde estabelece um limite de consumo para esses antioxidantes, que é de 200 mg.kg<sup>-1</sup> para BHA e TBHQ, e de 100 mg.kg<sup>-1</sup> para o BHT.

As estruturas químicas destas três substâncias, representadas na Figura 3, mostram a presença de hidroxilas fenólicas e grupos alquilas como ramificações laterais no anel benzênico. Estes grupos contribuem para a eficiência do antioxidante em doar um radical hidrogênio e assim restaurar a molécula do ácido graxo do triacilglicerol. O BHA, por exemplo, é considerado um dos antioxidantes mais efetivo para uso em matrizes alimentares, contudo apresenta baixa estabilidade térmica, se decompondo facilmente durante os processos de cozimento e frituras. Mas, à temperatura ambiente (25 °C) é bastante eficiente para uso em óleos e gorduras ricos em ácidos graxos de cadeias curtas à média como o óleo de palma e de coco (SHARMA et al., 2013).

O BHT tem propriedades semelhantes ao BHA, sendo também bastante utilizado na conservação de alimentos, e também tal qual o BHT, é instável em temperaturas elevadas, chegando a conferir odores desagradáveis aos alimentos, principalmente em condição de fritura por tempo prolongado (PATEIS et al., 2018; BOULEBD, 2020;

SHARMA et al., 2019). É comum o uso de antioxidantes de BHA e BHT, pois estes dois antioxidantes agem com sinergismo entre si. Enquanto o BHA atua sequestrando os radicais peróxidos, o BHT age regenerando as moléculas de BHA (OMURA, 1995).

Figura 3- Estruturas químicas dos principais antioxidantes comerciais



Fonte: A autora

O antioxidante TBHQ por apresentar estrutura química com dois grupos hidroxilas no anel benzênico, é pouco solúvel em óleos e gorduras, pois ao contrário dos antioxidantes BHA e BHT, tem maior polaridade. Todavia, a presença das duas hidroxilas fenólicas torna o antioxidante mais potente em relação aos outros dois. Deriva da hidroquinona e ao restaurar duas moléculas de ácidos graxos, adquire uma estrutura mais estável do que a própria molécula do TBHQ, portanto, a atuação do TBHQ como

antioxidante é energeticamente favorável. O cuidado deve ser com concentrações elevadas, pois pode apresentar efeitos colaterais não benéficos, como tumores estomacais e entre outras patologias. É o antioxidante mais utilizado em óleos insaturados e produtos de origem animal (SALMANZADEH et al., 2018), sendo também o mais recomendado para óleos e gorduras destinados a frituras, uma vez que o TBHQ é estável em temperaturas elevadas.

Outro ponto discutível com relação aos antioxidantes, é que alguns estudos têm mostrado que o uso regular destas substâncias pode estar relacionado ao aumento da incidência de certos tipos de cânceres, comprometimento da coagulação sanguínea, mutação e tumores no sangue (SHARMA et al., 2019). Como alternativa, há uma busca incessante por aditivos naturais, principalmente por compostos extraídos das plantas (OLSZOWY, 2019).

Os principais compostos antioxidantes das plantas são os compostos fenólicos, as vitaminas C e E, flavonoides, *beta*-caroteno, aminoácidos e aminas. Os alimentos ricos em antioxidantes são considerados extremamente benéficos ao organismo humano, pois são relatadas ações importantes destes alimentos na prevenção de doenças, além de conferir aos organismos maior imunidade frente a processos inflamatórios na prevenção de doenças degenerativas do sistema nervoso e de doenças degenerativas em geral (NIMALA et al., 2018).

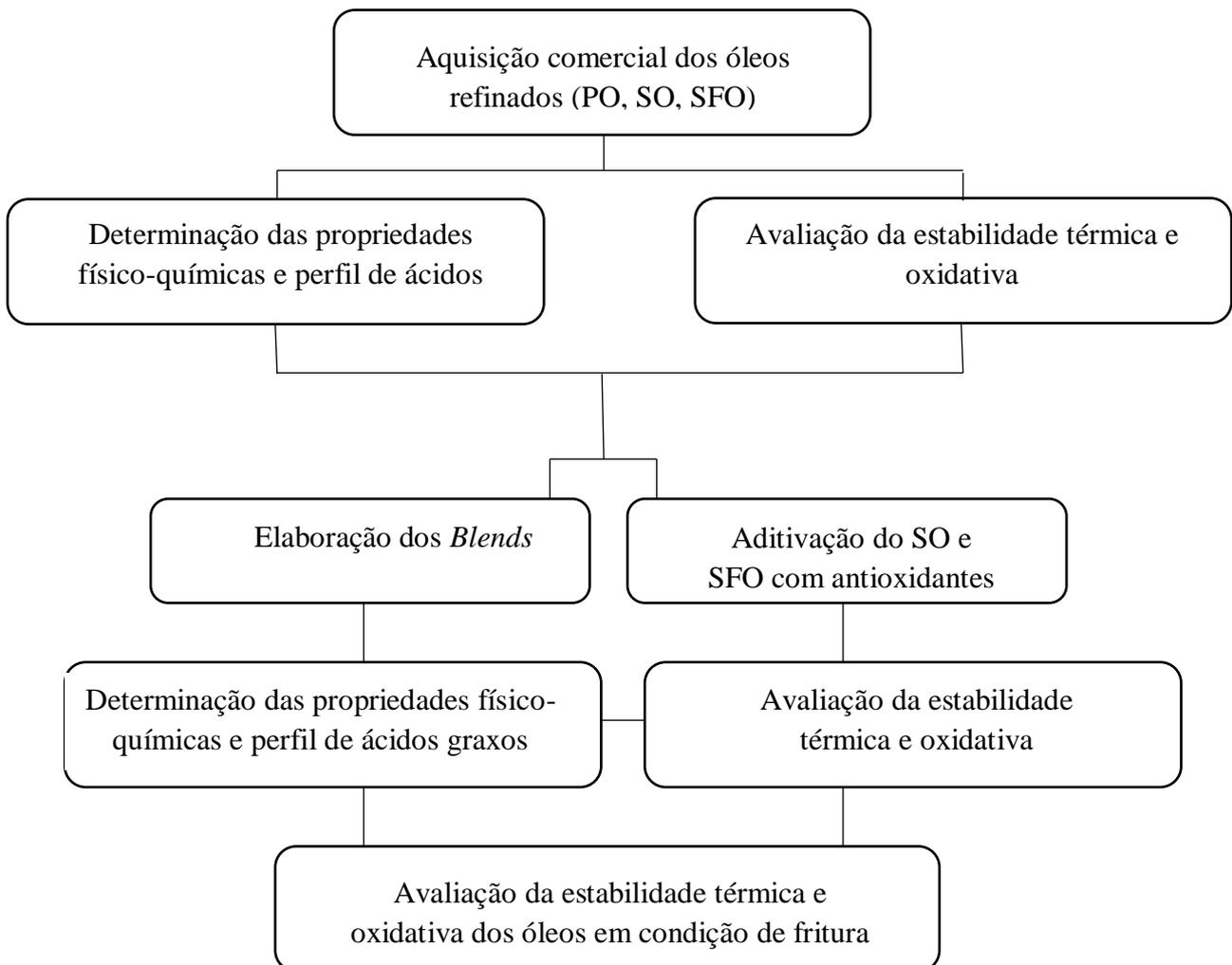
O ácido cafeico, é um dos antioxidantes naturais mais utilizados em alimentos. A substância também apresenta estrutura fenólica tal quais os antioxidantes sintéticos BHA, BHT e TBHQ, tendo como diferencial a sua origem natural. É encontrado em um número variado de plantas, possui propriedades biológicas, principalmente elevada atividade

antioxidante, além de antimicrobiana e antifúngica (PENG et al., 2020). É encontrado em concentração considerável no mirtilo (*Vaccinium myrtillus* L.), maçã (*Malus domestica* Bork), pera (*Pyrus*) e em outros vegetais de amplo consumo (SPAGNOL et al., 2019). Estudos têm apontado a eficácia da substância na prevenção de doenças como o câncer, diabetes, Alzheimer e processos inflamatórios em geral (KFOURY et al., 2019; YILMAZ, 2019). Trata-se de um ácido fenólico que apresenta um anel benzeno e dois grupos carboxilas capazes de doar elétrons ou hidrogênios, auxiliando na atividade antioxidante (SPAGNOL et al., 2019). Tais características e o potencial benéfico à saúde têm contribuído para o aumento do interesse por este ácido fenólico como agente antioxidante (DAMASCENO et al., 2013). Mas, a concentração desta substância em um alimento natural como uma fruta ou qualquer outro vegetal, é bastante diferente quando se considera o consumo regular da substância na forma isolada e adicionada a um alimento rotineiramente consumido, como é o caso de óleos vegetais. Uma vez que, a origem natural de uma substância não necessariamente é um indicativo de inocuidade. Portanto, de um modo geral o uso de aditivos antioxidantes em alimentos continua sendo um fato polêmico e controverso.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), nos laboratórios do Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM/UFPB) e no Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises (LMCA) do Centro de Ciência da Saúde (CCS/UFPB). As etapas de análises estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4- Etapas de execução experimental



PO - Óleo de palma; SO - Óleo de soja; SFO – Óleo de girassol

### 3.1. Aquisição e acondicionamento dos materiais

Os óleos refinados de palma (PO) da marca Cepêra, soja (SO) e girassol (SFO) da marca Liza, foram adquiridos em comércio local da cidade de João Pessoa, Paraíba. De acordo com os fabricantes os óleos eram isentos da adição de aditivos como antioxidantes e aromatizantes. Os óleos foram armazenados a temperatura ambiente (25 °C), nos próprios recipientes até as análises e procedimentos posteriores. Todos os reagentes e produtos químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico e adquiridos da Quimica e Científica F. Maia (Charqueada, São Paulo) e Merk (Darmstadt, Alemanha). A batata inglesa utilizada no procedimento de fritura foi adquirida em supermercado local, armazenados em refrigerador, até a realização dos procedimentos.

### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. *Elaboração dos blends*

Os *blends* de óleo foram elaborados conforme as formulações apresentadas na Tabela 1. Foram preparados variando as proporções em massas de cada óleo. Foram obtidos 9 *blends*, todos contendo óleo de palma.

Tabela 1- Formulações dos *blends* e suas variações em massa.

<i>Blend</i>	Proporções em massa (g) usadas nos <i>blends</i>		
	Palma (PO)	Soja (SO)	Girassol (SFO)

B1	50	50	-
B2	50	-	50
B3	25	75	-
B4	25	-	75
B5	60	20	20
B6	50	25	25
B7	40	30	30
B8	30	35	35
B9	20	40	40

### ***3.2.2. Análises físico-químicas***

O índice de acidez foi determinado de acordo com método descrito em 942.15 (AOAC, 2016). Já os índices de peróxido, de iodo e de saponificação foram determinados em conformidade com os métodos (cd 8-53), (cd 1-25) e (cd 3<sup>a</sup>-94), respectivamente, métodos descritos pela AOCS, (2009).

### ***3.2.3. Perfil de tocoferóis***

O perfil de tocoferóis dos óleos foi determinado de acordo com método proposto por Khattab e Zeitoun (2013) com pequenas modificações. No procedimento uma massa de 2 g de óleo foi submetida a duas extrações consecutivas com 10 mL de metanol e mais duas com 10 mL da mistura metanol: isopropanol (1:1 v/v). As fases superiores (orgânicas) das quatro extrações, separadas por centrifugação a 5000 rpm durante 10 min

(4 °C) foram reunidas e secas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Posteriormente foram solubilizadas em 5 mL da mistura metanol: iso-propanol (1:1 v/v), filtrada através de um filtro de seringa de 0,45 mm em seguida submetida à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando um equipamento da Shimadzu (Kyoto, Japão), equipado com um injetor automático Rheodyne 7125i e um detector UV-vis. As colunas utilizadas foram uma coluna Shimadzu LC-18 (25 cm x 4,6 mm, 5 µm de tamanho de partícula, da Supelco, Bellefonte, PA) e uma pré-coluna C-18 ODS Shimadzu. A amostra foi eluída em um sistema isocrático, fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando como fase móvel metanol:água acidificada 0,17 mol.L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial (99:1 v/v). A temperatura da coluna foi mantida em 25 °C e o volume de injeção foi 20 µL. Os picos foram adquiridos a 294 nm e os dados foram analisados utilizando o software *Lab Solutions* (Shimadzu) por comparação com os tempos de retenção dos padrões de tocoferóis α, δ e γ utilizados na preparação das curvas de calibração.

### ***3.2.4. Perfil de ácidos graxos***

#### ***3.2.4.1. Análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (GC/MS)***

Para a determinação do perfil de ácidos graxos, amostras dos óleos foram submetidas a uma esterificação metílica seguindo a metodologia proposta por Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos obtidos foram quantificados por meio de uma curva de calibração com padrões de ésteres metílicos, 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 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<sup>-1</sup>), 150 a 200 °C (5 °C.min<sup>-1</sup>), 200 a 230 °C (3 °C.min<sup>-1</sup>) em um tempo total de corrida de 34 minutos, utilizando hélio como gás de arraste.

#### *3.2.4.2. Análise por Infravermelho (IR)*

Para análise do perfil de ácidos graxos dos óleos usando a análise de infravermelho foi utilizado um equipamento Espectrofotométrico Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com acessórios de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na região 4000 – 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com n° 20 de acumulações e modo de transmitância.

#### *3.2.5. Análise termogravimétrica*

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras de óleo foram obtidas em um analisador térmico simultâneo da Shimadzu modelo DTG-60H (Kyoto, Japão). Os testes não isotérmicos foram realizados utilizando amostras de 10 mg, em cadinho de alumina com atmosfera de oxigênio, fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, variando de 25-600 °C.

#### *3.2.6. Análise de comportamento térmico dos óleos em aquecimento intermitente à temperatura de fritura*

O teste de aquecimento intermitente à temperatura de fritura foi realizado seguindo a metodologia descrita na literatura (BHARDWAJ et al., 2016; ZHANG et al., 2015). Neste teste, foram utilizados 20 g das amostras de cada óleo. As amostras foram aquecidas em recipientes de vidro, a 180 °C em chapa aquecedora. A temperatura foi monitorada por um termômetro inserido no óleo durante o procedimento. As análises do comportamento térmico dos óleos foram realizadas por IV. Foram coletadas amostras de aproximadamente 1g de óleo nos tempos zero e a cada 4 horas durante 24 horas de aquecimento.

#### ***3.2.7. Teste de fritura por imersão***

O teste de fritura por imersão foi realizado conforme o protocolo descrito por Juarez et al., (2011). No procedimento foram usados 5 mL de óleo usando uma cápsula de alumínio como recipiente de fritura e uma chapa aquecedora como fonte de calor. A temperatura do procedimento foi 180 °C, controlada através de um termômetro imerso no óleo. As batatas palitos congeladas foram padronização em 2,5 cm de comprimento usando um paquímetro. A fritura foi feita por imersão sendo coletadas amostras de óleo a cada 30 minutos e a cada 60 minutos foi feita a reposição de óleo novo (1 mL). O processo teve um tempo total de 90 minutos. A análise do comportamento do óleo foi realizada por IV.

#### ***3.2.8. Aditivção dos óleos de soja e girassol***

Os óleos de soja e girassol foram aditivados com os antioxidantes sintéticos TBHQ, BHT e o antioxidante natural Ácido cafeico, com o objetivo de verificar sua estabilidade oxidativa em comparação aos *blends* elaborados. Os antioxidantes foram utilizados em concentrações de 200 mg.kg<sup>-1</sup> e 100 mg.kg<sup>-1</sup>, para o BHT usou-se apenas a concentração de 100 mg.kg<sup>-1</sup>, seguindo as recomendações do Ministério da Saúde no Brasil.

### **3.2.9. Estabilidade oxidativa**

A estabilidade oxidativa dos óleos foi determinada utilizando dois métodos acelerados: PetroOXY (ASTM D7545) e Rancimat (Cd 12b-92). No método PetroOXY foram usados 5 mL de óleo colocados em uma célula hermeticamente fechada sob atmosfera de oxigênio puro (teor de oxigênio > 99,6%) à pressão de 700 kPa e temperatura de 110 °C. O período de indução oxidativa (PI) foi o tempo em horas requerido para a redução de 10% na pressão máxima registrada para o sistema. No método Rancimat foi usado um equipamento Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm, Herisau, Suíça), em conformidade com a metodologia adotada pela AOCS, Cd 12b-92 (2009) com pequenas modificações. No procedimento foram utilizados 2 g de óleo, temperatura de 100 °C e fluxo de ar 10 mL.h<sup>-1</sup>. O valor de PI foi determinado como o intervalo de tempo correspondente ao ponto de inflexão da curva de condutividade *versus* tempo, também expresso em horas. Estas análises foram feitas para todas as amostras de óleos matrizes e *blends* e também para os óleos de soja e de girassol aditivadas com os antioxidantes BHT,

TBHQ e ácido cafeico nas concentrações de 100 e 200 mg.kg<sup>-1</sup>. Todas as análises desta etapa foram realizadas em duplicata.

### **4.3. Análise Estatística**

Os resultados foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas mediante a aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de significância, utilizando o Software Assistat (Assistência Estatística) 7.7 beta (pt) (2014).

## REFERÊNCIAS

- ABRAPALMA- Associação Brasileira de Produtores de Óleo de Palma. Disponível em: <http://www.abrapalma.org/pt/a-palma-no-brasil-e-no-mundo/>, acesso em: 20 de jul de 2018.
- AGROPALMA. Selos e certificações. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br/quem-somos/certificacoes>. acesso em: 24 de jul de 2018.
- ALBERIO, C.; IZQUIERDO, N. G.; GALELLA, T.; ZUIL, S.; REID, R.; ZAMBELLI, A.; AGUIRREZÁBAL, L. A. N. A new sunflower high oleic mutation confers stable oil grain fatty acid composition across environments. **European Journal of Agronomy**, v. 73, p. 25–33, 2016.
- ANIOŁOWSKA, M.; KITA, A. The effect of frying on glycidyl esters content in palm oil. **Food Chemistry**, v. 203, p. 95-103, 2016.
- AOCS American Oil Chemists Society. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS (6th ed.). Champaign: AOCS, 2009.
- Assistat, 7.6 BETA. (2014). Assistência estatística. DEAG-CTRM- Universidade 359 Federal da Campina Grande- PB.
- Association of Official Analytical Chemists.-AOAC. (2016). Official Methods of Analysis.(20. ed.). Washington: AOAC.
- AYISI, C. L.; ZHAO, J.; RUIPIA, E. J. Growth performance, feed utilization, body and fatty acid composition of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) fed diets containing elevated levels of palm oil. **Aquaculture and Fisheries**, v. 2, p. 67-77, 2017.
- BALTORK, F. H.; TORBATI, M.; DAMIRCHI, S. A.; SAVAGE, G. P. Vegetable oil blending: A review of physicochemical, nutritional and health effects. **Trends in Food Science & Technology**, v.57A, p. 52-58, 2016.
- BELKOVA, B.; HRADECKY, J.; HURKOVA, K.; FORSTOVA, V.; VACLAVIK, L.; HAJŠLOVA, J. Impact of vacuum frying on quality of potato crisps and frying oil. **Food Chemistry**, v.241, p. 51-59, 2018.
- BHARDWAJ, S.; PASSI, S. J.; MISRA, A.; PANT, K. K.; ANWAR, K.; PANDEY, R. M.; KARDAM, V. 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.
- CALEJA, C.; BARROS, L.; ANTONIO, A. L.; CAROCHO, M.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; FERREIRA, I. C. F. R. Fortification of yogurts with diferente antioxidante preservatives: A comparative study between natural and synthetic additives. **Food Chemistry**, v. 210, p. 262-268, 2016.
- CARNEIRO, H. C. F.; TONON, R. V.; GROSSO, C. R. F.; HUBINGER, M. D. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by

spray drying using different combinations of wall materials. **Journal of Food Engineering**, v. 115, p. 443-451, 2013.

CARVELO, A. M. J.; CASADO, A. G.; RODRIGUEZ, L. C. A new analytical method for quantification of olive and palm oil in blends with other vegetable edible oils based on the chromatographic fingerprints from the methyl-transesterified fraction. **Talanta**, v. 164, p. 540-547, 2017.

CHEN, B.; MCCLEMENTS, D. J.; GRAY, D. A.; DECKER, E. A. Physical and oxidative stability of pre-emulsified oil bodies extracted from soybeans. **Food Chemistry**, v. 132, n. 3, p. 1514-1520, 2012.

CÓRDOBA, D.; SELFA, T.; ABRAMS, J. B.; SOMBRA, D. Family farming, agribusiness and the state: Building consent around oil palm expansion in post-neoliberal Brazil. **Journal of Rural Studies**, v.57, p. 147-156, 2018.

CUI, Y.; HAO, P.; LIU, B.; MENG, X. Effect of traditional Chinese cooking methods on fatty acid profiles of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 233, p. 77-84, 2017.

DAMASCENO, S. S.; SANTOS, N. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage. **Fuel**, v. 107, p. 641-646, 2013.

DANIALI, G.; JINAP, S.; HAJEB, P.; SANNY, M.; TAN, C. P. Acrylamide formation in vegetable oils and animal fats during heat treatment. **Food Chemistry**, v. 212, p. 244-2491, 2016.

DORNI, C.; SHARMA, P.; SAIKIA, G.; LONGVAH, T. Fatty acid profile of edible oils and fats consumed in India. **Food Chemistry**, v. 238, p. 9-15, 2018.

ERDEM, B. G.; DIBLAN, S.; KAYA, S. Development and structural assessment of whey protein isolate/sunflower seed oil biocomposite film. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 270-280, 2019.

European Food Safety Authority (EFSA) Scientific Opinion on acrylamide in food. EFSA panel on contaminants in the food Chain (CONTAM). **The EFSA Journal**, v.13, n. 6, p. 1-321, 2015.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. Química de Alimentos de Fennema – 4ª ed. - Editora Artmed, 2010.

FERNÁNDEZ, B. E. E.; YAÑEZ, L. Á. C.; MORALES, M. E. S. Comparison of the stability of palm olein and a palm olein/canola oil blend during deep-fat frying of chicken nuggets and French fries. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 1231-1237, 2011.

FERRETTI, C. A.; SPOTTI, M. L.; DI COSIMO, J. I. Diglyceride-rich oils from glycerolysis of edible vegetable oils. **Catalysis Today**, v. 302, Pages 233-241, 2018.

FORCE, M. E.; LÓPEZ, R. N.; GARCÉS, R. Influence of specific fatty acids on the asymmetric distribution of saturated fatty acids in sunflower (*Helianthus annuus* L.) triacylglycerols. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 57, p. 1595–1599, 2009.

GEIBLER, J. Market-based governance for sustainability in value chains: conditions for successful standard setting in the palm oil sector. **Journal of Cleaner Production**, v. 56, p. 39-53, 2013.

GHOSH, M.; UPADHYAY, R.; MAHATO, D. K.; MISHRA, H. N. Kinetics of lipid oxidation in omega fatty acids rich blends of sunflower and sesame oils using Rancimat. **Food Chemistry**, v.272, p. 471-477, 2019.

GIUFFRÈ, A. M.; CAPOCASALE, M.; MACRÌ, R.; CARACCILO, M.; ZAPPIA, C.; POIANA, M. Volatile profiles of extra virgin olive oil, olive pomace oil, soybean oil and palm oil in different heating conditions. **LWT**, v. 117, p. 108631, 2020.

GODOY, A. C.; SANTOS, O. O.; OXFORD, J. H.; MELO, I. W. A.; RODRIGUES, R. B.; NEU, D.; NUNES, R. V.; BOSCOLO, W. R. Soybean oil for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) in finishing diets: Economic, zootechnical and nutritional meat improvements. **Aquaculture**, v. 512, p. 734324, 2019.

GOH, K. J., WONG, C. K. & NG, P. H. C. Oil palm. **Encyclopedia of Applied Plant Science (Second Edition)**, v. 382-390, 2017.

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

HANSEN, S. B.; PADFIELD, R.; SYAYUTI, K.; EVERS, S.; ZAKARIAH, Z.; MASTURA, S. Trends in global palm oil sustainability research. **Journal of Cleaner Production**, v. 100, p. 140-149, 2015.

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

International Agency for Research on Cancer (IARC). Some industry chemicals. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. v. 60. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono60.pdf>. Acesso em: 01 de agosto de 2018.

JIN, C.; ZHANG, X.; GENG, Z.; PANG, X.; WANG, X.; JI, J.; WANG, G.; LIU, H. Effects of various co-solvents on the solubility between blends of soybean oil with either methanol or ethanol. **Fuel**, v. 244, p. 461-471, 2019.

JUÁREZ, M. D.; OSAWA, C. C.; ACUÑA, M. E.; SAMMAN, N.; GONÇALVES, L. A. G. 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.

- KAROVIČOVÁ, J.; ŠIMKO, P. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 882, p. 271-281, 2000.
- KHATTAB, R. Y.; ZEITOUN, M. A. Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. **LWT**, v. 53, p. 338-345, 2013.
- KONG, W.; BAEYENS, J.; QIN, P.; ZHANG, H.; TAN, T. Towards an energy-friendly and cleaner solvent-extraction of vegetable oil. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 196-206, 2018.
- KOSTIK, V.; MEMETI, S.; BAUER, B. Fatty acid composition of edible oils and fats. **Journal of Hygienic Engineering and Design**, v. 4, p. 112-116, 2013.
- LEONARDIS, A.; MACCIOLA, V. Heat-oxidation stability of palm oil blended with extra virgin olive oil. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1769-1776, 2012.
- LI, J.(a); LIU, J.; SUN, X.; LIU, Y. The mathematical prediction model for the oxidative stability of vegetable oils by the main fatty acids composition and thermogravimetric analysis. **LWT**, v. 96, p. 51-57, 2018.
- LI, X. (b); WU, G.; YANG, F.; MENG, L.; HUANG, J.; ZHANG, H.; JIN, Q.; WANG, X. Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying. **Food Chemistry**, In Press, Accepted Manuscript, Available online 7 August 2018.
- LI, X.; LI, J.; WANG, Y.; CAO, P.; LIU, Y. 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.
- LIU, C.; MENG, Z.; CHAI, X.; LIANG, X.; PIATKO, M.; CAMPBELL, S.; LIU, Y. Comparative analysis of graded blends of palm kernel oil, palm kernel stearin and palm stearin. **Food Chemistry**, v. 286, p. 636-643, 2019.
- LIU, H.; LI, C.; SUN, X. S. Soy-oil-based waterborne polyurethane improved wet strength of soy protein adhesives on Wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 73, p. 66-74, 2017.
- MARLINA, E.; WIJAYANTI, W.; YULIATI, L.; WARDANA, I. N. G. The role of pole and molecular geometry of fatty acids in vegetable oils droplet on ignition and boiling characteristics. **Renewable Energy**, v. 145, p. 596-603, 2020.
- MASANI, M. Y. A.; IZAWATI, A. M. D.; RASID, O. A.; PARVEEZ, G. K. A. Biotechnology of oil palm: Current status of oil palm genetic transformation. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 15, p.335-347, 2018.
- MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

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

MOHAMMADI, A.; MAHDIJAFARI, S.; ESFANJANI, A. F.; AKHAVAN, S. Application of nano-encapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. **Food Chemistry**, v.190, p. 513-5191, 2016.

MUÑOZ, A. L.; SENADOR, F. R.; ORIA, A. B.; PRIOR, Á. F.; BOLAÑOS, J. F. GUTIÉRREZ, G. R. Synergistic effect of 3,4-dihydroxyphenylglycol with hydroxytyrosol and  $\alpha$ -tocopherol on the Rancimat oxidative stability of vegetable oils. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. In Press, Accepted Manuscript, Available online 4 August 2018.

NEHA, K.; HAIDER, M. R.; PATHAK, A.; YAR, M. S. Medicinal prospects of antioxidants: A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 178, p. 687-704, 2019.

NGUYEN, H. T.; FELS-KLERX, H. J. V.; PETERS, R. J.B.; BOEKEL, V. M. A. J. S. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during baking biscuit: Part I: Effects of sugar type. **Food Chemistry**, v. 192, p. 575-585, 2016.

NGUYEN, H. T.; FELS-KLERX, H. J. V.; PETERS, R. J.B.; BOEKEL, V. M. A. J. S. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during baking biscuit: Part II: Effects of the ratio of reducing sugars and asparagine. **Food Chemistry**, v. 230, p. 14-23, 2017.

NIMALA, C.; BISHT, M. S.; BAJWA, H. K.; SANTOSH, O. Bamboo: A rich source of natural antioxidants and its applications in the food and pharmaceutical industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 77, p. 91-99, 2018.

NUTONGKAEW, P.; WAEWSAK, j.; RIANST, W.; KONGRUANG, C.; GAGNON, Y. The potential of palm oil production as a pathway to energy security in Thailand. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 35, p. 189-203, 2019.

OLSZOWY, M. What is responsible for antioxidant properties of polyphenolic compounds from plants?. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 144, p. 135-143, 2019.

OMURA, K. Antioxidant synergism between butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. **Journal of the American oil chemists' society**, n. 72, p. 1565, 1995.

OSÓRIO, M. T.; HAUGHEY, S. A.; ELLIOTT, C. T.; KOIDIS, A. Identification of vegetable oil botanical speciation in refined vegetable oil blends using an innovative combination of chromatographic and spectroscopic techniques. **Food Chemistry**, v. 189, p. 67-73, 2015.

OSUNA, M. B.; ROMERO, C. A.; ROMERO, A. M.; JUDIS, M. A.; BERTOLA, N. C. Proximal composition, sensorial properties and effect of ascorbic acid and  $\alpha$ -tocopherol on oxidative stability of bread made with whole flours and vegetable oils. **LWT**, In Press, Accepted Manuscript, Available online 6 August 2018.

PACHECO, C., PALLA, C., CRAPISTE, G. H., CARRÍN, M. E. Optimization of reaction conditions in the enzymatic interesterification of soybean oil and fully hydrogenated soybean oil to produce plastic fats. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 90, p. 391–400, 2013.

PENG, X.; WU, G.; ZHAO, A.; HUANG, K.; CHAI, L.; NATARAJAN, B.; YANG, S.; CHEN, H.; LIN, C. Synthesis of novel caffeic acid derivatives and their protective effect against hydrogen peroxide induced oxidative stress via Nrf2 pathway. **Life Sciences**, v. 247, p. 117439, 2020.

RAMADÁ, M. F.; WAHDAN, K. M. M. Blending of corn oil with black cumin (*Nigella sativa*) and coriander (*Coriandrum sativum*) seed oils: Impact on functionality, stability and radical scavenging activity. **Food Chemistry**, v. 132, p. 873-879, 2012.

RASHID, N. A.; KAMARULZAMAN, N. A.; OMAR, Z. Influence of enzymatic and chemical interesterification on crystallisation properties of refined, bleached and deodourised (RBD) palm oil and RBD palm kernel oil blends. **Food Research International**, v. 106, p. 982-991, 2018.

RHEBERGEN, T.; FAIRHURST, T.; ZINGORE, S.; FISHER, M.; OBERTHÜR, T.; WHITBREAD, A. Climate, soil and land-use based land suitability evaluation for oil palm production in Ghana. **European Journal of Agronomy**, v. 81, p. 1-14, 2016.

RICOURTE, L.; CARRIÓN, M. H.; MOLANO, M. M.; ROMERO, A. C.; CARVAJAL, M. X. Q. Physical, thermal and thermodynamical study of high oleic palm oil nanoemulsions. **Food Chemistry**, v. 256, p. 62-70, 2018.

SABOLOVÁ, M.; JOHANIDESOVÁ, A.; HASALÍKOVÁ, E.; FIŠNAR, J.; DOLEŽAL, M.; RÉBLOVÁ, Z. Relationship between the composition of fats and oils and their oxidative stability at different temperatures, determined using the Oxipres apparatus. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, 2017.

SAVVA, S. C.; KAFATOS, A. Vegetable Oils: Dietary Importance. Reference Module in Food Science. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 365-372, 2016.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 820-897, 2015.

SHARMA (a), S. K.; BARAL, H.; LAUMONIER, Y.; OKARDA, B.; KOMARUDIN, H.; PUMOMO, H.; PACHECO, P. Ecosystem services under future oil palm expansion scenarios in West Kalimantan Indonesia. **Ecosystem Services**, v. 39, p. 100978, 2019.

SHARMA (b), S.; CHENG, S. F.; BHATTACHARYA, B.; CHAKKARAVARTHI, S. Efficacy of free and encapsulated natural antioxidants in oxidative stability of edible oil: Special emphasis on nanoemulsion-based encapsulation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 305-318, 2019.

SHIN, J. A.; HEO, Y. J.; LI, K. T. Physicochemical characteristics of fat blend from hydrogenated coconut oil and acyl migrated palm mid-fraction. **Food Chemistry**, v. 275, n.1, p. 739-745, 2019.

SPAGNOL, C. M.; ASSIS, R. P.; BRUNETTI, I. L.; ISAAC, V. L. B.; SALGADO, H. R. N.; CORRÊA, M. A. *In vitro* methods to determine the antioxidant activity of caffeic acid. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 219, p. 358-366, 2019.

TALÓN, E.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; MARTÍNEZ, C. G. Antioxidant starch-based films with encapsulated eugenol. Application to sunflower oil preservation. *LWT*, v. 113, p. 108290, 2019.

TAPIA, J. F. D.; SAMSATLI, S. Integrating fuzzy analytic hierarchy process into a multi-objective optimisation model for planning sustainable oil palm value chains. *Food and Bioproducts Processing*, v. 119, p. 48-74, 2020.

TORRI, L.; BONDIOLI, P.; FOLEGATTI, L.; ROVELLINI, P.; PIOCHI, M.; MORINI, G. Development of Perilla seed oil and extra virgin olive oil blends for nutritional, oxidative stability and consumer acceptance improvements. *Food Chemistry*, v. 286, p. 584-591, 2019.

VARKEY, H.; TYSON, A.; CHOIRUZZAD, S. A. B. Palm oil intensification and expansion in Indonesia and Malaysia: Environmental and socio-political factors influencing policy. *Forest Policy and Economics*, v. 92, p. 148-159, 2018.

WANG, D.; FAN, W.; GUAN, Y.; HUANG, H.; YI, T.; JI, J. Oxidative stability of sunflower oil flavored by essential oil from *Coriandrum sativum* L. during accelerated storage. *LWT*, v. 98, p. 268-275, 2018.

YANG, R.; ZHANG, L.; LI, P.; YU, LI.; MAO, J.; WANG, X.; ZHANG, Q. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China. *Trends in Food Science & Technology*, v. 74, p. 26-32, 2018.

YILMAZ, S. Effects of dietary caffeic acid supplement on antioxidant, immunological and liver gene expression responses, and resistance of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* to *Aeromonas veronii*. *Fish & Shellfish Immunology*, v. 86, p. 384-392, 2019.

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.

#### **4. RESULTADOS**

Os resultados estão apresentados sob a forma de artigo, o mesmo foi submetido ao periódico Journal of Thermal Analysis and Calorimetry no ano de 2020, intitulado por:

**VIABILITY OF THE USE OF PALM OIL IN THE PREPARATION OF EDIBLE  
VEGETABLE OIL BLENDS FOR USE IN IMMERSION FRYERS**

## VIABILITY OF THE USE OF PALM OIL IN THE PREPARATION OF EDIBLE VEGETABLE OIL BLENDS FOR USE IN IMMERSION FRYERS

Mychelle de Lira Andrade<sup>a</sup>, Cristina Fernandes Cavalcanti<sup>b</sup>, Tulio Nobre Silvestre<sup>c</sup>, Vicente Carlos de Oliveira Costa<sup>d</sup>, Antonia L. Souza<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.

<sup>b</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal Campina Grande, Campina Grande, Brasil.

<sup>c</sup>Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.

<sup>d</sup>Programa de Pós-Graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, Centro de Ciência da Saúde, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

### RESUMO

A fritura é um dos métodos mais utilizados no preparo de alimentos, pois confere propriedades sensoriais ao alimento tornando este bastante atrativo ao consumidor. O óleo de palma é um dos óleos mais usados no preparo de alimentos por fritura, contudo seu alto percentual de ácidos graxos saturados torna seu consumo regular não recomendado. No presente estudo, visando melhorar as propriedades nutricionais do óleo de palma (PO) e a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos de soja (SO) e girassol (SFO), nove *blends* foram preparadas com diferentes proporções dos óleos PO, SO e SFO. O estudo também comparou o efeito de antioxidantes comerciais na estabilidade oxidativa de SO e SFO. De acordo com os resultados obtidos, as nove *blends* melhoraram a razão saturados/insaturados em comparação a PO, assim como também tiveram seus períodos de indução oxidativa aumentados em relação aos obtidos para os óleos SO e SFO. A avaliação térmica das *blends* mostrou que não houve influência do percentual de óleo de palma na formação de ácidos graxos *trans*, indicando segurança para o consumidor no caso de óleos com níveis mais elevados de ácidos graxos poli-insaturados. Comparando os três óleos, é possível sugerir que os mesmos podem ser utilizados com certa segurança na fritura de alimentos, contudo para períodos mais longos de aquecimento PO é o mais recomendável.

**Palavras-chaves:** óleos de frituras, estabilidade térmica e oxidativa, processos de frituras, ácidos graxos *trans*.

## 1. Introdução

A fritura com óleos vegetais é um dos procedimentos mais utilizado na preparação de alimentos. Durante o processo de fritura ocorre transferência de massa do óleo para o alimento, e em decorrência disto os alimentos fritos exibem características únicas e propriedades sensoriais que dependem do tipo de óleo utilizado. Por isso, um dos aspectos mais relevantes nos procedimentos de frituras, é a qualidade do óleo empregado (LI et al., 2019; KOH e SURH, 2015).

As temperaturas empregadas no processo de fritura catalisam reações de hidrólise, de oxidação e de polimerização que levam a degradação não somente dos ácidos graxos, mas também de outros constituintes funcionais como tocoferóis e vitaminas comprometendo a qualidade e as propriedades nutricionais. Também são formadas substâncias químicas nocivas ao organismo humano, cujo consumo tem sido relacionado ao aumento da incidência de doenças cardiovasculares e de alguns tipos de cânceres (SABOLOVÁ et al., 2017; TARMIZI et al., 2019), de forma que a reutilização deste óleo não é recomendada.

Os óleos vegetais mais empregados em frituras são os óleos de palma, soja, girassol e colza e dentre estes, o óleo de palma é o mais utilizado (XU et al., 2019). O óleo de palma é conhecido no Brasil como azeite de dendê, extraído dos frutos da palmeira *Elaeis guineensis* Jacq, planta típica de regiões tropicais (RADHID et al., 2018). No Brasil, o cultivo ocorre principalmente nas regiões Norte e Nordeste, onde é bastante comum o consumo do óleo no preparo de alimentos. O grande atrativo do óleo se deve principalmente às suas propriedades sensoriais, como cor, aroma e sabor, além da alta estabilidade promovida pelo elevado teor de ácidos graxos saturados, como o ácido palmítico seu principal ácido graxo. O óleo também apresenta constituintes como carotenoides, tocoferóis, tocotrienóis, fosfolipídios, esteróis e vitaminas A e E que juntos conferem propriedades bastante apreciadas pela indústria de alimentos, como textura e ponto de fusão (OSÓRIO et al., 2015; WU e NG, 2007; WU et al., 2008).

A grande produção de óleo de palma não atende a demanda de mercado, e o cultivo incondicionado da palma não deve ser incentivado, uma vez que a ocorrência de tal fato pode significar uma grande ameaçada ao meio ambiente. Neste sentido, uma das medidas viáveis para atender a demanda de óleo de palma, é a elaboração de *blends*, bastante comum na indústria para diversos produtos e que já vem sendo usada com outros óleos vegetais. O uso

de *blends* tem diversas finalidades, dentre as quais a redução de custos de mercado e melhoria nas propriedades físico-química como estabilidade térmica e oxidativa e qualidade nutricional (CARVELO et al., 2017; CHAMMEM et al., 2015; BALTORK et al., 2016). Alguns estudos têm abordado o melhoramento da composição de ácidos graxos e de propriedades na mistura de óleos. Um exemplo que pode ser citado é a elaboração de *blends* de óleo de perilla e de azeite de oliva extra virgem relatado nos estudos de Torri et al., (2019), onde foram obtidos óleos com maior teor de ácidos graxos essenciais omega-6 e omega-3, além de maior concentração de compostos fenólicos. Estratégia semelhante foi adotada por Grosh et al., (2019) misturando o óleo de girassol com óleo de gergelim, levando a obtenção de produtos com maior estabilidade oxidativa em relação aos óleos originais, e melhor disponibilidade de ácidos graxos omega-6 e omega-9.

Dentro desta perspectiva, pode ser destacada a potencialidade do óleo de soja na obtenção de óleos compostos. A soja é uma oleaginosa altamente produtiva e o óleo apresenta qualidade nutricional, contendo ácidos graxos essenciais em sua composição, além de excelentes propriedades técnicas para o uso em frituras. Aliado a isto, o óleo é bastante acessível a maior parte dos consumidores (PACHECO et al., 2013; JIN et al., 2019; GODOY et al., 2019; WANG et al., 2018; ERDEM et al., 2019).

O óleo de girassol também se enquadra neste tipo de aplicação. O óleo é obtido a partir das sementes de girassol (*Helianthus annuus*), é um dos mais consumidos no mundo e sua composição, tal como a do óleo de soja, também apresenta elevados teores de ácidos insaturados, com destaque para o ácido linoleico (WANG et al., 2018; TALON et al., 2019). O óleo é um dos mais usados em frituras industriais e na produção de alimentos processados (FORCE et al., 2009; ALBERIO et al., 2016; ERDEM et al., 2019). Também é fonte de outros constituintes químicos funcionais como vitamina E, lecitina, carotenoides e tocoferóis (ERDEM et al., 2019; MASUCHI et al., 2008).

Os óleos de soja e de girassol possuem composição privilegiada de ácidos graxos poli-insaturados, contudo esta composição infere baixa estabilidade e aumenta susceptibilidade à oxidação lipídica, levando a alterações na composição química e diminuindo a vida de prateleira. Uma das medidas adotadas pela indústria de óleos na mitigação deste problema é o uso de aditivos antioxidantes, substâncias de fontes naturais e sintéticas que quando adicionadas aos óleos prolongam a vida de prateleira (CHEN et al., 2012; ALADEDUNYE e

PRZYBYLSKI, 2013). Contudo, há uma escassez de estudos com respeito ao comportamento térmico dos aditivos antioxidantes quando submetidos à temperatura de fritura dos óleos, portanto, não se pode prever a segurança do uso destas substâncias.

O uso de óleos de elevada estabilidade pode ser um meio eficiente e mais saudável para aumentar a estabilidade de óleos menos estáveis. O óleo de palma tem sido avaliado quanto a esta finalidade, nos estudos desenvolvidos por Fernández et al., (2011) e Leonardis e Macciola, (2012) no qual foi reportado que o óleo de palma misturado a outros óleos, conferiu aumento de estabilidade tendo também melhorado as propriedades sensoriais.

Objetivou-se com este trabalho, avaliar a viabilidade do uso do óleo de palma na preparação de *blends* com óleos de soja e de girassol considerando os aspectos nutricionais e de estabilidade térmica e oxidativa frente à fritura de amostras de batata palito.

## 2. Materiais e métodos

Os óleos refinados de palma (PO), soja (SO) e girassol (SFO) foram adquiridos em comércio local da cidade de João Pessoa, Paraíba, Brasil. De acordo com os fabricantes os óleos eram isentos da adição de aditivos como antioxidantes e aromatizantes. Os óleos foram armazenados a temperatura ambiente (25 °C) nos próprios recipientes até as análises e procedimentos posteriores. Todos os reagentes e produtos químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico e adquiridos da Química e Científica F. Maia (Charqueada, São Paulo) e Merk (Darmstadt, Alemanha). A batata inglesa utilizada no procedimento de fritura foi adquirida em supermercado local, armazenada em refrigerador, até a realização dos procedimentos.

### 2.1. Elaboração dos *blends*

Os *blends* de óleos foram elaborados, variando as proporções em massas de cada óleo, Tabela 1, no total de nove *blends*.

Tabela 1- Formulações de *blends* de óleos com suas proporções massa.massa<sup>-1</sup>.

<i>Blend</i>	Proporções em massa/massa (g) usadas nas <i>blends</i>		
	Palma (PO)	Soja (SO)	Girassol (SFO)

B1	50	50	-
B2	50	-	50
B3	25	75	-
B4	25	-	75
B5	60	20	20
B6	50	25	25
B7	40	30	30
B8	30	35	35
B9	20	40	40

## 2.2. Caracterização físico-química dos óleos e *blends*

Os óleos matrizes e *blends* foram caracterizados quanto ao índice de acidez, de acordo com o método descrito em 942.15 (AOAC, 2016), de peróxido, de iodo e de saponificação seguindo os métodos (cd 8-53), (cd 1-25) e (cd 3<sup>a</sup>-94), respectivamente, métodos descritos pela AOCS (2009).

## 2.3. Perfil de tocoferóis

O perfil de tocoferóis dos óleos foi determinado de acordo com método proposto por Khattab e Zeitoun (2013) com pequenas modificações. No procedimento 2 g de óleo foi submetida a duas extrações consecutivas com 10 mL de metanol e mais duas com 10 mL da mistura metanol: isopropanol (1:1 v/v). As fases superiores (orgânicas) das quatro extrações, separadas por centrifugação a 5000 rpm durante 10 min (4 °C), reunidas e secas em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Posteriormente foram solubilizadas em 5 mL da mistura metanol: iso-propanol (1:1 v/v), filtrada através de um filtro de seringa de 0,45 mm em seguida submetida à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando um equipamento da Shimadzu (Kyoto, Japão) equipado com um injetor automático Rheodyne 7125i e um detector UV-vis. Foram utilizadas coluna Shimadzu LC-18 (25 cm x 4,6 mm, 5 µm de tamanho de partícula, da Supelco, Bellefonte, PA) e

uma pré-coluna C-18 ODS Shimadzu. A amostra foi eluída em um sistema isocrático, fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>, utilizando como fase móvel metanol:água acidificada 0,17 mol.L<sup>-1</sup> de ácido acético glacial (99:1 v/v). A temperatura da coluna foi mantida em 25 °C e o volume de injeção foi 20 µL. Os picos foram adquiridos a 294 nm e os dados foram analisados utilizando o software Lab Solutions (Shimadzu) por comparação com os tempos de retenção dos padrões de tocoferóis  $\alpha$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  utilizados na preparação das curvas de calibração.

## **2.4. Perfil de ácidos graxos**

### **2.4.1. Análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (GC/MS)**

A determinação do perfil de ácidos graxos das amostras dos óleos foi feita a partir da obtenção dos ésteres metílicos seguindo a metodologia de Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos obtidos foram quantificados por meio de uma curva de calibração com padrões de ésteres metílicos, 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 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 (5 °C.min<sup>-1</sup>), 200 a 230 °C (3 °C.min<sup>-1</sup>) em um tempo total de corrida de 34 minutos, utilizando hélio como gás de arraste.

### **2.4.2. Análise por Infravermelho (IV)**

A análise do perfil de ácidos graxos dos óleos usando IV foi utilizado um equipamento Espectrofotométrico Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com acessórios de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na região 4000 – 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com n° 20 de acumulações e modo de transmitância.

## **2.5. Análise termogravimétrica**

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) das amostras de óleo foram obtidas em um analisador térmico simultâneo da Shimadzu modelo DTG-60H (Kyoto, Japão). Os

testes não isotérmicos foram realizados utilizando amostras de 10 mg, em cadinho de alumina com atmosfera de oxigênio, fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, variando de 25-600 °C.

### **2.6. Análise de comportamento térmico dos óleos em aquecimento intermitente à temperatura de 180 °C**

O teste de aquecimento intermitente à temperatura utilizada nos processos de fritura foi realizado seguindo a metodologia descrita na literatura (BHARDWAJ et al., 2016; ZHANG et al., 2015). Foram utilizados 20 g das amostras de cada óleo, que foram aquecidas em recipientes de vidro, a 180 °C em chapa aquecedora, sendo a temperatura monitorada por termômetro imerso na amostra. A cada 4 horas foram coletadas amostras de 1 g de óleo aquecido, durante 24 horas em um total de 6 coletas. As análises do comportamento térmico dos óleos foram feitas por IV

### **2.7. Teste de fritura por imersão**

O teste de fritura por imersão foi realizado conforme o protocolo descrito por Juarez et al., (2011). O sistema de fritura consistiu em uma cápsula de porcelana contendo 5 mL de óleo, usando uma chapa aquecedora como fonte de calor. Na temperatura de 180 °C, medida através de um termômetro imerso no óleo, foram imersas batatas palitos congeladas padronizadas em 2,5 cm de comprimento, medidos através de um paquímetro. A fritura das batatas foi considerada pela mudança de cor e textura. A cada 30 minutos de fritura, uma amostra de óleo foi coletada para análise por IV. A 60 minutos de uso do óleo intermitente, foi adicionado 1 mL de óleo novo. O tempo total de procedimento de fritura foi de 90 minutos.

### **2.8. Adição de antioxidante nos óleos**

Os óleos de soja e de girassol foram aditivados com os antioxidantes comerciais TBHQ, BHT e Ácido cafeico, em concentrações que variam de 100 mg.kg<sup>-1</sup> e 200 mg.kg<sup>-1</sup>. Para o BHT usou-se apenas a concentração de 100 mg.kg<sup>-1</sup>, seguindo as recomendações do Ministério da Saúde no Brasil.

## 2.9. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa dos óleos matrizes, *blends* e óleos aditivados foi determinada pelos métodos PetroOXY (ASTM D7545) e Rancimat (Cd 12b-92). No método PetroOXY foram usados 5 mL de óleo, atmosfera de oxigênio puro (teor de oxigênio > 99,6%), pressão inicial de 700 kPa e temperatura de 110 °C. O período de indução oxidativa (PI) foi determinado pela queda de 10% da pressão máxima do teste. No método Rancimat foi usado um equipamento Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm, Herisau, Suíça), em conformidade com a metodologia adotada pela AOCS, Cd 12b-92 (2009) com pequenas modificações. No procedimento foram utilizados 2 g de óleo, temperatura de 100 °C e fluxo de ar 10 mL/h. O valor de PI foi determinado como o intervalo de tempo correspondente ao ponto de inflexão da curva de condutividade *versus* tempo, também expresso em horas. Todas as análises desta etapa foram feitas em duplicatas,

## 2.10. Análise Estatística

Os resultados foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) e as medias foram comparadas mediante a aplicação do teste de Tukey ao nível de 5% de significância, utilizando o Software Assistat (Assistência Estatística) 7.7 beta (pt) (2014).

# 3. Resultados e discussão

## 3.1 Características físico-químicas dos óleos e blends

Os parâmetros de caracterização físico-química índice de acidez, de peróxido, de iodo e de saponificação dos óleos puros e *blends* estão sumarizados na Tabela 2. Os óleos de soja, de girassol e de palma apresentaram índice de acidez em conformidade com a Resolução RDC n° 270 (BRASIL, 2005) e com o *Codex Alimentarius*. Estes órgãos estabelecem valores máximos de 0,6 mg KOH.g<sup>-1</sup> para os índices de acidez de óleos e gorduras refinados, e 10 mg KOH.g<sup>-1</sup> para óleo de palma virgem. Nos *blends* preparados, valores deste parâmetro variaram de 1,93 a 3,89 mg KOH.g<sup>-1</sup>, com maiores valores para *blends* com maiores proporções de óleo de palma, conforme o esperado. Como estes óleos são mistos, não há parâmetros estabelecidos nos órgãos alimentares.

Tabela 2- Análises físico-químicas dos óleos e *blends*.

<b>Amostras</b>	<b>Acidez(mg KOH.g<sup>-1</sup> de óleo)</b>	<b>Peróxido (meq.kg<sup>-1</sup> de óleo)</b>	<b>Iodo (g.100<sup>-1</sup> g)</b>	<b>Saponificação (mg KOH.g<sup>-1</sup> de óleo)</b>
<b>SO</b>	0,60 ± 0,24 <sup>h</sup>	0,24 ± 0,03 <sup>de</sup>	129,90 ± 0,89 <sup>b</sup>	189,27 ± 0,13 <sup>ef</sup>
<b>SFO</b>	0,56 ± 0,28 <sup>h</sup>	0,63 ± 0,05 <sup>bc</sup>	125,69 ± 0,52 <sup>d</sup>	188,71 ± 0,64 <sup>f</sup>
<b>PO</b>	4,45 ± 0,37 <sup>a</sup>	0,23 ± 0,06 <sup>e</sup>	53,03 ± 0,36 <sup>h</sup>	190,51 ± 0,75 <sup>e</sup>
<b>B1</b>	2,99 ± 0,14 <sup>de</sup>	0,32 ± 0,07 <sup>de</sup>	109,54 ± 0,80 <sup>f</sup>	193,77 ± 0,17 <sup>d</sup>
<b>B2</b>	3,16 ± 0,00 <sup>cd</sup>	0,62 ± 0,01 <sup>bc</sup>	118,75 ± 0,83 <sup>e</sup>	193,77 ± 0,17 <sup>d</sup>
<b>B3</b>	1,93 ± 0,02 <sup>g</sup>	0,35 ± 0,02 <sup>d</sup>	126,26 ± 0,95 <sup>cd</sup>	192,62 ± 0,90 <sup>d</sup>
<b>B4</b>	2,40 ± 0,03 <sup>fg</sup>	0,90 ± 0,03 <sup>a</sup>	124,25 ± 0,79 <sup>d</sup>	196,72 ± 0,63 <sup>c</sup>
<b>B5</b>	3,89 ± 0,23 <sup>b</sup>	0,54 ± 0,03 <sup>c</sup>	103,82 ± 0,76 <sup>g</sup>	201,27 ± 0,29 <sup>b</sup>
<b>B6</b>	3,04 ± 0,12 <sup>cde</sup>	0,66 ± 0,00 <sup>b</sup>	111,13 ± 0,71 <sup>f</sup>	204,46 ± 0,83 <sup>a</sup>
<b>B7</b>	3,52 ± 0,12 <sup>bc</sup>	0,67 ± 0,01 <sup>b</sup>	120,33 ± 0,57 <sup>e</sup>	200,36 ± 0,18 <sup>b</sup>
<b>B8</b>	2,56 ± 0,12 <sup>ef</sup>	0,73 ± 0,01 <sup>b</sup>	128,01 ± 0,91 <sup>bc</sup>	201,84 ± 0,77 <sup>b</sup>
<b>B9</b>	2,79 ± 0,12 <sup>def</sup>	0,73 ± 0,04 <sup>b</sup>	140,05 ± 0,93 <sup>a</sup>	201,50 ± 0,76 <sup>b</sup>

Média ± Desvio padrão. Letras iguais na mesma coluna, não apresentam diferença significativa (p<0,05)

Com relação ao parâmetro índice de peróxido, os valores estabelecidos pela Resolução RDC n° 270, que é de 10 meq. kg<sup>-1</sup> de óleo para óleos e gorduras refinados e de 15 meq. kg<sup>-1</sup> de óleo para óleos não refinados. Considerando estes limites, os óleos e *blends* apresentaram valores de índice de peróxidos aceitáveis, conforme dados da Tabela 2. O índice de peróxido é um parâmetro que preconiza a vida de prateleira de um óleo. Valores abaixo do limite máximo estabelecido indicam um bom estado de conservação do óleo, porém, deve ser considerado que durante o período de estocagem pode ocorrer uma diminuição no valor deste parâmetro e neste caso, pode refletir no avanço da oxidação lipídica, onde os peróxidos, que são produtos da oxidação primária são convertidos em produtos da oxidação secundária, o que indica um estado avançado de degradação do óleo (autor, ano).

A Tabela 2 também ilustra os valores de índice de iodo obtido para os óleos e *blends*. Como o índice de iodo é um indicativo do grau de instauração de um óleo, existem parâmetros para cada óleo conforme o perfil de ácidos graxos normalmente já conhecido na literatura. Para os óleos de soja, de girassol e de palma, o *Codex alimentarius* estabelece valores que variam de 124-139, 118-141 e 50-55 g.100 g<sup>-1</sup> respectivamente. Considerando estes limites, os óleos matrizes avaliados neste trabalho se encontram em concordância. Para

as *blends*, os valores obtidos estão de acordo com a proporção de cada óleo utilizado. Embora o índice de iodo para o óleo de girassol tenha sido menor do que o obtido para o óleo de soja, B1 composta por 50% de óleo de palma e 50% de óleo soja apresentou menor valor de índice de iodo do que a *blend* B2, constituída de 50% de óleo de girassol e 50% de óleo de palma. Já os valores de índices de iodo de B3 e B4, se mostraram dentro do esperado,  $126,26 \pm 0,95$  e  $124,25 \pm 0,79$  g.  $100 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O índice de iodo normalmente é determinado de acordo com o método seguido no presente estudo usando como referência os métodos padrões da AOCS (2009). Esta metodologia, embora seja a oficial, envolve erros de análises, que podem indicar pequenas diferenças nos valores obtidos. No estudo desenvolvido por Martínéz et al., 2014 foi relatado um índice de iodo de  $119,8 \text{ g. } 100 \text{ g}^{-1}$  para o óleo de soja, um valor bem abaixo do normalmente relatado para um óleo de elevado grau de insaturação. A literatura se refere ao índice de iodo como um parâmetro de monitoramento da conservação do óleo durante estocagem, pois o princípio do teste quantifica o iodo que é adicionado às ligações duplas presentes na cadeia dos ácidos graxos insaturados. Estas considerações são válidas e aplicadas, contudo, se deve ter sempre em mente os cuidados do analista na determinação deste parâmetro (GIAKOUMIS, 2018).

Outro parâmetro físico-químico avaliado foi o índice de saponificação, que também possui limites estabelecidos pelo *Codex alimentarius*, considerando a composição de ácidos graxos dos óleos. Os valores aqui encontrados para os óleos de soja, de palma de girassol estão em conformidade com dados da literatura para estes óleos (Martínéz et al., 2014). O índice de saponificação é uma grandeza inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes no óleo (AZLAN et al., 2010; MEIRELES, 2017). Apesar do óleo de palma apresentar um percentual elevado de óleo palmítico, um ácido graxo de cadeia média, as *blends* com maior proporção deste óleo não foram as que exibiram maior índice de saponificação, como era esperado. Todavia, esta observação vai de encontro ao que já foi comentado para as análises não instrumentais, que são susceptíveis a erros, de forma que desde que as diferenças observadas nos valores esperados não sejam muito discrepantes, os valores são aceitáveis como parâmetros de avaliação.

### 3.2 Perfil de tocoferóis

Os valores de tocoferóis dos óleos puros estão apresentados na Tabela 3. Os valores mais expressivos foram observados nos óleos de soja e de girassol. A presença de tocoferóis em óleos vegetais já é bastante discutida assim como os benefícios na saúde humana. O óleo de soja apresentou principalmente  $\gamma$ -tocoferol, enquanto o óleo de girassol apresentou maior teor de  $\alpha$ -tocoferol. A literatura reporta que dos isômeros, o  $\alpha$ -tocoferol traz maior benefício à saúde, enquanto o  $\gamma$ -tocoferol é mais eficaz como antioxidante na proteção do óleo (BELITZ e GROSCH, 1999; THERIAULT et al., 1999; YOUSEFI et al., 2013). Desta forma os óleos de soja e de girassol combinados contribuem para a funcionalidade das *blends*, além de proporcionar aumento da estabilidade oxidativa.

Tabela 3- Perfil de tocoferóis dos óleos puros

<b>TOCOFERÓIS</b> (mg.kg <sup>-1</sup> )	<b>SO</b>	<b>SFO</b>	<b>PO</b>
$\delta$ -Tocoferol	58,40	13,52	20,10
$\gamma$ -Tocoferol	104,45	19,21	18,13
$\alpha$ -Tocoferol	48,33	138,83	33,26

**SO-** Óleo de Soja; **SFO-** Óleo de Girassol; **PO-** Óleo de Palma.

### 3.3 Perfil de Ácidos graxos

#### 3.3.1 Análise por Cromatografia Gasosa (GC/MS)

As composições de ácidos graxos dos óleos de palma, soja, girassol e *blends* são apresentadas na Tabela 4, e se encontram em conformidade com dados relatados na literatura para estes óleos (Li et al., 2018). Nas *blends*, os percentuais de ácidos graxos mostraram-se dentro do esperado, com diminuição de ácidos graxos saturados e aumento dos insaturados e poli-insaturados em relação ao óleo de palma. Comparação feita entre as composições de ácidos graxos das *blends* mostra que B2 e B4, são óleos mais saudáveis do ponto de vista nutricional comparadas a B1 e B3, elaboradas com as mesmas quantidades de óleo de palma, alternando óleo de girassol e de soja. As *blends* contendo proporções dos três óleos (B5, B6,

B7, B8 e B9) também exibiram excelentes qualidades nutricionais, até mesmo B5, a *blend* com maior proporção de óleo de palma.

Tabela 4- Composições (%) em ácidos graxos dos óleos de palma (PO), de soja (SO), de girassol (SFO) e *blends*.

Ácidos Graxos (%)	Amostras											
	SO	SFO	PO	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
C 16:0	12,16	6,74	28,48	17,79	15,37	14,67	10,75	18,7	16,67	14,86	13,17	12,37
C 18:0	3,89	3,73	3,08	3,54	3,35	3,64	3,52	3,69	3,39	3,52	3,84	4,04
C 18:1 ( <i>trans</i> )	1,55	0,8	1,22	1,44	0,95	1,35	0,87	1,32	1,15	1,11	1,16	1,08
C 18:1 ( <i>cis</i> )	22,77	29,09	54,01	36,04	37,7	31,50	34,13	38,59	37,31	35,67	33,63	32,15
C 18:2 ( <i>cis</i> )	53,72	59,64	12,80	38,03	41,83	44,47	50,34	35,77	39,61	42,83	46,06	48,10
C 18:3 ( <i>cis</i> )	5,91	0	0,41	3,16	0,80	4,37	0,39	1,93	1,87	2,01	2,14	2,26
Saturados	16,05	10,47	31,56	21,33	18,72	18,31	14,27	22,39	20,36	18,38	17,01	16,41
Monoinsaturados	24,32	29,89	55,23	37,48	38,65	32,85	35	39,91	38,46	36,78	34,79	33,23
Poli-insaturados	59,63	59,64	13,21	41,19	42,63	48,84	50,73	37,7	41,48	44,84	48,20	50,36

### 3.4. Estabilidade oxidativa

Os dados obtidos do estudo da estabilidade oxidativa, Tabela 5, mostraram que o óleo de palma apresentou maior valor de período de indução (PI) em comparação aos outros óleos matrizes, nas duas técnicas empregadas, Rancimat e PetroOxy. Sendo, portanto, o óleo mais estável entre os três, o que já era esperado considerando a composição de ácidos graxos do mesmo, a qual tem elevado percentual de saturados. Entre os outros dois óleos, SO foi bem mais estável do que SFO, considerando apenas os valores de PI obtidos pelo Rancimat. Embora estes dois óleos vegetais tenham mostrado perfis de ácidos graxos bastante semelhantes, e SO possuir aproximadamente 5,91% de ácido  $\alpha$ -linolênico, um dos ácidos graxos com maior susceptibilidade à degradação oxidativa (DI MARCO et al., 2020) a composição de tocoferóis dos óleos pode ser uma razão, pois SO apresentou maior conteúdo de  $\gamma$ -Tocoferol, considerado o isômero com maior efeito antioxidante em relação ao  $\alpha$  e  $\delta$  (ZANFINI et al., 2010). As avaliações da estabilidade oxidativa do óleo pelo método PetroOxy, não mostrou diferença relevante entre os valores de PI dos óleos SO e SFO. Já na com relação a performance do óleo de palma, no Rancimat foi mais estável 78,7% do que SO e no PetroOxy este valor subiu para 82%.

A elevada estabilidade oxidativa de PO refletiu na estabilidade oxidativa das *blends*, principalmente nas compostas pelos óleos PO e SFO como B2 e B4, onde no método Rancimat, foi observado aumento de 139,3% e 106%, respectivamente, nos valores de PI em comparação ao obtido para SFO, enquanto para as *blends* compostas apenas pelos óleos de palma e soja, B1 e B3, o aumento de PI foi de apenas 19 e de 16,8% respectivamente, não havendo diferença significativa entre estes valores. Também foi observado maior evolução no valor de PI para as *blends* B2 e B4, sendo verificado aumento de 11,7 e 8,4% na adição de 50 e 25% de PO no óleo de soja contra 31,8 e 19% de 50 e 25% de PO no óleo de girassol.

Considerando os valores de PI dos testes Rancimat e PetroOxy para B1 e B3 e os aspectos nutricionais da composição de ácidos graxos destes óleos, B3 pode ser considerada a *blend* com melhor indicação para o consumo humano. Sua razão de saturados/insaturados de 0,22 comparada a 0,27 de B1 é um bom indicativo para tal escolha. Além disto, em B3 a proporção de ácido palmítico é um pouco menor do que em B1, o que corrobora para B3 ser considerado um óleo mais saudável, pois de acordo com estudos, elevado consumo de ácido

palmítico pode levar a um aumento da concentração plasmática de colesterol (AFONSO et al., 2016)). Considerando estes parâmetros na avaliação das *blends* B2 e B4, esta também parece ser a melhor escolha para um alimento saudável.

Com respeito às demais *blends*, contendo proporções variadas dos três óleos, não foram observadas grandes diferenças nos dados referentes a estabilidade oxidativa. Mas cabe destacar que as cinco *blends* (B5, B6, B7, B8 e B9) apresentaram estabilidade bastante melhorada em relação ao óleo de girassol. B9, por exemplo, contendo a menor proporção de óleo de palma entre todas as *blends*, aumentou em 125,7% o valor de PI em relação a SFO, destacando também que esta *blend* mostrou qualidade nutricional bastante melhorada em relação ao óleo de palma com diminuição do teor de ácidos graxos saturados em aproximadamente 50% e elevando o teor de omega-6.

Na avaliação do desempenho dos aditivos antioxidantes nos óleos de soja e de girassol, os valores de PI indicaram que as três substâncias foram eficientes no óleo de soja, nos dois métodos avaliados. No óleo de girassol, o ácido cafeico e o BHT agiram como pró-oxidante no PetroOxy, mas como este efeito não ocorreu no teste Rancimat, não se pode afirmar que estes aditivos não sejam indicados para uso no óleo. Considerando apenas os dados obtidos no Rancimat, o antioxidante TBHQ mostrou-se o mais eficiente no óleo de soja, onde a concentração de 100 mg.kg<sup>-1</sup> foi suficiente para aumentar o período de indução oxidativa do óleo em 120% enquanto o ácido cafeico protegeu o óleo em 9,2% e o BHT em 7,6% na mesma concentração. A vantagem do TBHQ é que além de ser um antioxidante muito eficiente em óleos vegetais, o uso também é permitido em até 200 mg.kg<sup>-1</sup> (FARAJMAND et al., 2020; BEKER et al., 2016), o que não ocorre com o BHT. No presente estudo, na concentração de 200 mg.kg<sup>-1</sup>, o TBHQ teve um fator de proteção de 232,6% no óleo de soja, o que indica uma alta eficiência no aumento da vida de prateleira do óleo.

Tabela 5- Período de indução em horas da estabilidade oxidativa por dois métodos dos óleos e *blends* e óleos aditivados com antioxidante.

Período de Indução (h)					
Amostras	PetrOxy	Rancimat	Amostras	PetrOxy	Rancimat
<b>SO</b>	2,74 ± 0,06 <sup>ef</sup>	12,70 ± 0,10 <sup>d</sup>	-	-	-
<b>SFO</b>	2,58 ± 0,01 <sup>f</sup>	5,40 ± 0,01 <sup>f</sup>	-	-	-
<b>PO</b>	4,99 ± 0,20 <sup>a</sup>	22,69 ± 0,20 <sup>a</sup>	<b>ACCAF200SO</b>	4,62 ± 0,01 <sup>b</sup>	18,40 ± 0,28 <sup>c</sup>
<b>B1</b>	3,06 ± 0,07 <sup>de</sup>	15,11 ± 0,03 <sup>b</sup>	<b>ACCAF200SFO</b>	1,83 ± 0,00 <sup>g</sup>	7,58 ± 0,27 <sup>ef</sup>

<b>B2</b>	3,40 ± 0,03 <sup>bc</sup>	12,92 ± 0,19 <sup>d</sup>	<b>ACCAF100SO</b>	3,21 ± 0,12 <sup>d</sup>	13,87 ± 0,21 <sup>d</sup>
<b>B3</b>	2,97 ± 0,06 <sup>de</sup>	14,83 ± 0,06 <sup>bc</sup>	<b>ACCAF100SFO</b>	1,46 ± 0,07 <sup>h</sup>	6,08 ± 0,25 <sup>f</sup>
<b>B4</b>	3,07 ± 0,11 <sup>cde</sup>	11,16 ± 0,22 <sup>e</sup>	<b>TBHQ200SO</b>	4,98 ± 0,11 <sup>a</sup>	42,24 ± 0,99 <sup>a</sup>
<b>B5</b>	3,48 ± 0,03 <sup>b</sup>	15,07 ± 0,02 <sup>b</sup>	<b>TBHQ200SFO</b>	2,96 ± 0,06 <sup>e</sup>	12,24 ± 0,22 <sup>d</sup>
<b>B6</b>	3,24 ± 0,09 <sup>bcd</sup>	13,93 ± 0,12 <sup>c</sup>	<b>TBHQ100SO</b>	3,98 ± 0,05 <sup>c</sup>	27,94 ± 1,22 <sup>b</sup>
<b>B7</b>	3,23 ± 0,03 <sup>bcd</sup>	13,92 ± 0,01 <sup>c</sup>	<b>TBHQ100SFO</b>	2,40 ± 0,00 <sup>f</sup>	9,24 ± 0,32 <sup>e</sup>
<b>B8</b>	3,29 ± 0,05 <sup>bcd</sup>	12,50 ± 0,12 <sup>d</sup>	<b>BHT100SO</b>	3,18 ± 0,03 <sup>de</sup>	13,67 ± 0,51 <sup>d</sup>
<b>B9</b>	3,08 ± 0,09 <sup>cd</sup>	12,19 ± 0,02 <sup>d</sup>	<b>BHT100SFO</b>	1,79 ± 0,02 <sup>g</sup>	6,08 ± 0,15 <sup>f</sup>

Média ± Desvio Padrão. Letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa (p<0,05).

Comparando-se o desempenho dos aditivos antioxidantes na estabilidade dos óleos em relação às proporções de óleo de palma misturadas a SO e SFO, pode-se dizer que para o óleo de girassol a composição com óleo de palma foi mais efetiva, de um modo geral. Já para o óleo de soja fica evidente que ácido cafeico a 200 mg.kg-1 e o TBHQ nas duas concentrações usadas são bem mais efetivos, considerando tanto os dados do teste Rancimat quanto os do PetroOxy. Mas tanto o uso de *blends* como dos antioxidantes pode ser uma medida bastante satisfatória se o foco for apenas o melhoramento da estabilidade oxidativa de SO e SFO, porém, a obtenção de *blends* de óleos visa principalmente melhorar a qualidade nutricional dos óleos. Nos estudos feitos por Torri et al. (2019), por exemplo, ao misturar azeite de oliva com óleo de perilla, um óleo rico em ácido  $\alpha$ -linolênico, obteve excelentes óleos compostos a base de azeite de oliva melhorando inclusive a razão omega-6/omega-3. Já em outro estudo, desenvolvido por Mousumi et al., (2018), misturando óleo de girassol com óleo de gergelim, obtiveram *blends* com significativo aumento de vida de prateleira em relação ao óleo de girassol, além de diversificar os tipos de antioxidantes naturais. Desta forma fica evidente que o uso de blends visa principalmente a obtenção de óleos minimamente processados, sendo por isso preferíveis ao uso de antioxidantes exógenos.

### 3.5 Análise termogravimétrica

Outro parâmetro importante na avaliação de óleos destinados a fritura de alimentos, é o comportamento térmico do óleo. Neste trabalho os perfis térmicos dos óleos e *blends* foram determinados por termogravimetria e a Figura 1 sumariza as curvas termogravimétricas obtidas, sobrepostas e o Anexo 1 ilustra detalhadamente as etapas de perda de massa dos óleos e *blends*. Conforme análise das curvas, o óleo de palma apresentou maior estabilidade

térmica, tendo iniciado a perda de massa a 198,55 °C, uma temperatura superior à dos processos de frituras de alimentos, que é entre 180 – 190 °C (MOSAROF et al., 2016). Já os óleos de girassol e de soja iniciaram a degradação térmica praticamente na mesma temperatura, aproximadamente a 157 °C, com SFO tendo 51,5% de perda de massa e SO 35,7%. Estes dados corroboram com a alta estabilidade oxidativa observada para o óleo de palma nos métodos Rancimat e PetroOxy.

As primeiras etapas de perda de massa nos óleos vegetais geralmente correspondem à degradação dos ácidos graxos livres e triacilglicerídeos, podendo ocorrer a formação de outros compostos como polímeros que sofrerão degradação nas etapas seguintes (VOLLI e PURKAIT, 2014; MEIRELES, 2017). Óleos ricos em ácidos graxos insaturados poderão ter um processo térmico da primeira etapa mais longo em comparação aos óleos ricos em ácidos graxos saturados. Isto decorre a uma série de reações envolvendo a instauração carbono/carbono como a formação de peróxidos e demais compostos oxigenados, além de complexos, assim também é na nesta etapa que ocorre os processos de isomerização dos ácidos graxos insaturados. Neste sentido, as curvas termogravimétricas dos óleos PO, SO e SFO ilustram claramente este fato. Enquanto PO inicia a segunda etapa de decomposição a 375,42 °C com um intervalo de 176,87 °C. No óleo de soja, o intervalo entre a primeira e a segunda etapa é 192,85 °C e no óleo de girassol esta diferença foi de 227,19 °C, sendo este o óleo com maior percentual de ácidos graxos insaturados.

Nas *blends*, o comportamento térmico também foi dentro do esperado, onde se verificou que B1, B2, B5 e B6 apresentaram maior estabilidade térmica que são as *blends* com maior percentual de óleo de palma. Nestas *blends* também foi observado comportamento semelhante aos óleos no que diz respeito ao intervalo entre os processos térmicos das primeiras e segundas etapas. A *blend* B5, por exemplo, que apresenta o maior percentual de óleo de palma exibiu o menor intervalo de temperatura entre a primeira e a segunda etapa, sendo a *blend* com menor percentual de ácidos graxos insaturados.

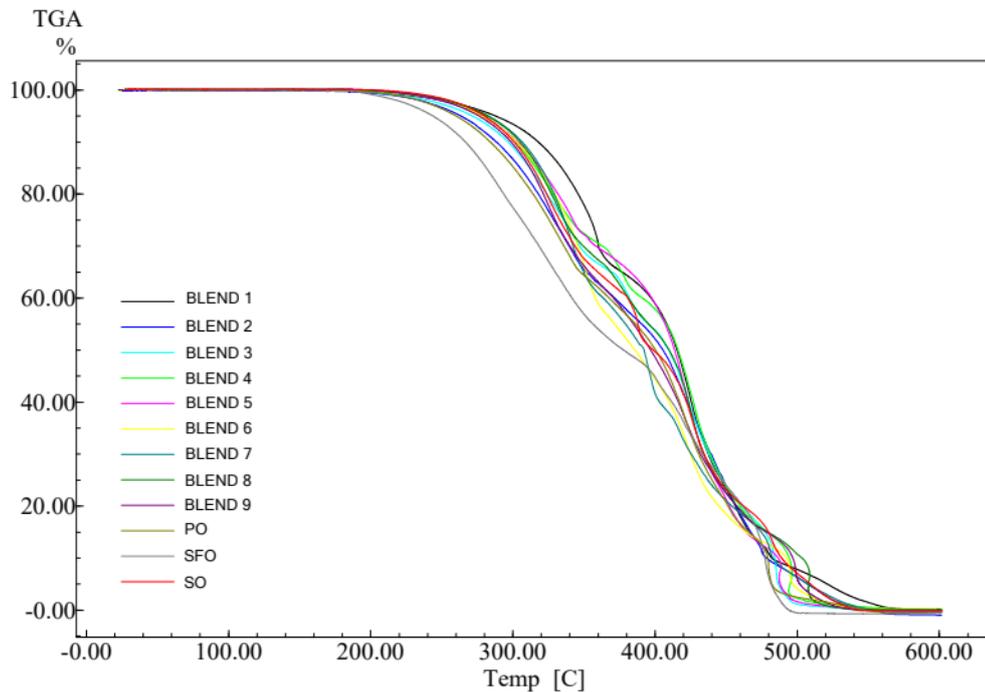


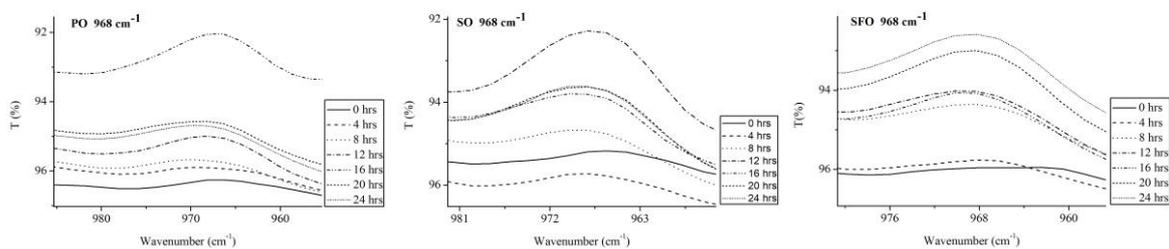
Figura 1- Curvas termogravimétricas das amostras de óleos no modo não isotérmico.

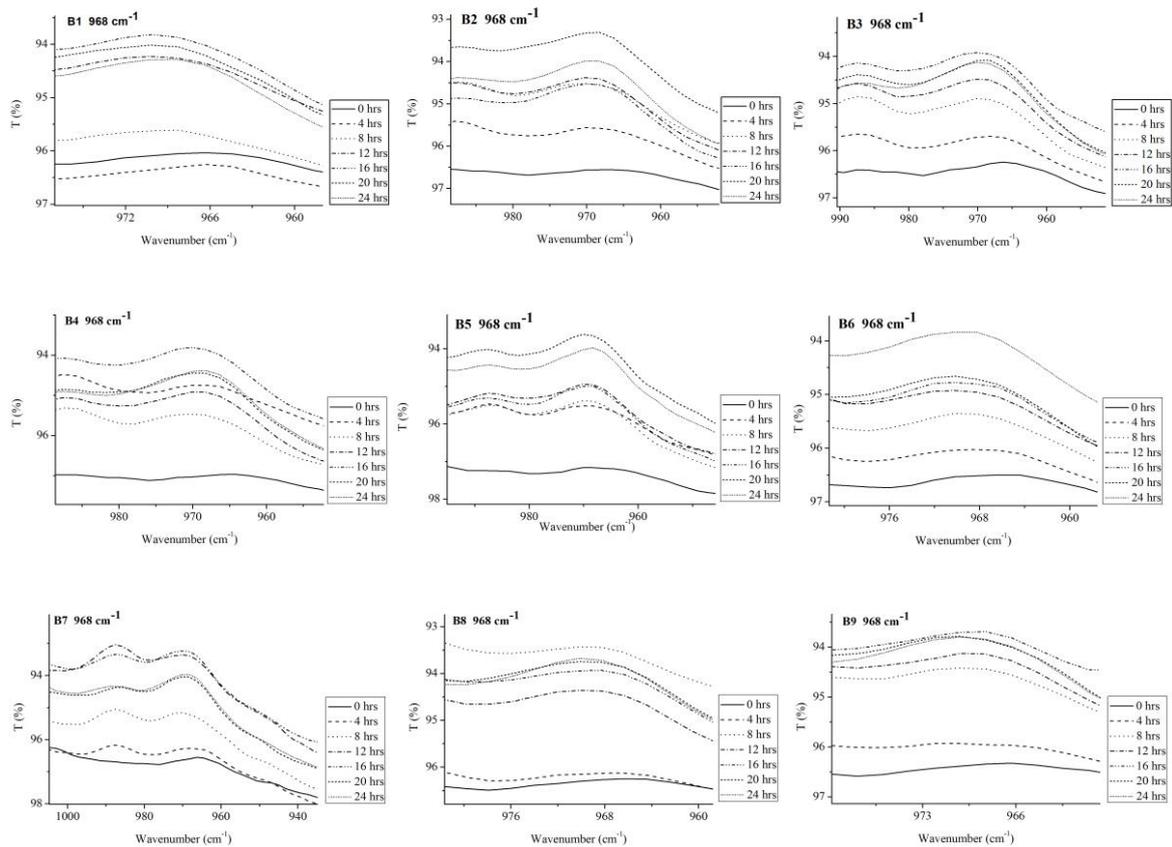
### 3.6. Monitoramento do comportamento térmico dos óleos submetidos a aquecimento intermitente empregando a técnica IV (Infravermelho)

A estabilidade térmica de óleos destinados ao uso em frituras é um parâmetro imprescindível, principalmente considerando que a maioria dos consumidores desconhece totalmente a natureza dos ácidos graxos que compõe os óleos e os processos de degradação térmica dos mesmos, bem como do malefício que o consumo destes pode causar à saúde humana. Neste trabalho foi utilizada a técnica IV na avaliação das possíveis alterações no perfil de ácidos graxos dos óleos e *blends* submetidos a aquecimento intermitente na temperatura de fritura, 180 °C. A Figura 2 ilustra as regiões dos espectros de IV obtidos durante os procedimentos térmicos para óleos e *blends*. Foi escolhida a região espectros de IV a 968  $\text{cm}^{-1}$ , absorção atribuída à presença de ácidos graxos *trans*. Estas bandas estão evidenciadas em óleos que contêm ácidos graxos insaturados, nos quais é bastante comum a ocorrência de isomerização, principalmente quando os óleos são submetidos a temperaturas elevadas e/ou processos térmicos longos, mesmo em temperaturas abaixo de 100 °C (KADAMNE et al., 2009).

A avaliação do comportamento térmico dos óleos PO, SO e SFO, conforme as expansões mostram que em PO houve um aumento do processo de isomerização ao longo do tratamento térmico, com um aumento bastante pronunciado nas últimas 4 horas. Já em SO, é observado que também houve aumento de isomerização, porém antes dos procedimentos térmicos o óleo já continha uma quantidade expressiva de ácidos graxos *trans*, possivelmente remanescente das etapas de refino do óleo, como a etapa de desodorização, processo que ocorre à altas temperaturas (HOMRICH et al., 2019). No óleo de girassol, conforme estão mostrando as absorções, também há um progresso na isomerização ao longo do aquecimento, porém nas 4 horas iniciais, não há muita diferença na quantidade de lipídios *trans* em relação à amostra inicial. Comparando os três óleos, é possível sugerir que os mesmos podem ser utilizados com certa segurança na fritura de alimentos, contudo para períodos mais longos de aquecimento PO é o mais recomendável.

Nas *blends* as expansões mostram que o efeito da adição do óleo de palma não teve influência no controle da isomerização, pois as *blends* B8 e B9 com menores proporções de PO e os maiores percentuais de ácidos graxos poli-insaturados se mostraram mais resistentes ao processo de isomerização quando comparadas a outras *blends*. Isto corrobora com o comportamento das duas *blends* na análise de Rancimat, onde os valores de períodos de indução não se diferenciaram estatisticamente, tendo as duas se mostrando também estáveis no método PetroOxy. Tais resultados são uma boa indicação de que não apenas o perfil de ácidos graxos e/ou os antioxidantes interferem na estabilidade térmica e oxidativa de um óleo, mas também a posição em que estes ácidos graxos estão na molécula do triacilglicerídeo.





**Figura 2-** Expansões das áreas de absorção em torno da região  $968\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de infravermelho dos óleos PO, SO e SFO e *blends* aquecidos a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas.

### 3.7. Teste de fritura por imersão

O estudo do comportamento térmico e oxidativo dos óleos e *blends* durante o processo de fritura por imersão de amostras de batata palito congelada empregou também a técnica IV, com monitoramento das possíveis modificações nas bandas de absorção em torno de  $968\text{ cm}^{-1}$  referentes a formação de ácidos graxos *trans*. As expansões dos espectros de infravermelho referente a banda estão ilustradas na Figura 3. Os espectros foram feitos em amostras de óleo antes e após 90 minutos de fritura. Conforme pode ser observado na expansão POTPO, referente ao óleo de palma na fritura da batata, houve um aumento bem discreto em relação a formação de ligações duplas *trans*, o que está dentro do esperado, uma vez que o óleo é rico em ácidos graxos saturados, os quais não são susceptíveis ao processo de isomerização. Na amostra POTSO, óleo de soja, foi observada uma diminuição dos ácidos graxos *trans*, já evidenciado no procedimento de aquecimento intermitente do óleo na etapa anterior. Já no

óleo de girassol, amostra POTSFO, houve uma intensa isomerização dos ácidos graxos do óleo, o que pode ser observado pelo aumento significativo da intensidade da linha pontilhada. Nas *blends*, o comportamento do óleo quanto a este parâmetro foi bastante semelhante, havendo aumento expressivo da quantidade de ácidos graxos *trans* em todas, não tendo uma influência perceptível em relação a proporção de óleo de palma utilizado na mistura, como pode ser observado comparando as expansões POTB5 (60%PO+20%SO+20%SFO) e POTB7 (40%PO+30%SO+30%SFO), embora a *blend* B7 contenha maior teor de ácidos graxos linoleico e  $\alpha$ -linolênico entre as duas. Comparando o comportamento das *blends* em relação ao óleo de girassol, o estudo teste mostrou que elas são mais indicadas para o uso na fritura da batata palito, mas comparadas ao comportamento observado para o óleo de palma, este seria a escolha mais adequada.

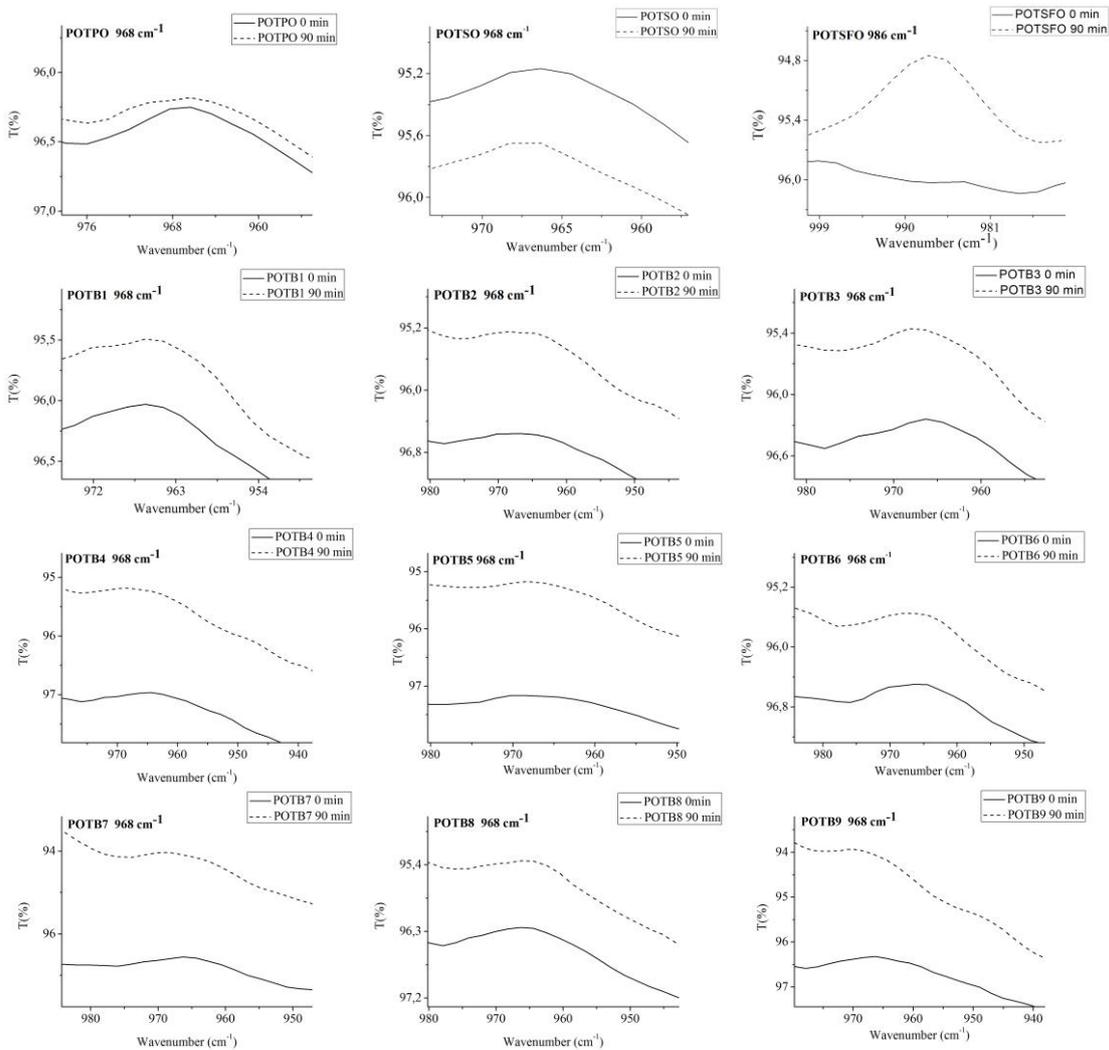


Figura 3. Expansões dos espectros de infravermelho na região entre 950 – 980  $\text{cm}^{-1}$  dos óleos e *blends* antes e após 90 minutos de fritura da batata palito. A sigla POT se refere a batata palito e as demais aos óleos e *blends*.

#### **4. CONCLUSÃO**

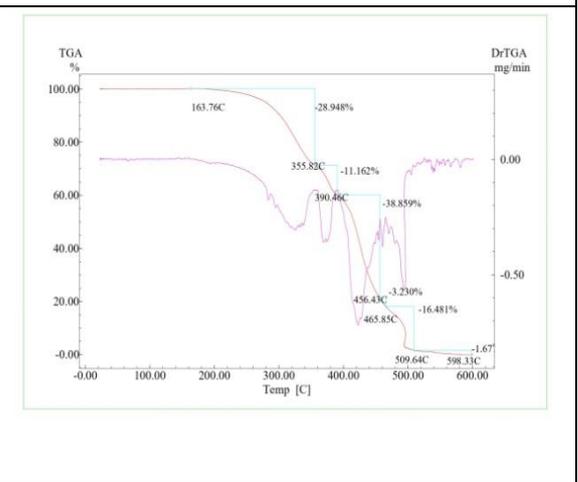
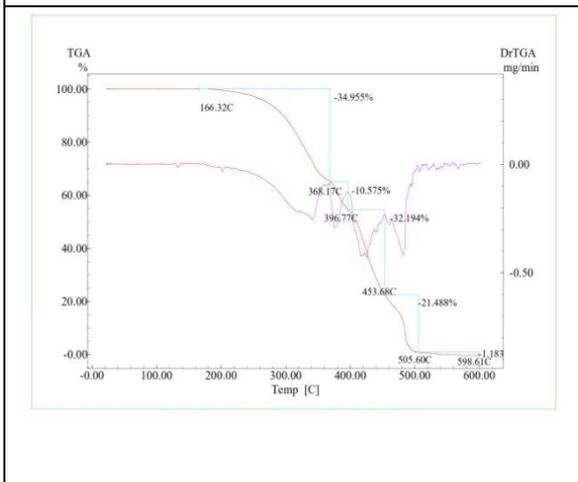
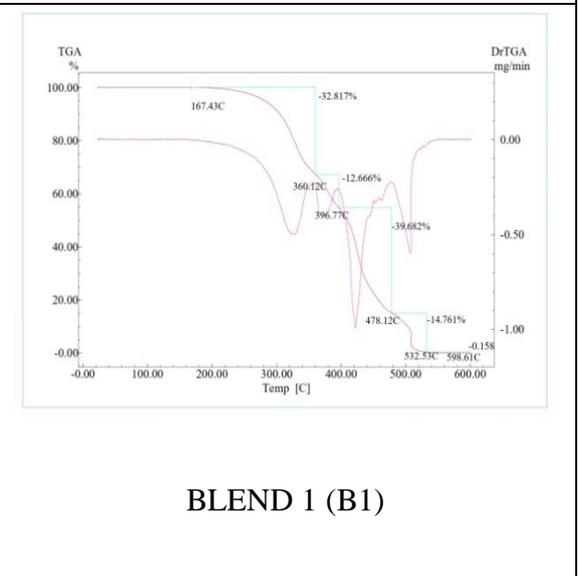
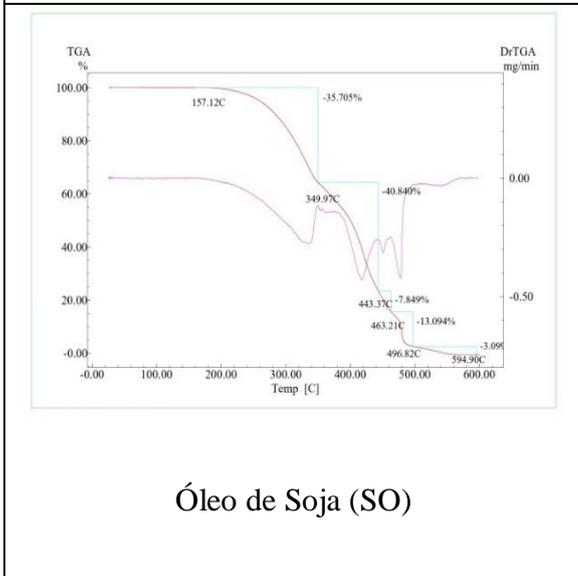
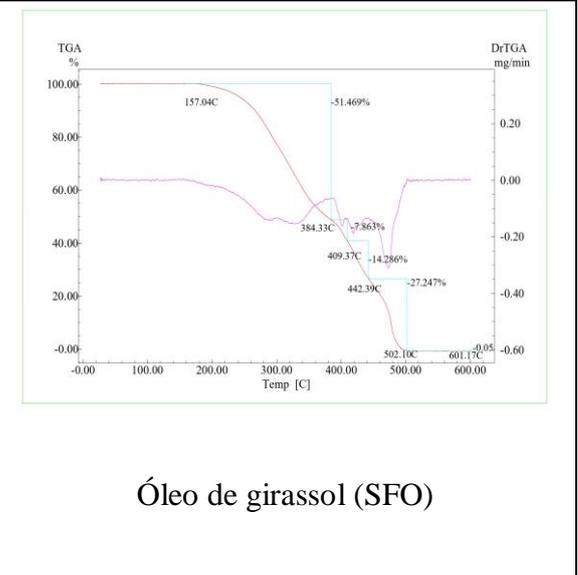
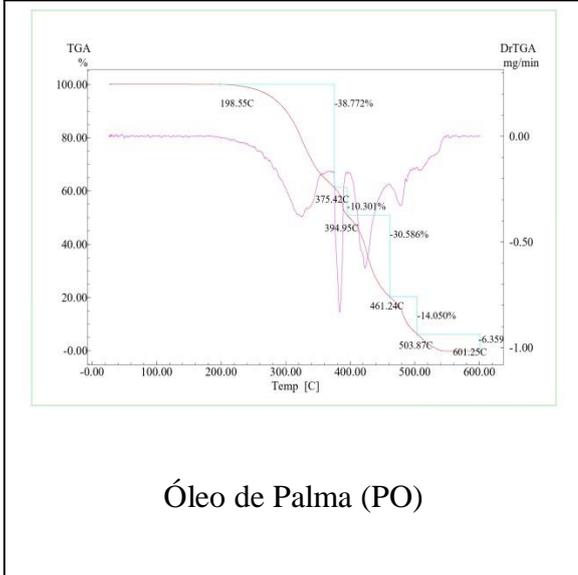
A estratégia de utilizar o óleo de palma na elaboração de *blends* com os óleos de soja e de girassol proporcionou a obtenção de óleos com composições de ácidos graxos melhoradas no aspecto nutricional em comparação ao óleo de palma. Em relação aos óleos de soja e de girassol, as *blends* obtidas apresentaram maior estabilidade oxidativa nos dois métodos avaliados, mas principalmente no método Rancimat. A comparação entre a estabilidade oxidativa das *blends* e o efeito dos antioxidantes nos óleos de soja e de girassol, mostrou que a adição de óleo de palma foi mais efetiva no óleo de girassol do que os antioxidantes, já para o óleo de soja, os três antioxidantes adicionados foram bem efetivos, indicando que as duas opções são boas considerando apenas estabilidade, porém levando em conta que *blends* constituem alimentos minimamente processados, para alguns consumidores as *blends* são mais adequadas. A avaliação térmica das *blends* por termogravimetria também mostrou um acréscimo de estabilidade destas em relação aos óleos de soja e de girassol, porém os tratamentos térmicos intermitentes dos óleos e *blends* a 180 °C, bem como no teste de fritura da batata palito mostraram que o processo de isomerização não depende apenas da composição do óleo, mas também de outros fatores, como por exemplo, as posições dos ácidos graxos na molécula do triacilglicerídeo.

#### **5. Agradecimentos**

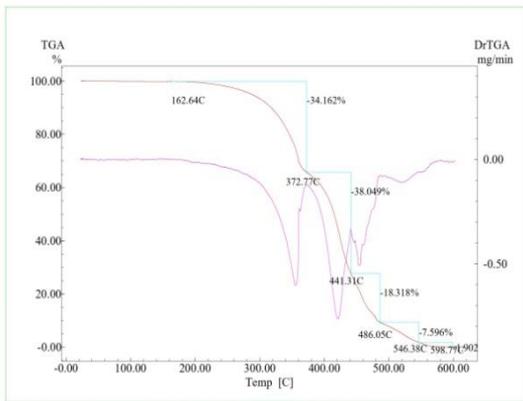
À CAPES, CNPq e UFPB

#### **6. Apêndices**

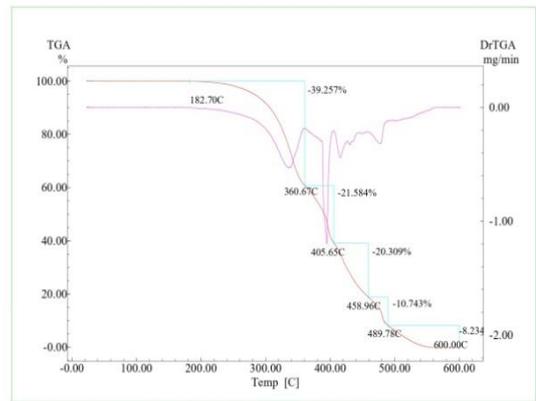
##### **Figuras da análise Termogravimétrica**



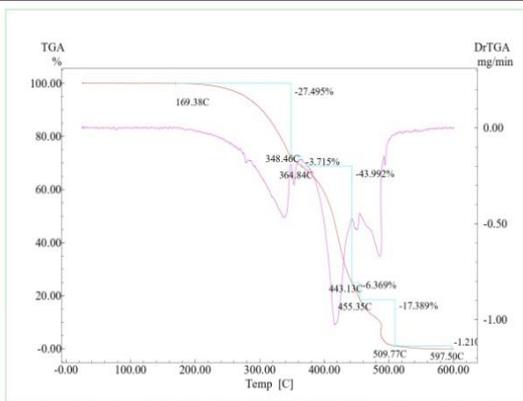
**BLEND 2 (B2)**



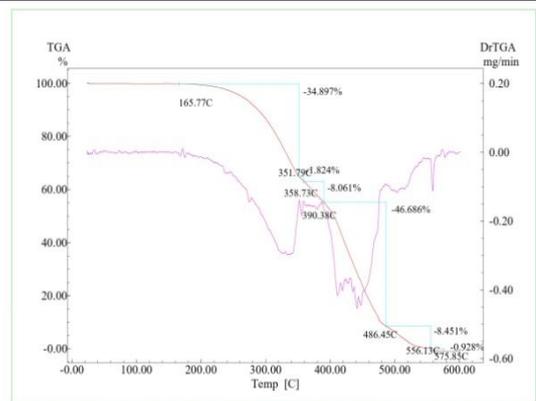
**BLEND 3 (B3)**



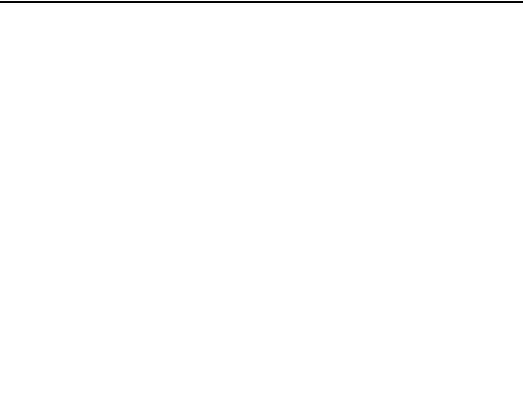
**BLEND 4 (B4)**



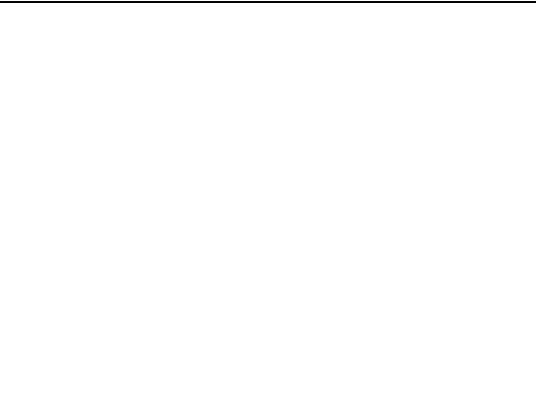
**BLEND 5 (B5)**

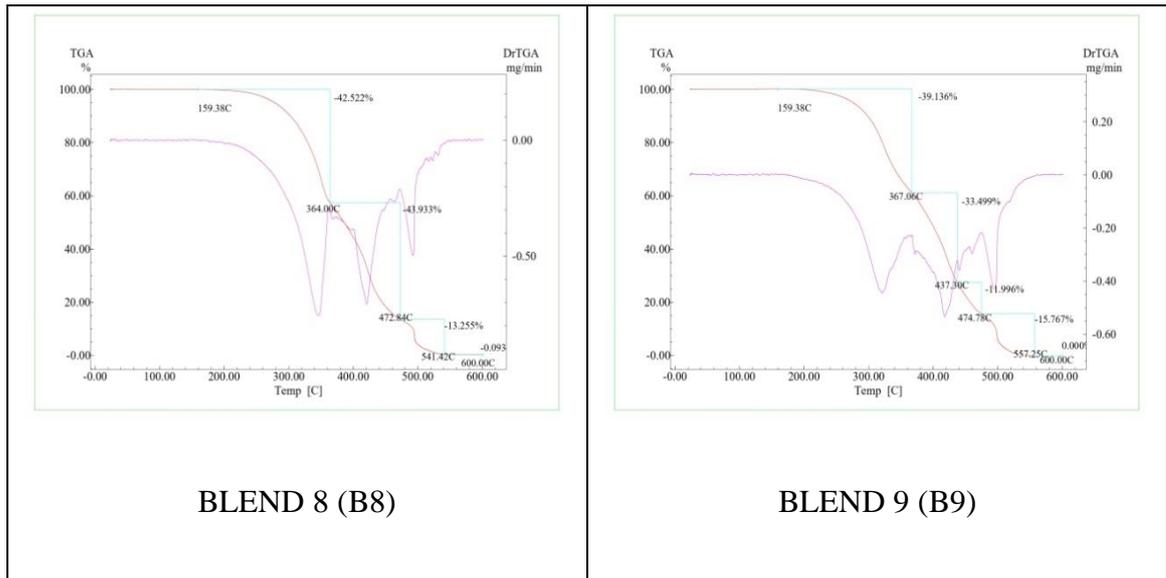


**BLEND 6 (B6)**



**BLEND 7 (B7)**





## 7. Referências

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.

ALBERIO, C.; IZQUIERDO, N. G.; GALELLA, T.; ZUIL, S.; REID, R.; ZAMBELLI, A.; AGUIRREZÁBAL, L. A. N. A new sunflower high oleic mutation confers stable oil grain fatty acid composition across environments. **European Journal of Agronomy**, v. 73, p. 25–33, 2016.

AOCS American Oil Chemists Society. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS (6th ed.). Champaign: AOCS, 2009.

Assistat, 7.6 BETA. (2014). Assistência estatística. DEAG-CTRM- Universidade 359 Federal da Campina Grande- PB.

Association of Official Analytical Chemists.-AOAC. (2016). Official Methods of Analysis.(20. ed.). Washington: AOAC.

AZLAN, A. K.; PRASAD, N.; KHOO, H. E.; AZIZ, N. A.; MOHAMAD, A.; ISMAIL, A.; AMOM, Z. Comparison of fatty acids, vitamin E and physicochemical properties of *Canarium odontophyllum* Miq. (dabai), olive and palm oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 772-776, 2010.

BALTORK, F. H.; TORBATI, M.; DAMIRCHI, S. A.; SAVAGE, G. P. Vegetable oil blending: A review of physicochemical, nutritional and health effects. **Trends in Food Science & Technology**, v.57A, p. 52-58, 2016.

BEKER, S. A.; SILVA, Y. P.; BUCKER, F.; CAZAROLLI, J. C.; QUADROS, P. D.; PERALBA, M. C. R.; PIATNICKI, C. M. S.; BENTO, F. M. Effect of different concentrations of *tert*-butylhydroquinone (TBHQ) on microbial growth and chemical stability of soybean biodiesel during simulated storage. **Fuel**, v. 184, p. 701-717, 2016.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. (1999). Lipids. (In Food chemistry 2nd ed., pp. 152–236). Berlin: Springer.

BHARDWAJ, S.; PASSI, S. J.; MISRA, A.; PANT, K. K.; ANWAR, K.; PANDEY, R. M.; KARDAM, V. 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.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS n° 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005.

CARVELO, A. M. J.; CASADO, A. G.; RODRIGUEZ, L. C. A new analytical method for quantification of olive and palm oil in blends with other vegetable edible oils based on the chromatographic fingerprints from the methyl-transesterified fraction. **Talanta**, v. 164, p. 540-547, 2017.

CHAMMEN, N.; SAOUDI, S.; SIFAOU, I.; SIFI, S.; PERSON, M.; ABDERRABA, M.; MOUSSA, F.; HAMDI, M. Improvement of vegetable oils quality in frying conditions by adding rosemary extract. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 592-599, 2015.

ERDEM, B. G.; DIBLAN, S.; KAYA, S. Development and structural assessment of whey protein isolate/sunflower seed oil biocomposite film. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 270-280, 2019.

FARAJMAND, B.; KAMYABI, M. A.; SORKANI, F. Y.; JAN, H. S.; BAHRAMI, H. Combination of micro liquid-liquid extraction with differential pulse voltammetry for determination of TBHQ in edible oil samples by pre-anodized glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 861, p. 113966, 2020.

FERNÁNDEZ, B. E. E.; YAÑEZ, L. Á. C.; MORALES, M. E. S. Comparison of the stability of palm olein and a palm olein/canola oil blend during deep-fat frying of chicken nuggets and French fries. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 1231-1237, 2011.

FORCE, M. E.; LÓPEZ, R. N.; GARCÉS, R. Influence of specific fatty acids on the asymmetric distribution of saturated fatty acids in sunflower (*Helianthus annuus* L.) triacylglycerols. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 57, p. 1595–1599, 2009.

GHOSH, M.; UPADHYAY, R.; MAHATO, D. K.; MISHRA, H. N. Kinetics of lipid oxidation in omega fatty acids rich blends of sunflower and sesame oils using Rancimat. **Food Chemistry**, v.272, p. 471-477, 2019.

GIAKOUMIS, E. G. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, v. 126, p. 403-419, 2018.

GODOY, A. C.; SANTOS, O. O.; OXFORD, J. H.; MELO, I. W. A.; RODRIGUES, R. B.; NEU, D.; NUNES, R. V.; BOSCOLO, W. R. Soybean oil for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) in finishing diets: Economic, zootechnical and nutritional meat improvements. **Aquaculture**, v. 512, p. 734324, 2019.

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

HOMRICH, P. OB.; DIAS, L. G.; MARIUTTI, L. RB.; BRAGAGNOLO, N.; CERIANI, R. Liquid-liquid equilibria and density data for pseudoternary systems of refined soybean oil+(hexanal, or heptanal, or butyric acid, or valeric acid, or caproic acid, or caprylic acid)+dimethyl sulfoxide at 298.15 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 131, p. 149-158, 2019.

JIN, C.; ZHANG, X.; GENG, Z.; PANG, X.; WANG, X.; JI, J.; WANG, G.; LIU, H. Effects of various co-solvents on the solubility between blends of soybean oil with either methanol or ethanol. **Fuel**, v. 244, p. 461-471, 2019.

JUÁREZ, M. D.; OSAWA, C. C.; ACUÑA, M. E.; SAMMAN, N.; GONÇALVES, L. A. G. 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.

KADAMNE, J. V.; JAIN, V.P.; SALEH, M.; PROCTOR, A. Measured of conjugate linoleic acid (CLA) in CLA-rich soy oil by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 10483-10488, 2009.

KHATTAB, R. Y.; ZEITOUN, M. A. Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. **LWT**, v. 53, p. 338-345, 2013.

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.

LEONARDIS, A.; MACCIOLA, V. Heat-oxidation stability of palm oil blended with extra virgin olive oil. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1769-1776, 2012.

LI, J.; LIU, J.; SUN, X.; LIU, Y. The mathematical prediction model for the oxidative stability of vegetable oils by the main fatty acids composition and thermogravimetric analysis. **LWT**, v. 96, p. 51-57, 2018.

LI, X.; LI, J.; WANG, Y.; CAO, P.; LIU, Y. 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.

MARTÍNEZ, G.; SÁNCHEZ, N.; ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. **Biomass and Bioenergy**, v. 63, p. 22-32, 2014.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

MEIRELES, B. R. L. A. Potencial nutricional e antioxidante do fruto catolé (*Syagrus cearenses*). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- Ciência e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

MOSAROF, M. H.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; ARSLAN, A.; MONIRUL, I. M.; RUHUL, A. M.; KHUONG, L. S. Analysis of thermal stability and lubrication characteristics of *Millettia pinnata* oil. **RSC Advances**, v. 6, n. 84, p. 81414-81425, 2016.

OSÓRIO, M. T.; HAUGHEY, S. A.; ELLIOTT, C. T.; KOIDIS, A. Identification of vegetable oil botanical speciation in refined vegetable oil blends using an innovative combination of chromatographic and spectroscopic techniques. **Food Chemistry**, v. 189, p. 67-73, 2015.

PACHECO, C., PALLA, C., CRAPISTE, G. H., CARRÍN, M. E. Optimization of reaction conditions in the enzymatic interesterification of soybean oil and fully hydrogenated soybean oil to produce plastic fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, p. 391-400, 2013.

RASHID, N. A.; KAMARULZAMAN, N. A.; OMAR, Z. Influence of enzymatic and chemical interesterification on crystallisation properties of refined, bleached and deodorised (RBD) palm oil and RBD palm kernel oil blends. **Food Research International**, v. 106, p. 982-991, 2018.

SABOLOVÁ, M.; JOHANIDESOVÁ, A.; HASALÍKOVÁ, E.; FIŠNAR, J.; DOLEŽAL, M.; RÉBLOVÁ, Z. Relationship between the composition of fats and oils and their oxidative stability at different temperatures, determined using the Oxipres apparatus. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, 2017.

TALÓN, E.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; MARTÍNEZ, C. G. Antioxidant starch-based films with encapsulated eugenol. Application to sunflower oil preservation. **LWT**, v. 113, p. 108290, 2019.

TARMIZI, A. H. A.; HISHAMUDIN, E.; RAZAK, R. A. A. Impartial assessment of oil degradation through partitioning of polar compounds in vegetable oils under simulated frying practice of fast food restaurants. **Food Control**, v. 96, p. 445-455, 2019.

THERIAULT, A., CHAO, J.-T., WANG, Q., GAPOR, A., & ADELI, K. Tocotrienol: a review of its therapeutic potential. **Clinical Biochemistry**, v. 32, p. 309-319, 1999.

TORRI, L.; BONDIOLI, P.; FOLEGATTI, L.; ROVELLINI, P.; PIOCHI, M.; MORINI, G. Development of Perilla seed oil and extra virgin olive oil blends for nutritional, oxidative stability and consumer acceptance improvements. **Food Chemistry**, v. 286, p. 584-591, 2019.

VOLLI, V.; PURKAIT, M. K. Physico-chemical properties and thermal degradation studies of commercial oils in nitrogen atmosphere. **Fuel**, 117, 1010-1019, 2014.

WANG, D.; FAN, W.; GUAN, Y.; HUANG, H.; YI, T.; JI, J. Oxidative stability of sunflower oil flavored by essential oil from *Coriandrum sativum* L. during accelerated storage. **LWT**, v. 98, p. 268-275, 2018.

- WU, S. J.; NG, L. T. MAPK inhibitors and pifithrin- $\alpha$  block cinnamaldehyde-induced apoptosis in human PLC/PRF/5 cells. **Food and Chemical Toxicology**, p. 2446-2453, 2007.
- WU, Y. W.; SUN, S. Q.; ZHOU, Q.; LEUNG, H. W. Fourier transform mid-infrared (MIR) and near-infrared (NIR) spectroscopy for rapid quality assessment of Chinese medicine preparation Honghua Oil. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, p. 498-504, 2008.
- XU, L.; YANG, F.; LI, X.; ZHAO, C.; JIN, Q.; HUANG, J.; WANG, X. Kinetics of forming polar compounds in frying oils under frying practice of fast food restaurants. **LWT**, v. 115, p.108307, 2019.
- YOUSEFI, M.; NATEGHI, L.; REZAEI, K. Investigation of physicochemical properties, fatty acids profile and sterol content in Malaysian coconut and palm oil. **Annals of Biological Research**, v. 4, p. 214 - 219, 2013.
- ZANFINI, A.; CORBINI, G.; LA ROSA, C.; DREASSI, E. Antioxidant activity of tomato lipophilic extracts and interactions between carotenoids and  $\alpha$ -tocopherol in synthetic mixtures. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p. 67-72, 2010.
- 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.