



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação termo-oxidativa de óleos vegetais submetidos a temperatura de fritura: uma abordagem por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio



João Pessoa – PB - Brasil

Novembro / 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação termo-oxidativa de óleos vegetais submetidos a temperatura de fritura: uma abordagem por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Túlio Silvestre Nobre*

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química
pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Profa. Dra. Antonia Lucia de Sousa

*Bolsista CNPQ

**João Pessoa - PB – Brasil
Novembro / 2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Ata da Sessão Pública para avaliar o Trabalho de Dissertação de Mestrado do aluno **Túlio Silvestre Nobre**, submetido à obtenção do grau de Mestre em Química – **Área de Concentração em QUÍMICA ORGÂNICA**, deste Programa de Pós-Graduação em Química, do CCEN/UFPB.

Aos dezesseis dias do mês de dezembro do ano de dois mil e vinte e um, às catorze, reuniram-se em cerimônia pública em modelo webconferência no endereço eletrônico <https://meet.google.com/yvb-nvnx-emw>, divulgado amplamente por e-mail e no SIGAA, os membros da comissão constituída na forma e termos do Artigo 82º do Regulamento Geral dos Programas de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade Federal da Paraíba, composta pelos professores: **Dra. Antonia Lúcia de Souza**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Orientador e Presidente da Banca Examinadora; **Dr. Sávio Moita Pinheiro**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB (Examinador externo) e **Dr. Rodrigo Cristiano**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB (Examinador interno)) a fim de examinarem o mestrando **Túlio Silvestre Nobre** ao grau de mestre em química, **área de concentração em QUÍMICA ORGÂNICA**. Além dos examinadores e do examinado, compareceram remotamente na webconferência também representantes do corpo docente e do corpo discente. Iniciando a sessão, a professora **Antonia Lúcia de Souza**, na qualidade de Presidente da referida banca, comunicou aos presentes qual o fim da reunião e os procedimentos de encaminhamentos da mesma. A seguir, concedeu à palavra ao mestrando para que fizesse oralmente a exposição do seu trabalho de dissertação de mestrado, sob o título **“Avaliação termo-oxidativa de óleos vegetais submetidos à temperatura de fritura: uma abordagem por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio”**. Concluída a exposição, a senhora presidente solicitou que fosse feita a arguição por cada um dos examinadores. Após o que, foi concedida a palavra ao mestrando para que respondesse e esclarecesse as questões levantadas. Terminadas as arguições, a Banca Examinadora passou a proceder à avaliação e julgamento do mestrando. Em seguida, a senhora presidente declarou que a Banca Examinadora considerou, segundo o Artigo 83º do Regulamento Geral dos Programas de Pós- Graduação *Stricto Sensu*, da Universidade Federal da Paraíba, **Aprovada**, a dissertação apresentada e defendida pelo mestrando **Túlio Silvestre Nobre**, concedendo-lhe, assim, o grau de **Mestre em Química**, área de concentração em **QUÍMICA ORGÂNICA**. Logo após a avaliação da comissão julgadora, a Orientadora preencherá um formulário juntamente com o Relatório Final de Dissertação de Mestrado, a fim de que o mesmo seja homologado pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química. E, para constar, eu, **Dr. Marcos Antonio Gomes Pequeno**, secretário da reunião, lavrei a presente Ata, que assino junto com os membros da Banca Examinadora. João Pessoa, 16 de dezembro de 2021. E, segue com as assinaturas de:

Emitido em 13/02/2022

ATA Nº 01/2022 - PPGQ (11.01.14.55)
(Nº do Documento: 1)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 18/02/2022 13:59)

MARCOS ANTONIO GOMES PEQUENO

SECRETARIO

335817

(Assinado digitalmente em 13/02/2022 18:08)

ANTONIA LUCIA DE SOUZA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

1332127

(Assinado digitalmente em 14/02/2022 07:39)

RODRIGO CRISTIANO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

1750280

(Assinado digitalmente em 16/05/2022 14:39)

CLAUDIO GABRIEL LIMA JUNIOR

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

1937438

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número: 1, ano: 2022, documento (espécie): ATA, data de emissão: 13/02/2022 e o código de verificação: a3150bf04e

N754a Nobre, Tulio Silvestre.

Avaliação termo-oxidativa de óleos vegetais submetidos a temperatura de fritura: uma abordagem por ressonância magnética nuclear de hidrogênio / Tulio Silvestre Nobre. - João Pessoa, 2021.

73 f. : il.

Orientação: Antonia Lucia de Sousa. Dissertação
(Mestrado) - UFPB/CCEN.

UFPB/BC

CDU 664.314(043)

RESUMO

Título: Avaliação termo-oxidativa de óleos vegetais submetidos a temperatura de fritura: uma abordagem por ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Orientador(a): Profa. Dra. Antonia Lucia de Sousa

Os óleos de soja, palma, girassol, canola, oliva e milho foram submetidos a avaliação do comportamento térmico à temperatura de fritura (180 °C) durante 24 horas por meio da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). Equações matemáticas foram aplicadas às integrais dos sinais de impressão digital no espectro de RMN ^1H dos óleos para determinar: perfil de ácidos graxos, índice de iodo, índice de saponificação e peso molecular médio. O comportamento desses parâmetros foi avaliado durante o aquecimento ao longo de 0, 12 e 24 horas, assim como a formação de produtos primários e secundários de oxidação. Os dados obtidos a respeito da composição de ácidos graxos dos óleos indicaram uma alta concentração de ácidos graxos saturados no óleo de palma (44,0% molar) e quantidade significativa deste ácido graxo no óleo de soja (20,5% molar). As maiores concentrações de ácido oleico (ω -9, monoinsaturado) foram encontradas no azeite de oliva (75% molar) e no óleo de canola (65% molar). Concentrações expressivas de ácido linoleico (ω -6, poliinsaturado) foram encontradas nos óleos de soja (45% molar) e milho (43,8% molar). Pequenas proporções de ácido graxo α -linolênico (ω -3) foram observadas nos óleos de soja (8,6% molar), canola (8,4% molar) e palma (4,6% molar). Os tratamentos térmicos indicaram maior estabilidade térmica dos óleos de oliva e canola, que mostraram diminuição de apenas 19 e 7%, respectivamente, em seus índices de iodo. Nos óleos ricos em ácidos graxos insaturados foram detectados majoritariamente aldeídos na configuração *trans*, além de *cis-trans*-alcadienais, *trans-trans*-alcadienais e 4-oxo-alquenais. No óleo de palma, apesar do alto teor molar de ácidos graxos saturados, observou-se uma tendência a formação de alcadienais e aldeídos insaturados, devido à presença de 4,6% de ácido α -linolênico. Naqueles ricos em ácidos graxos saturados e monoinsaturados, houve uma tendência a formação de aldeídos saturados. A partir dos resultados prévios observados neste estudo, recomenda-se que, em longos processos de fritura, os óleos de canola e o azeite de oliva sejam empregados por performarem maior resistência termo-oxidativa.

Palavras-chave: oxidação lipídica, óleos comestíveis, estabilidade térmica, ácidos graxos *trans*

ABSTRACT

Title: Evaluation of thermo-oxidative degradation on selected edible oils submitted to frying temperature: a proton nuclear magnetic resonance approach.

Adviser: Profa. Dra. Antonia Lucia de Sousa

Soybean, palm, sunflower, canola, olive and corn oils thermal behavior were evaluated at frying temperature (180 °C) for 24 hours by nuclear magnetic resonance of hydrogen (^1H NMR). Mathematical equations were applied to integrals of fingerprint signals at the ^1H NMR spectrum of oils to determine fatty acid profile, iodine value, saponification value and average molecular weight. The behavior of these parameters was evaluated during heating throughout 0, 12 and 24 hours, as well as the formation of primary and secondary oxidation products. The fatty acid composition results indicated high concentration of saturated fatty acids in palm oil (44.0 mol%) and a significant amount of the same fatty acid in soybean oil (20.5% mol). The oils with the highest amounts of monounsaturated oleic fatty acid were olive oil (75% mol) and canola oil (65% mol). High levels of polyunsaturated linoleic acid (ω -6) were identified in soybean oil (45% mol) and corn oil (43.8% mol). Small proportions of α -linolenic acid (ω -3) were identified in soybean oil (8.6% mol), canola (8.4% mol) and palm oil (4.6% mol). Heat treatments indicated greater stability for olive and canola oils, which showed only 19 and 7% reduction in iodine content. In soybean and corn oil, aldehydes were mainly detected in the trans configuration, in addition to *cis-trans*-alkadienals, *trans-trans*-alkadienals and 4-oxo-alkanals. Palm oil, despite its high molar content of saturated fatty acids, showed a tendency to produce alkadienals and unsaturated aldehydes, due to the presence of 4.6% of α -linolenic acid. Based on the previous results observed in this study, it is recommended canola and olive oil for frying purposes.

Keywords: lipid oxidation, edible oils, thermal stability, *trans* fatty acids.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Socorro e Arlan, por todo amor e suporte durante minha jornada até aqui.

A professora Dra. Antonia Lucia pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, ensinamentos e orientação.

Agradeço ao CNPQ pela ajuda financeira concedida em forma de bolsa. Viva a educação e aos programas de bolsas de pós-graduação, políticas públicas muito importantes que precisam ser defendidas e ampliadas!

A Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão – LACOM e ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ, pela estrutura, espaço e por gerarem condições para a execução deste trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise – LMCA, assim como os técnicos que o compõe, pela execução das análises de RMN ^1H .

A todos os colegas que tive o prazer de conviver ao longo do curso, sou muito grato pelas contribuições e pelos momentos de descontração.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo anual global de óleos vegetais de fritura convencionais entre os anos de 2013 e 2021. (Pág. 16)

Figura 2: Representação genérica de um ácido graxo. (Pág. 17)

Figura 3: Representação genérica de uma molécula de triacilglicerol. (Pág. 17)

Figura 4: Representação molecular de ácidos graxos saturados. (Pág. 19)

Figura 5: Representação da estrutura molecular dos estereoisômeros do ácido oleico. (Pág. 20)

Figura 6: Representação dos ácidos graxos insaturados ômega-3, ômega-6 e ômega-9. (Pág. 22)

Figura 7: Localização dos hidrogênios alílicos e bis-alílicos na molécula de um ácido graxo poliinsaturado. (Pág. 23)

Figura 8: Etapas da reação de hidrólise em óleos vegetais. (Pág. 31)

Figura 9: Etapas da reação de autooxidação lipídica. (Pág. 33)

Figura 10: Produtos de oxidação lipídica mais comuns em óleos vegetais. (Pág. 34)

Figura 11: Etapas da reação de polimerização acíclica do ácido oleico (Pág. 35).

Figura 12: Localização dos sinais de impressão digital no espectro de RMN ^1H de óleos vegetais (Pág. 42)

Figura 13: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz. (Pág. 47)

Figura 14: Espectro de RMN ^1H do óleo de palma em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz. (Pág. 48)

Figura 15: Espectro de RMN ^1H do óleo de girassol em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz. (Pág. 49)

Figura 16: Espectro de RMN ^1H do óleo de canola em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz. (Pág. 50)

Figura 17: Espectro de RMN ^1H do azeite de oliva em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz. (Pág. 51)

Figura 18: Espectro de RMN ^1H do óleo de milho em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz. (Pág. 52)

Figura 19: Perfil de ácidos graxos dos óleos sem aquecimento obtidos via RMN ^1H 400 mHz. (Pág. 53)

Figura 20: Alterações nos sinais de RMN ^1H dos óleos ricos em PUFA's durante aquecimento a 180 °C até 24 horas em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz. (Pág. 55)

Figura 21: Alterações nos sinais de RMN ^1H dos óleos ricos em ácido oleico durante aquecimento a 180 °C até 24 horas em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz. (Pág. 56)

Figura 22: Expansões nas regiões correspondentes a produtos primários e secundários de oxidação dos óleos de soja, girassol e milho em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz. (Pág. 61 e 62)

Figura 23: Expansões nas regiões correspondentes a produtos primários e secundários de oxidação dos óleos de oliva, canola e palma em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz. (Pág. 63 e 64)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração molar dos principais ácidos graxos que compõem óleos vegetais usados em frituras. (Pág. 25)

Tabela 2: Equações usadas para a determinação do perfil de ácidos graxos dos óleos. (Pág. 41)

Tabela 3: Sinais de impressão digital de óleos vegetais. (Pág. 42)

Tabela 4: Equações para a determinação das variáveis de cálculo dos parâmetros físicoquímicos. (Pág. 43)

Tabela 5: Equações para o cálculo dos parâmetros físicoquímicos. (Pág. 43)

Tabela 6: Integrais dos sinais obtidos nos espectros de RMN ^1H dos óleos vegetais estudados nos tempos 0, 12 e 24 horas. (Pág. 45)

Tabela 7: Perfil de ácidos graxos dos óleos sem aquecimento obtidos via RMN ^1H 400 mHz. (Pág. 53)

Tabela 8: Parâmetros físico-químicos dos óleos. (Pág. 58)

Tabela 9: Alterações nos parâmetros físico-químicos dos óleos vegetais durante aquecimento à temperatura de fritura (180 °C). (Pág. 59)

Tabela 10: Produtos de oxidação lipídica mais comuns em óleos vegetais com os respectivos deslocamentos químicos. (Pág. 60)

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AOCS: American Oil Chemical Society

BDE: Energia de dissociação de ligação

MUFAs: Ácidos graxos monoinsaturados

PUFAs: Ácidos graxos poliinsaturados

RMN ¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 ÓLEOS VEGETAIS: ASPECTOS QUÍMICOS, REACIONAIS E IMPORTÂNCIA	18
3.1.1 Ácidos graxos saturados	20
3.1.2 Ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs)	22
3.1.3 Ácidos graxos poliinsaturados	24
3.2 ÓLEOS VEGETAIS MAIS USADOS EM FRITURAS	26
3.2.1 Óleo de soja (<i>Glycine max</i> L.)	27
3.2.2 Óleo de palma (<i>Elaeis guineenses</i>)	28
3.2.3 Óleo de girassol (<i>Helianthus annuus</i>)	29
3.2.4 Óleo de canola (<i>Brassica napus</i>)	29
3.2.5 Azeite de oliva (<i>Olea europaea</i>)	30
3.2.6 Óleo de milho (<i>Zea mays</i>)	31
3.3 FRITURA COM ÓLEOS VEGETAIS	32
3.4 REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO QUE OCORREM NOS ÓLEOS VEGETAIS DURANTE A FRITURA	33
3.4.1 Hidrólise	33
3.4.2 Oxidação lipídica	34
3.4.3 Polimerização	37
3.5.1 Índice de saponificação (I.S.)	38
3.5.2 Índice de iodo pelo método de Wijs (I.I.)	38
3.5.3 Perfil de ácidos graxos via cromatografia gasosa (CG)	39

3.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS VEGETAIS VIA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ^1H)	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 AQUISIÇÃO DOS MATERIAIS	42
4.1.1 Aquisição dos óleos vegetais	42
4.1.2 Aquisição dos reagentes	42
4.3 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN ^1H	42
4.4 AQUECIMENTO INTERMITENTE DOS ÓLEOS	43
4.5 EQUAÇÕES MATEMÁTICAS UTILIZADAS	43
4.5.1 Determinação da composição de ácidos graxos	43
4.5.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 ESPECTROS DE RMN ^1H DOS ÓLEOS VEGETAIS	46
5.2 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	55
5.3 IMPACTOS DO AQUECIMENTO NOS SINAIS DE RMN ^1H NA COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS DE FRITURA.....	57
5.4 IMPACTOS DO AQUECIMENTO NOS PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS DOS ÓLEOS.....	60
5.5 MONITORAMENTO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DURANTE O AQUECIMENTO A 180 °C	62
6. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

A fritura é um procedimento culinário e industrial amplamente utilizado. O seu objetivo é melhorar as propriedades sensoriais dos alimentos, mergulhando-os em gordura animal ou óleos vegetais à temperatura de aproximadamente 180 °C. Nestas condições térmicas, a água presente nos alimentos e o oxigênio disponível, favorecem a oxidação lipídica, levando a perda das propriedades nutricionais e formação de substâncias tóxicas, de consumo nocivo ao organismo humano (ABD RAZAK et al., 2021; XU et al., 2020).

Os óleos vegetais são compostos principalmente de ácidos graxos monoinsaturados (MUFAS), que apresentam apenas uma insaturação na cadeia carbônica, e ácidos graxos poli-insaturados (PUFAS), que possuem duas ou mais ligações olefinicas na cadeia carbônica. Quanto ao aspecto nutricional, os PUFAS são os mais recomendados para o consumo regular pois contribuem para a saúde cardiovascular (PUFAs) (RAUF; HASSAN, 2017). Ácido oleico, um ácido graxo MUFA também denominado ω -9, é o principal ácido graxo presente no azeite de oliva e no óleo de canola. Já o ácido graxo linoleico, um PUFA ω -6 é o principal ácido graxo dos óleos de soja, girassol e milho. Estes óleos, juntamente com o óleo de palma são os mais utilizados na fritura de alimentos. Os óleos ricos em PUFAS possuem propriedades funcionais privilegiadas em relação aos constituídos por MUFAS e ácidos graxos saturados, mas são mais propensos à degradação oxidativa, uma vez que as ligações duplas aumentam a reatividade dos triacilgliceróis com o oxigênio atmosférico, diminuindo a energia de ativação (E_a) da reação global (RAFAEL et al., 2018).

A importância do conhecimento do comportamento térmico dos óleos durante os procedimentos de fritura requer o uso de técnicas que permitam uma avaliação *in situ* e/ou na própria amostra, evitando etapas de derivatização com risco de perda de informações relevantes. A determinação da composição de ácidos graxos de óleos e gorduras é determinada por Cromatografia Gasosa (CG) (AOCS, 2011). A determinação é indireta, é feita a partir da quantificação e identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. A técnica é robusta e possui alta sensibilidade, contudo a esterificação é um procedimento em múltiplas etapas que pode proporcionar a perda

de informações. Se tratando de óleos não utilizados, as possíveis perdas não chegam a ser relevantes. Na avaliação dos óleos em procedimentos de frituras, a composição de ácidos graxos não é o parâmetro mais importante. A identificação de substâncias oriundas da degradação oxidativa dos ácidos graxos e a alteração das propriedades físico-químicas como os índices de iodo, de acidez, de peróxido e de saponificação são parâmetros a ser considerados.

A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) é a técnica mais utilizada na caracterização de compostos orgânicos. O uso da RMN ^1H na caracterização da composição de óleos vegetais baseia-se no uso dos sinais integrados do espectro do óleo aplicados em equações matemáticas, sendo possível obter o perfil de ácidos graxos saturados e insaturados, além de compostos minoritários como tocoferóis e compostos da degradação de ácidos graxos como peróxidos orgânicos entre outros (ALEXANDRI et al., 2017).

Nos trabalhos desenvolvidos por Guillén e colaboradores (2009) e Reda e colaboradores (2006) foram utilizadas equações na determinação do perfil de ácidos graxos de óleos vegetais, utilizando a integral dos sinais característicos no espectro de RMN ^1H , chamados de sinais de impressão digital na determinação da razão molar dos ácidos graxos dos óleos, dos índices de iodo e de saponificação, além do peso molecular médio. Além da RMN ^1H ser uma técnica robusta e versátil, é prática e rápida e não destrói a amostra permitindo a contraprova.

No presente trabalho o azeite de oliva e dos óleos de soja, palma, girassol, canola, e milho foram submetidos ao aquecimento intermitente à temperatura de 180 °C e as alterações na composição de ácidos graxos, bem como os parâmetros físico-químicos indicadores da estabilidade térmica e oxidativa destes foi avaliada a partir dos dados obtidos pela técnica RMN ^1H .

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Empregar a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) como ferramenta alternativa na avaliação e monitoramento dos impactos da degradação termo-oxidativa na composição e nos parâmetros de qualidade de óleos vegetais comerciais submetidos à aquecimento na temperatura de fritura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

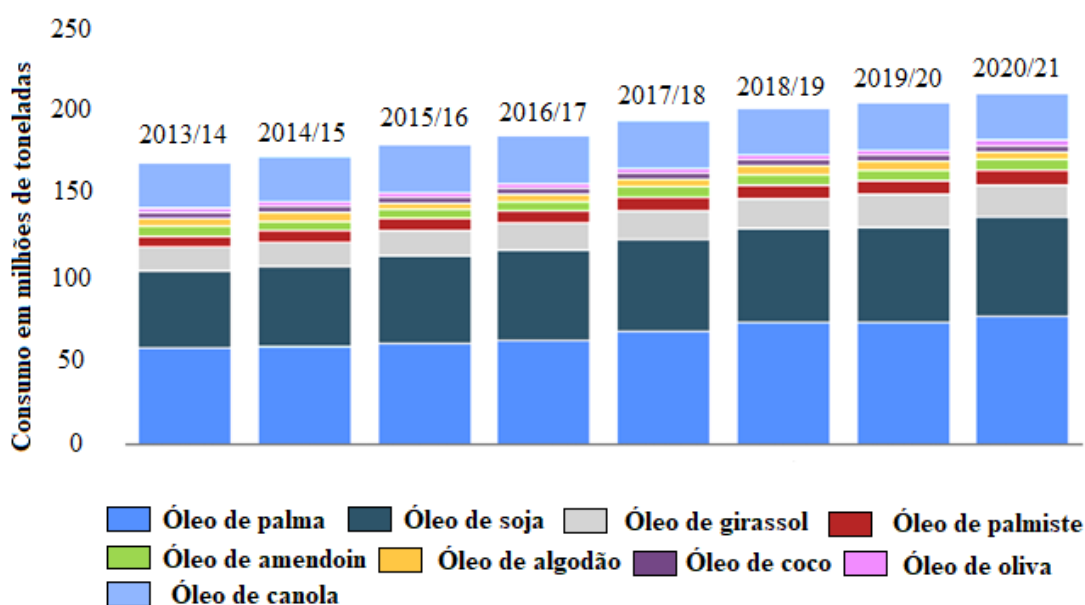
- Determinar os parâmetros físico-químicos dos óleos vegetais, utilizando RMN ^1H como ferramenta;
- Avaliar a eficiência da RMN ^1H como ferramenta na avaliação da composição de ácidos graxos de óleos vegetais;
- Avaliar o comportamento térmico de óleos vegetais submetidos a tratamento térmico a temperatura de fritura utilizando RMN ^1H .

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS: ASPECTOS QUÍMICOS, REACIONAIS E IMPORTÂNCIA

Óleos vegetais são essencialmente misturas líquidas de triacilgliceróis (< 95%), com uma pequena concentração de diacilgliceróis (> 5%). Também contém quantidade minoritárias de fosfolipídios, esteróis, tocoferóis, tocotrienóis, vitaminas e ácidos graxos livres (pouco mais de 1%) (GARCIA; MARIA; MENDOZA, 2021). São extraídos de diversas espécies de plantas, principalmente de sementes e frutos. Possuem amplo uso no processo de fritura agindo como um meio de transferência de calor, melhorando o sabor e a textura do alimento. Óleos vegetais convencionais como o de soja, girassol, milho, palma, oliva e canola são os mais utilizados para a fritura de alimentos, seja em estabelecimentos comerciais, industriais ou residenciais. Entre 2014 e 2020 o consumo anual global de óleos vegetais convencionais aumentou 6,14 mil toneladas (Statista, 2019^a), conforme está apresentado na **Figura 1**.

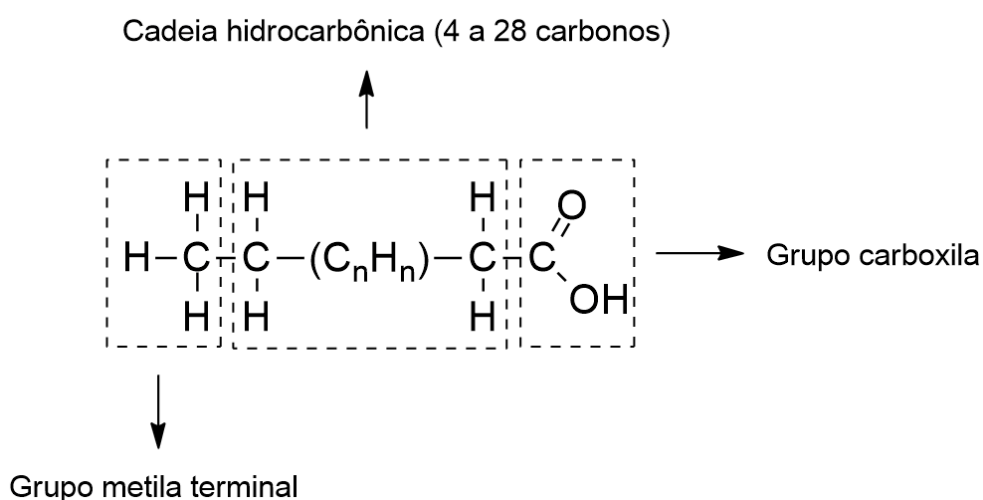
Figura 1: Consumo anual global de óleos vegetais de fritura convencionais ao longo dos anos de 2013 e 2021.



Fonte: <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/> (Adaptado). Acesso em 15/10/2021.

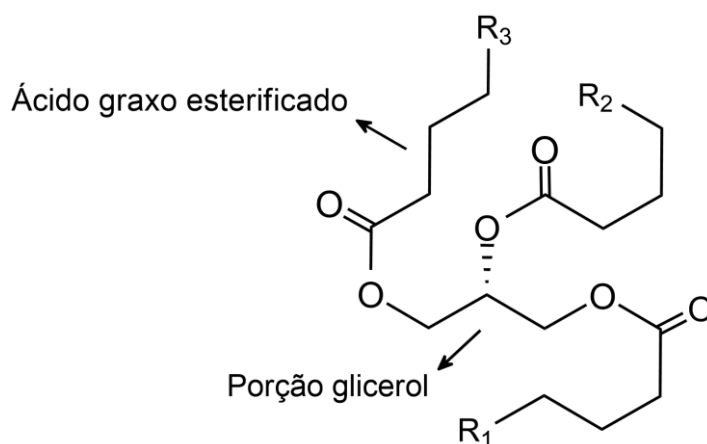
Quimicamente, os óleos vegetais são caracterizados pela composição rica em ácidos graxos, que são hidrocarbonetos saturados ou insaturados com um grupo metila (CH_3) chamado de *ômega* (ω) em uma extremidade e uma função ácido carboxílico (CO_2H) na extremidade oposta (**Figura 2**). Naturalmente, são encontrados na forma de lipídio que são constituídos de moléculas chamadas de triacilgliceróis, a associação entre três ácidos graxos esterificados em um esqueleto de glicerol (**Figura 3**). Lipídios e ácidos graxos livres possuem baixa polaridade devido ao grande número de carbonos na cadeia hidrocarbônica, o que consequentemente confere a eles insolubilidade em solventes polares, como a água (RUSTAN, 2005).

Figura 2: Representação genérica de um ácido graxo.



Fonte: autor.

Figura 3: Representação genérica de uma molécula de triacilglicerol.



R_1 , R_2 e R_3 = Cadeia hidrocarbônica longa (4-28 Carbonos);

Fonte: autor.

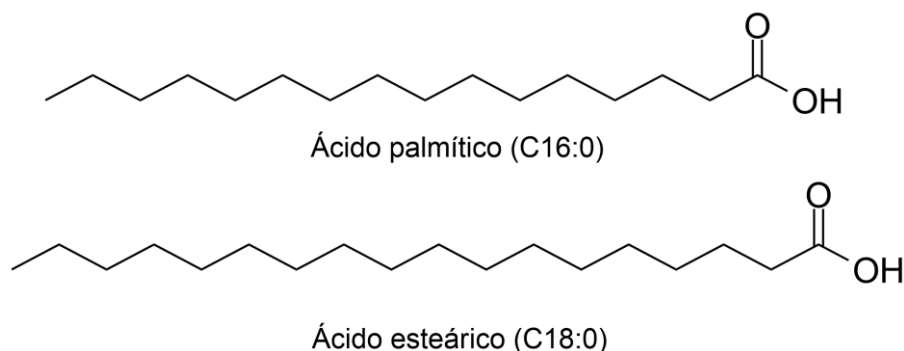
Quanto a classificação, os ácidos graxos são divididos de acordo com a quantidade de ligações duplas na cadeia hidrocarbônica: saturada (nenhuma ligação dupla), monoinsaturada (uma ligação dupla) ou poli-insaturada (duas ou mais ligações duplas); e o tamanho da cadeia carbônica: cadeia curta (< 12 átomos de carbono), cadeia longa (> 12 átomos de carbono) ou cadeia muito longa (> 22 átomos de carbono) (RUSTAN, 2005).

Óleos vegetais convencionais e não convencionais tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica por conta das diversas aplicabilidades nas indústrias alimentícia, cosmética e medicinal (AYERZA, 2019; HUANG; WANG; YANG, 2018; SAINI; KEUM, 2018; SAXENA et al., 2017). Tanto na forma livre como na forma de lipídio, os ácidos graxos desempenham diversos papéis biológicos importantes no organismo humano. Além de serem fontes de energia das células, atuam também na manutenção, construção, estabilidade e fluidez das membranas celulares (DE CARVALHO; CARAMUJO, 2018). Diante disso, a ingestão equilibrada de ácidos graxos é de suma importância para o funcionamento adequado do organismo.

3.1.1 Ácidos graxos saturados

Os ácidos palmítico e esteárico são os ácidos graxos saturados mais abundantes na natureza (**Figura 4**). O óleo de palma é a maior fonte de ácido palmítico dentre os óleos convencionais de fritura, com concentração que varia de 39 a 47% (AOCS, 2013). Já o ácido esteárico é comumente encontrado na manteiga de cacau e na carne bovina, sendo geralmente minoritário em óleos vegetais de cozinha, com concentrações que variam de 2 a 8% (DUBOIS et al., 2007).

Figura 4: Representação molecular de ácidos graxos saturados.



Fonte: do autor

Grande parte dos produtos ricos em ácidos graxos saturados possuem elevados pontos de fusão, e, conseqüentemente, são sólidos ou semissólidos a temperatura ambiente; além disso, possuem alta estabilidade oxidativa, devido à ausência de ligações duplas e, portanto, baixa reatividade com o oxigênio atmosférico (LIU,2020).

O consumo excessivo de alimentos ricos em ácidos graxos saturados acarreta em uma série de conseqüências à saúde como o aumento dos níveis de colesterol LDL (lipoproteína de baixa densidade). Níveis altos desse tipo de colesterol conhecido também como “colesterol ruim” desencadeia complicações cardíacas, obesidade e quadros inflamatórios (LIU,2020).

Ao longo dos anos, óleos e gorduras ricos em ácidos graxos saturados têm feito cada vez mais parte da dieta da população mundial, principalmente devido a popularização acentuada dos *fast foods*, alimentos fritos por imersão utilizando geralmente óleo de palma ou gordura animal. De acordo com BEZERRA e colaboradores (2017) (BEZERRA et al., 2017), “a aquisição de alimentos fritos fora de casa foi reportada por 41% dos indivíduos brasileiro”.

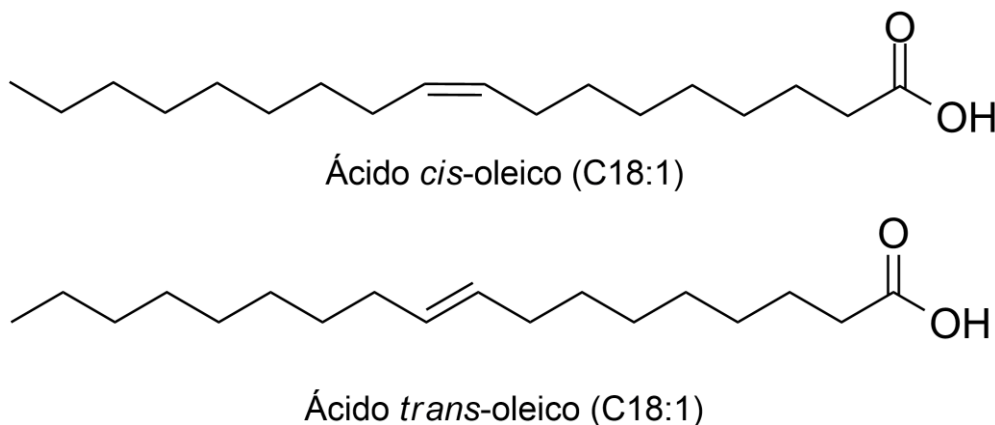
Diante de todos os riscos associados ao consumo excessivo de alimentos fritos, a Organização Mundial da Saúde (OMS) tem recomendado a substituição de óleos e gorduras ricos em ácidos graxos saturados por óleos vegetais mono e poliinsaturados como o azeite de oliva e o óleo de girassol para a preparação de frituras, como forma de diminuir os níveis de colesterol LDL e conseqüentemente combater a alta

incidência mundial de doenças cardíacas e do considerado “mal do século”, a obesidade (MENSINK,2016).

3.1.2 Ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs)

Também chamados de MUFAs (do inglês, *monosaturated fatty acids*), geralmente possuem entre 16 e 22 átomos de carbono. Esse tipo de ácido graxo apresenta-se em duas possíveis conformações diastereoisoméricas, *cis* e *trans*. A configuração *cis* é a mais comum, onde ambos os ligantes da insaturação estão no mesmo lado do plano da molécula, ou seja, orientados na mesma direção. A configuração *trans* consiste na diferente orientação espacial de ambos os ligantes da insaturação, sendo obtida através da isomerização de um monoeno de configuração *cis*. Os isômeros *trans* têm maior ponto de fusão em relação ao seu equivalente *cis* por apresentar um formato similar a um ácido graxo saturado (RUSTAN, 2005; WASSEL,2007). Na **Figura 5** mostra a estrutura molecular do ácido oleico, o mais encontrado na maioria dos óleos vegetais.

Figura 5: Representação da estrutura molecular dos estereoisômeros do ácido oleico.



Fonte: do autor

Naturalmente, os isômeros *trans* são praticamente inexistentes em óleos vegetais não-refinados. Os mamíferos em geral são incapazes de produzir isômeros *trans* por via enzimática, exceto aqueles da subordem artiodátilos chamada de ruminantes (Ruminantia), capazes de biohidrogenar lipídios por intermédio de bactérias. Portanto, a presença de ácidos graxos insaturados *trans* no organismo só

é possível mediante ingestão de fontes exógenas, como carnes e laticínios, que possuem 2-8% de ácidos graxos *trans* (MARTIN,2004).

O processo de isomerização é endotérmico, ou seja, a molécula de ácido graxo monoinsaturado absorve energia para modificar a posição dos ligantes da ligação dupla. Tendo isso em vista, processos industriais e culinários que elevam o óleo vegetal rico em ácidos graxos monoinsaturados à altas temperaturas como a fritura, hidrogenação catalítica e desodorização industrial, podem desencadear o processo de isomerização *cis-trans*, dessa forma, tornando-os potenciais fontes de isômeros *trans* quando ingeridos (WASSEL,2007).

Os efeitos dos ácidos graxos *trans* em nosso organismo têm sido objeto de diversos estudos ao longo dos anos, associando-os a doenças cardiovasculares e processos inflamatórios (AHMED et al., 2018; ALBUQUERQUE et al., 2018; HRÁDKOVÁ et al., 2013; MAZIDI et al., 2017). Devido a ação hipercolesterolêmica dos isômeros *trans*, as quantidades de colesterol total e lipoproteína de baixa densidade (LDL-c) são aumentadas, o que conseqüentemente diminui a concentração da lipoproteína de alta densidade (HDL-c), promovendo um desequilíbrio na razão LDL-c/HDL-c, sendo este o prognóstico mais comum para doenças coronárias. A recomendação diária de ácidos graxos *trans* é de no máximo 1% do somatório energético diário consumido (UAUY et al., 2009).

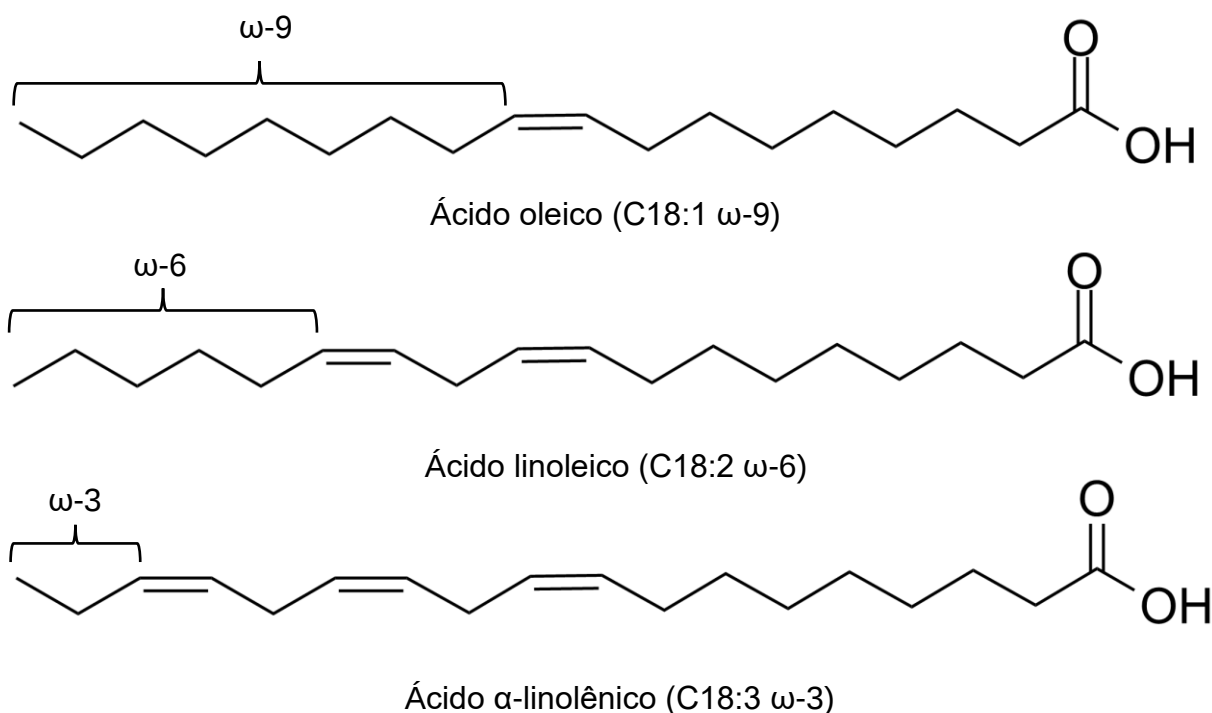
O ácido oleico (ácido octadec-9-enóico; 18:1n-9) e palmitoleico (ácido delta-9-*cis*-hexadecénico; 16:1n-7) são os ácidos graxos mais comuns do grupo de monoinsaturados. Com sua única insaturação localizada a uma distância de nove carbonos da terminação metílica, o ácido oleico é também conhecido pela nomenclatura ômega-9 (ω -9). O azeite de oliva é a maior fonte de ácido oleico, com concentrações que variam entre 55 e 83%, no entanto, também pode ser encontrado nos óleos de canola (8-60%) e girassol (14-39%) (AOCS, 2013). Estudos reportam que óleos ricos em MUFAs são ótimos substitutos para as gorduras saturadas no preparo de alimentos, mostrando ainda que uma dieta rica em azeite de oliva pode diminuir a concentração de colesterol no plasma sanguíneo e os níveis de triglicerídeos (LIAN et al., 2020).

O ácido palmitoleico é encontrado principalmente no óleo de macadâmia (*Macadamia integrifolia*). É geralmente minoritário nos óleos vegetais convencionais de fritura, presente em concentrações entre 0 e 3% (AOCS,2013).

3.1.3 Ácidos graxos poliinsaturados

O grupo composto pelos ácidos graxos com duas ou mais insaturações é denominado poliinsaturado (PUFA). Com origem vegetal, os ácidos linoleico (ácido 9-12-octadecadienoico; 18:2n-6) e linolênico (ou α -linolênico, ALA) (ácido *cis, cis, cis*-9,12,15-octadecatrienoico; 18:3n-3), são popularmente conhecidos como ômega-6 e ômega-3, respectivamente. Como mostra a **Figura 6**, a nomenclatura ômega é dada de acordo com a distância da última insaturação em relação ao grupo metila terminal, a numeração seguinte é respectiva a quantidade de carbonos entre esses dois grupos (RAUF; HASSAN, 2017).

Figura 6: Representação dos ácidos graxos insaturados ômega-3, ômega-6 e ômega-9

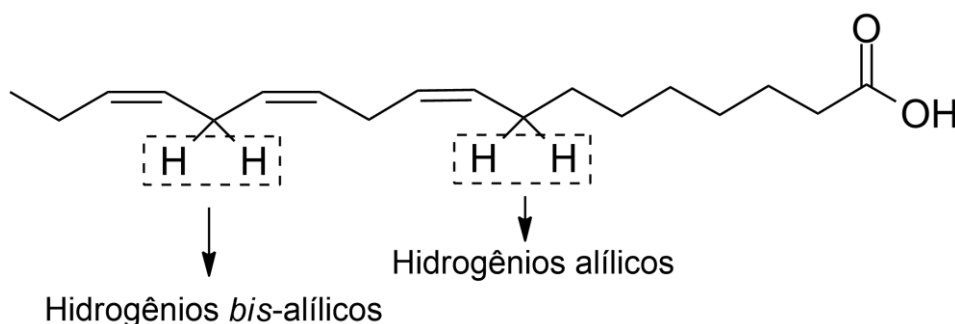


Fonte: do autor

Múltiplas insaturações na cadeia dos ácidos graxos garantem a presença de hidrogênios alílicos (imediatamente vizinho a um carbono sp^2) e bis-alílicos (imediatamente vizinho a dois carbonos sp^2) (**Figura 7**). Esses hidrogênios possuem energia de dissociação de ligação C-H (BDE) inferior a hidrogênios metilênicos (CH_2) de cadeias saturadas.

Hidrogênios metilênicos de cadeias saturadas apresentam BDE de aproximadamente 99 kcal mol^{-1} , enquanto hidrogênios alílicos e *bis*-alílicos possuem BDE de 85 e 65 kcal mol^{-1} , respectivamente. Portanto, óleos ricos em ácidos graxos poliinsaturados apresentam maior susceptibilidade a degradação oxidativa (GROSSHAGAUER; STEINSCHADEN; PIGNITTER, 2019; SCHAICH, 2020).

Figura 7. Localização dos hidrogênios alílicos e bis-alílicos na molécula de um ácido graxo poliinsaturado.



Fonte: do autor

Os ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 de cadeia longa conhecidos como EPA (ácido eicosapentaenoico) e DHA (ácido docosahexanoico) são estritamente de origem animal, encontrados principalmente em peixes que habitam águas frias e profundas, como o salmão e o bacalhau. As baixas temperaturas favorecem a biosintetização de ácidos graxos de cadeia longa e peixes dessa natureza podem conter de $100 \text{ a } 300 \text{ g kg}^{-1}$ de ácidos graxos poliinsaturados [56]. Estudos mostram que esses ácidos têm alta capacidade de prevenir doenças cardiovasculares (ARAB-TEHRANY et al., 2012; KRIS-ETHERTON; GRIEGER; ETHERTON, 2009; RAHMAN; HAMMAD; SHARMA, 2020). Por não serem produzidos naturalmente pelo corpo humano, sua ingestão é exclusivamente através de fontes externas, através da dieta ou por suplementação. No entanto, é de amplo entendimento que o ácido α -linolênico (ALA ω -3) é naturalmente convertido no corpo humano para EPA e DHA, o que

ressalta a importância da ingestão dietética de óleos vegetais ricos em PUFA's, especialmente do tipo ω -3 (BRENNA et al., 2009; LI et al., 2017).

O consumo de fontes ricas em ácidos poliinsaturados do tipo ômega-6 de forma isolada e em excesso não é recomendado por induzir quadros inflamatórios, constrição de vasos e agregação de plaquetas (DENNIS; NORRIS, 2015). Em contraste, uma dieta rica em alimentos com alto teor de ácidos graxos ômega-3 garante a diminuição do risco de câncer, doenças do coração, além de efeitos contra a diabetes, mal de Alzheimer, depressão, e manutenção da saúde infantil e pré-natal. Devido apresentarem efeitos opostos, o consumo de uma proporção adequada ômega-6/ômega-3 garante a homeostase do organismo, regulando a dilatação e constrição dos vasos sanguíneos, prevenindo ativamente complicações cardiovasculares e a obesidade (SHAHIDI; AMBIGAIPALAN, 2018).

3.2 ÓLEOS VEGETAIS MAIS USADOS EM FRITURAS

Os óleos de soja, girassol, palma, canola, oliva e milho são os mais comercializados e utilizados para fins de fritura. Dentre eles, o óleo de palma se destaca por ser preferencialmente usado em estabelecimentos comerciais e industriais, visto que apresenta possui cor e sabor característicos e elevada estabilidade frente a processos termo-oxidativos, uma vez que apresenta composição rica em ácido palmítico, um ácido graxo saturado. A **Tabela 1** apresenta a composição de ácidos graxos presente em cada um dos óleos vegetais citados de acordo com o órgão regulador AOCS (FIRESTONE, 2006).

Tabela 1: Concentração molar dos principais ácidos graxos que compõem óleos vegetais usados em frituras.

Concentração molar de ácidos graxos (%) (FIRESTONE, 2006)					
Óleo	Esteárico (C16:0)	Palmítico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	α -Linolênico (C18:3)
Soja	3,0 – 5,4	9,7 – 13,3	17,7 – 28,5	49,8 – 57,1	5,5 – 9,5
Palma	3,5 – 6,5	40,0 – 48,0	36,0 – 44,0	6,5 – 12,0	< 0,5
Girassol	2,5 – 7,0	5,0 – 8,0	13,0 – 40,0	48,0 – 74,0	< 0,3
Canola	1,1 – 2,5	3,3 – 6,0	52,0 – 67,0	16,0 – 25,0	6,0 – 14,0
Oliva	0,5 – 5,0	7,5 – 20	55,0 – 83,0	9,0 – 10,0	0,0 – 4,0
Milho	< 3,3	9,2 – 16,5	20,0 – 42,2	39,4 – 65,6	0,5 – 1,5

3.2.1 Óleo de soja (*Glycine max L.*)

O óleo de soja é extraído das sementes da soja (*Glycine max L.*). O cultivo de soja nasceu na China há 5000 anos atrás e até hoje é uma cultura extremamente dominante. A produção mundial de soja em 2018 é estimada em 340.86 milhões de toneladas, correspondendo a 60% do total de culturas destinadas a produção de óleos vegetais. O Brasil é listado como o segundo maior produtor de soja no mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, com uma produção anual de 7,44 milhões de toneladas em 2018. A produção de soja é bastante vantajosa pois é uma planta de excelente adaptabilidade a diferentes climas e solos, além de fixar nitrogênio com facilidade (STATISTA, 2019; AKSOYLU ÖZBEK; GÜNÇ ERGÖNÜL, 2020).

A extração do óleo de soja é majoritariamente feita com uso de solventes, principalmente o *n*-hexano. A extração por prensagem a frio, ou seja, com uso de prensas hidráulicas, apesar de ser uma alternativa mais ecológica, é pouquíssimo indicada para a extração de óleo de soja pois não permite a desativação das enzimas lipoxigenases presentes nas sementes, que além de prejudicarem a estabilidade oxidativa do óleo, também são tóxicas ao consumo humano (AKSOYLU ÖZBEK; GÜNÇ ERGÖNÜL, 2020).

Possui composição rica em ácidos graxos poliinsaturados ω -3 e ω -6, que trazem diversos benefícios a saúde, conforme descrito no item **3.1.3**. O óleo de soja apresenta 24,5% de ácido oleico, 53% de ácido linoleico e 7% de ácido linolênico (FIRESTONE, 2006). A quantidade de ácidos graxos saturados varia de 13 a 16,5%. Apesar da presença de compostos bioativos como o β -sitosterol e o γ -tocoferol, que agem como antioxidantes naturais, possui baixa estabilidade oxidativa devido ao baixo teor de ácidos graxos saturados e a presença do ácido α -linolênico (NAPOLITANO; YE; CRUZ-HERNANDEZ, 2018).

3.2.2 Óleo de palma (*Elaeis guineenses*)

O óleo de palma foi inicialmente usado para fins culinários no antigo Egito, há 5000 anos atrás. É extraído do mesocarpo do fruto de palma (*Elaeis guineenses*), possui uma coloração marrom avermelhada e consistência semissólida em temperatura ambiente. Entre 2017 e 2018 a produção global de óleo de palma foi de aproximadamente 69 milhões de toneladas. Países do sudeste asiático como Malásia e Indonésia são os maiores produtores de óleo de palma no mundo; apenas a Indonésia contribuiu com 38 milhões de toneladas em 2018 (STATISTA, 2019; LIM et al., 2018).

A composição de ácidos graxos é, de modo geral, 50% saturados e 50% monoinsaturados. O óleo de palma é rico em ácido palmítico (40-48%) e ácido oleico (36-44%); possuindo quantidades minoritárias de ácido linolênico, que variam de 0 a 0,5%. O óleo de palma possui entre 500 e 700 mg.kg⁻¹ de carotenoides, principalmente na forma α e β (FIRESTONE, 2006). Esse biocomponente contribui com a estabilidade oxidativa além de ser responsável pela coloração avermelhada do óleo. A presença de outros antioxidantes naturais como tocoferóis e tocotrienóis também é reportada em concentrações que variam de 600 a 1000 mg.kg⁻¹ (MBA; DUMONT; NGADI, 2017).

O equilíbrio entre ácidos graxos saturados e monoinsaturados, a ausência de ácido linolênico e a presença de antioxidantes naturais conferem alta estabilidade oxidativa e a polimerização lipídica (MBA; DUMONT; NGADI, 2017). A soma desses fatores faz o óleo de palma um óleo de fritura popular, principalmente para uso industrial e em estabelecimentos comerciais devido a possibilidade de ser reutilizado

de 3 a 5 vezes antes do seu descarte, sem grandes prejuízos em sua composição e no aspecto do alimento frito. No entanto, não é considerado um óleo vegetal saudável (CHEW et al., 2021).

3.2.3 Óleo de girassol (*Helianthus annuus*)

O girassol (*Helianthus annuus*) foi descoberto pelos povos indígenas das américas em 3000 A.C., que usavam suas sementes como alimento. O óleo de girassol é bastante popular em todos os continentes do mundo, sendo extraído via prensagem mecânica. Além de óleo de fritura, é usado também como componente de produtos cosméticos (ROMANIĆ, 2020).

O óleo de girassol, é conhecido pelo alto teor de ácido linoleico (64-75%). A concentração de ácidos graxos saturados, principalmente palmítico e esteárico, não ultrapassa 15%. A quantidade de ácido linolênico é bastante baixa, geralmente menor que 0,3% (FIRESTONE, 2006). Por apresentar uma alta quantidade de ácidos graxos poliinsaturados e baixa quantidade de ácidos graxos saturados, o óleo de girassol é considerado saudável. É comum sua aplicação como matéria prima em margarinas através do método de hidrogenação catalítica (FRANCO, 2018; PALLA et al., 2017).

Os tocoferóis (vitamina E) contidos no óleo de girassol (403-935 mg.kg⁻¹) contribuem para sua estabilidade oxidativa, pois são antioxidantes naturais. No entanto, devido ao baixo teor de ácidos graxos saturados, e ao alto teor de ácidos graxos poliinsaturados, é considerado um óleo de baixa estabilidade oxidativa (MEZZA et al., 2018; ZAUNSCHIRM et al., 2018).

3.2.4 Óleo de canola (*Brassica napus*)

O óleo de canola é extraído das sementes de colza, uma planta originária da Índia. Por conter altos índices de compostos tóxicos como o ácido erúico e enxofre, em 1970 uma série de melhoramentos genéticos foram desenvolvidos para a colza com o fim de diminuir a concentração desses compostos e tornar o seu óleo comestível (DURAKLI VELIOGLU et al., 2017). União Européia, China, Canadá e Índia são os maiores produtores de óleo de canola no mundo. A produção global anual em 2020 foi de 27 milhões de toneladas (STATISTA, 2019).

A composição de ácidos graxos do óleo de canola possui baixo teor de ácidos graxos saturados e é rica em ácidos graxos mono e poliinsaturados. É rico em ácido oleico (52,0-67,0%) e possui ácido linolênico comparável ao de óleo de soja (6,0-14,0%) (FIRESTONE, 2006).

Devido ao baixo teor de ácidos graxos saturados e a alta quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, o óleo de canola é considerável um óleo vegetal bastante saudável, com atividade hipocolesterolêmica; porém, com baixa estabilidade oxidativa (DUARTE et al., 2018; LIN et al., 2013). A concentração de tocoferóis varia de 700 a 1500 mg.kg⁻¹ principalmente do tipo α e γ (ESKIN et al., 2020).

3.2.5 Azeite de oliva (*Olea europaea*)

O azeite de oliva foi introduzido como óleo comestível há 5000 anos atrás pelos povos da região do mediterrâneo, nos primórdios da civilização. Os países da União Européia, principalmente Itália, Espanha, Grécia, Portugal e França, são os maiores produtores e consumidores globais de azeite de oliva, concentrando 70% da produção global (BOSKOU, 2000; FIRESTONE, 2006).

A obtenção do azeite de oliva é via prensagem mecânica e é comercializado de acordo com as seguintes classificações conforme seu grau de acidez: Azeite Virgem Extra Especial, com acidez menor que 0,7 %; Azeite Extra Virgem com acidez menor que 1%; Azeite Virgem, com acidez menor que 2% e Azeite de Oliva, composto de azeite refinado enriquecido com azeite virgem (BOSKOU, 2000).

Os consumidores buscam o azeite de oliva por conta de seu aroma e sabor agradáveis, no entanto, não são os seus únicos atributos. Sua composição é conhecida por trazer diversos benefícios à saúde (GUASCH-FERRÉ et al., 2020). O alto teor de ácido oleico e a baixa concentração molar de ácidos graxos poliinsaturados em sua composição confere ao azeite de oliva alta estabilidade oxidativa, sendo este mais estável que grande parte dos óleos vegetais comestíveis (ALMOSELHY, 2021).

3.2.6 Óleo de milho (*Zea mays*)

Diferente dos óleos tradicionais, como soja e girassol, que são extraídos de sementes com alto teor de óleo (30-40%), o milho possui apenas cerca de 3 a 5% de óleo em suas sementes (grãos). Cerca de 70% da semente de milho é composta de amido, o que faz com que o processo de extração do óleo seja bastante difícil e custoso. Diante disso, a extração do óleo de milho só é possível através de um processo chamado de moagem úmida, em que o grão úmido é moído sob condicionamento (aquecimento) em seguida submetido a expulsão mecânica e extração com n-hexano (BARRERA-ARELLANO; BADAN-RIBEIRO; SERNA-SALDIVAR, 2018). A produção de óleo de milho corresponde a 2% da produção global de óleos vegetais com cerca de 3,5 milhões de toneladas produzidas em 2016. Os três maiores produtores são Estados Unidos, União Européia e China (STATISTA, 2019).

O óleo de milho possui uma composição de ácidos graxos rica em monoinsaturados e poliinsaturados, fazendo dele um óleo vegetal bastante saudável, com atividade hipocolesterolêmica. Os ácidos graxos majoritários são o oleico e linoleico, com concentrações médias de 24% e 58%, respectivamente (AOCS, 1997). Comparado a outros óleos de fritura comerciais ricos em ácidos graxos poliinsaturados, possui boa estabilidade oxidativa, sendo em média 50% menos susceptível a oxidação do que o óleo de girassol, de acordo com o teste Rancimat (ALMOSELHY, 2021).

3.3 FRITURA COM ÓLEOS VEGETAIS

A fritura é um dos métodos culinários mais antigos e mais usados mundialmente em residências e estabelecimentos comerciais. A popularidade desse método se dá pela facilidade, praticidade e baixo custo no preparo de alimentos com textura, cor e sabor agradáveis, aspectos organolépticos atrativos para o consumidor final (OKE et al., 2018).

O processo de fritura é fundamentalmente a transferência de massa e calor a partir da imersão parcial ou completa de um alimento em gordura ou óleo vegetal aquecido. A temperatura de fritura que varia de 160 °C a 180 °C. O óleo aquecido leva a vaporização da água na superfície do alimento formando uma crosta, responsável pelo aspecto crocante da fritura. O aquecimento provoca o cozimento do interior do alimento, desnaturação das proteínas e gelatinização do amido. O óleo pode também preencher o espaço deixado pela água, adentrando pelos microporos e rachaduras do alimento, de forma que durante o consumo há ingestão do alimento e do óleo (ZHANG; ZHANG; ADHIKARI, 2020).

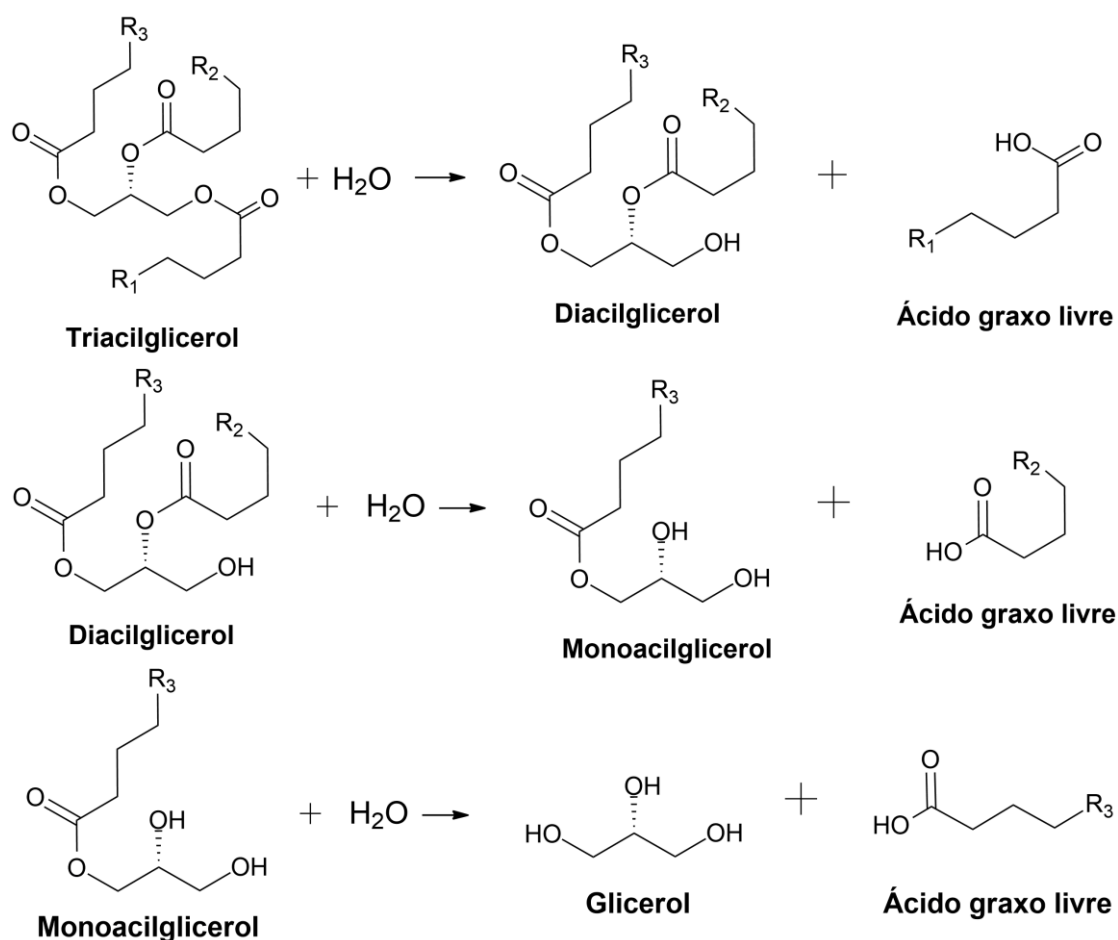
Existem duas principais classificações para a fritura: contínua e intermitente. A fritura contínua é usualmente empregada na produção em larga-escala de *chips* de batata e tortilha. Na linha de produção, uma longa fritadeira é alimentada com o produto cru e ao final ele é retirado frito, a reposição do óleo de fritura absorvido pelo alimento é feita de maneira automática. A fritura intermitente é a forma mais popular em restaurantes, bares e residências. Nessa modalidade, o alimento é adicionado paulatinamente e o óleo é totalmente removido ao fim do processo. Geralmente o óleo é trocado quando uma grande quantidade é perdida; em restaurantes essa troca é diária (SEPPANEN; SAARI CSALLANY, 2006).

3.4 REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO QUE OCORREM NOS ÓLEOS VEGETAIS DURANTE A FRITURA

3.4.1 Hidrólise

O alimento submetido a fritura contém quantidades significativas de água em sua superfície e interior. A água, como nucleófilo fraco, quebra as ligações oxigênio-oxigênio dos ésteres de ácidos graxos para formar ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, através da reação de hidrólise. Diante disso, a quantidade de ácidos graxos livres é um parâmetro de qualidade do óleo, medindo a progressão da reação de hidrólise. Óleos insaturados de cadeia curta são mais susceptíveis a reações de hidrólise por serem mais facilmente solúveis em água (CHANG et al., 2020). As etapas da reação de hidrólise estão apresentadas na **Figura 8**.

Figura 8: Etapas da reação de hidrólise na molécula.



R₁, R₂ e R₃ = Cadeia hidrocarbônica longa (4-28 Carbonos);

Fonte: autor

3.4.2 Oxidação lipídica

Tendo em vista que durante a fritura a superfície do óleo está em contato direto com o oxigênio atmosférico, reações de oxidação são bastante favorecidas. A autooxidação é o mecanismo mais comum, envolvendo a formação de radicais de ácidos graxos que reagem com o oxigênio e/ou com outros radicais formados, gerando produtos de oxidação. A cinética dessa reação está altamente relacionada com a composição do óleo vegetal (CHANG et al., 2020; GHOSH et al., 2019).

Óleos vegetais ricos em PUFA, são os mais susceptíveis a oxidação lipídica por conta da presença de hidrogênios alílicos e/ou bis-alílicos em sua cadeia carbônica. Em contrapartida, óleos vegetais ricos em ácidos graxos saturados, como o óleo de palma, possuem maior estabilidade oxidativa. Apesar da alta susceptibilidade oxidativa dos óleos vegetais ricos em PUFA, alguns deles possuem compostos bioativos naturais com atividade antioxidante em sua composição, como o tocoferol, que retarda processos oxidativos e melhora o tempo de prateleira (DUTHIE et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2019).

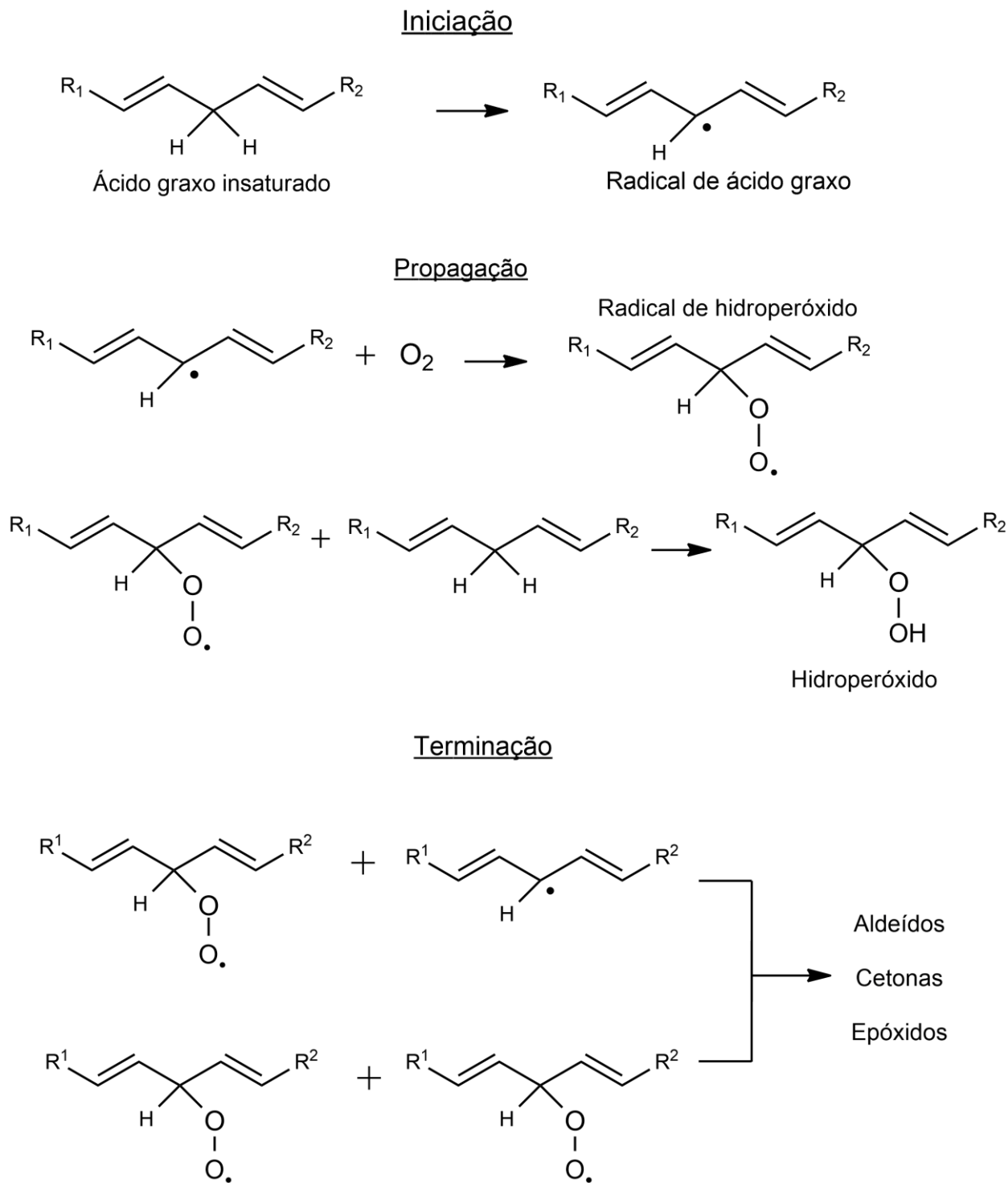
A oxidação lipídica consiste em uma reação radicalar em cadeia, que progride ao longo de três etapas: iniciação, propagação e terminação, como mostra a **Figura 9**.

A etapa de iniciação compreende a fase de formação de radicais livres, seja do próprio ácido graxo ou de hidroperóxidos, pela saída de um átomo de hidrogênio na forma de radical. Essa etapa é a mais lenta do processo, e é catalisada por temperatura, metais e luz. A propagação consiste na reação dos radicais de ácidos graxos com o oxigênio atmosférico, formando hidroperóxido, produto não-volátil primário da oxidação lipídica. A fase de terminação compreende as consecutivas reações entre os radicais formados formando produtos voláteis, os aldeídos, epóxidos, entre outros.

Os produtos de oxidação dependem da composição do óleo e do ácido graxo que é degradado. Nos ricos em PUFA, como soja, girassol e milho, há uma preferência pela degradação do ácido linoleico e α -linolênico, o que tende a formar aldeídos insaturados na configuração *trans*. Os produtos de oxidação lipídica mais comuns em óleos ricos em ácidos graxos poliinsaturados estão apresentados na **Figura 10**.

Em estágios muito avançados da oxidação lipídica, predominam reações de polimerização (NOGUEIRA et al., 2019).

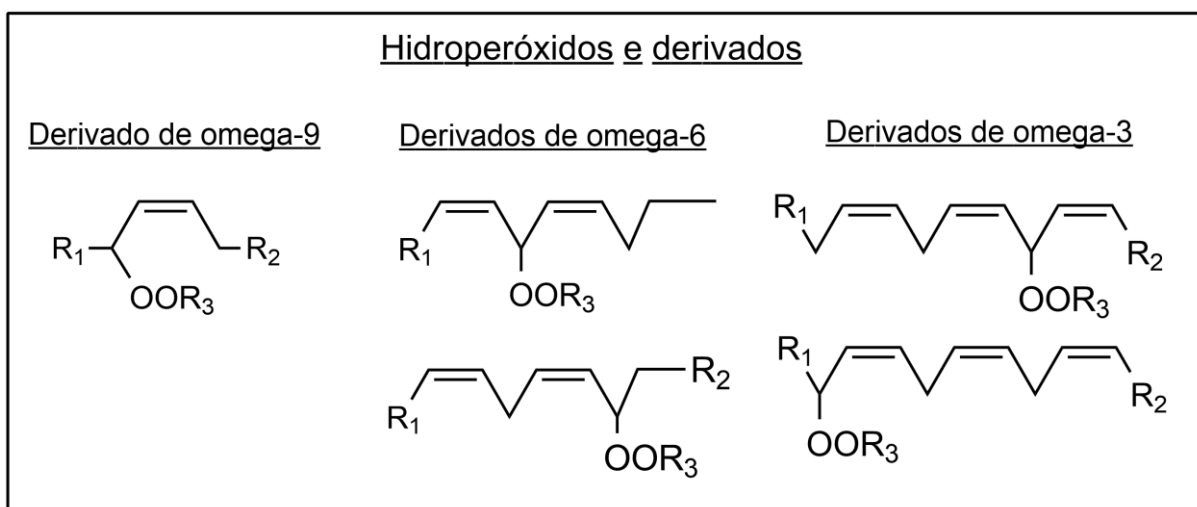
Figura 9. Etapas da reação de autooxidação lipídica.



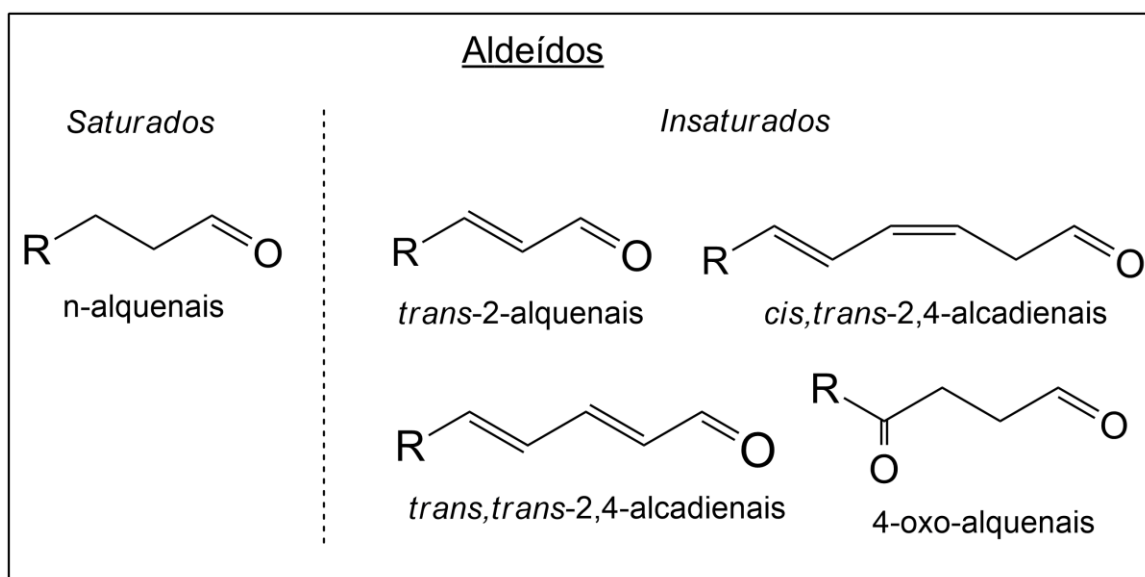
Fonte: autor

Ácido graxo = ácido α -linolênico; $\text{R}^1 = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{COOH}$; $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

Figura 10: Produtos de oxidação lipídica mais comuns em óleos vegetais.



R₁ e R₂ = Extremidades de éster graxo.



R = Extremidade de éster graxo.

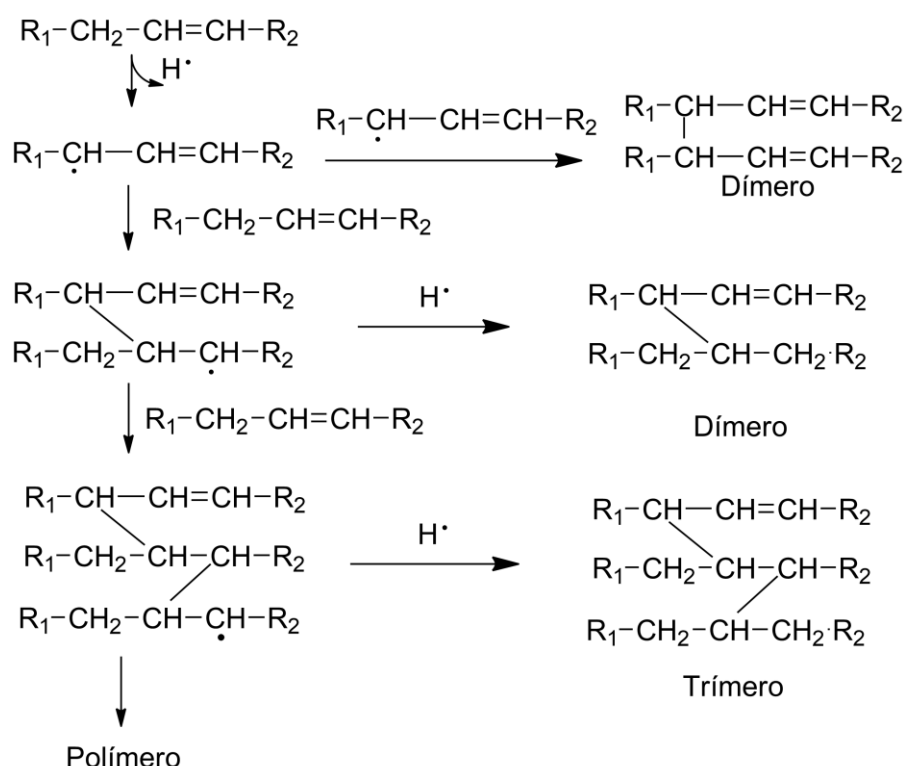
Fonte: (GUILLÉN; URIARTE, 2012b; ALONSO-SALCES et al., 2021)

3.4.3 Polimerização

Em estágios muito avançados de aquecimento, a reação de polimerização se torna mais predominante, gerando polímeros e dímeros que aumentam a viscosidade do óleo. A reação de polimerização, assim como a autoxidação, é radicalar e mais favorecida em óleos vegetais ricos em PUFA's (BEN HAMMOUDA et al., 2019; TURAN; KESKIN; SOLAK, 2021).

Polímeros e dímeros são longas moléculas orgânicas com massas molares entre 692 a 1600 g.mol⁻¹. Podem ser cíclicos ou acíclicos, dependendo da composição de ácidos graxos do óleo vegetal. Radicais alílicos são formados preferencialmente em carbonos metilênicos na posição α a ligações duplas. Dímeros são formados através de reações dos radicais alílicos por ligações C-C. A **Figura 11** apresenta as etapas de formação de polímeros acíclicos a partir do ácido oleico durante aquecimento.

Figura 11: Etapas da reação de polimerização acíclica do ácido oleico.



R₁ = Extremidade de éster graxo; R₂ = Extremidade terminal de éster graxo.

Fonte: do autor.

A formação de polímeros e dímeros depende do tipo de óleo, temperatura de fritura e número de frituras pelo qual o óleo passou. À medida que o número de frituras e a temperatura aumenta, mais polímeros e dímeros são formados. Óleos ricos em ácido linoleico apresentam maior facilidade de serem polimerizados comparados a aqueles ricos em ácido oleico (KHOR et al., 2019).

3.5 MÉTODOS OFICIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

3.5.1 Índice de saponificação (I.S.)

O índice de saponificação determina o peso molecular médio dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal ou gordura. É calculado a partir do peso de KOH necessário para saponificar um grama de óleo. O I.S. e o peso molecular médio das cadeias acila de triglicerídeos são inversamente proporcionais (AOCS, 2012). A partir desse parâmetro é possível determinar o grau de deterioração dos ácidos graxos presentes no óleo, no entanto, esse parâmetro não é totalmente seletivo, uma vez que ácidos graxos livres podem competir com as moléculas de triacilgliceróis na reação de saponificação, levando a resultados que não representam o valor real por completo.

3.5.2 Índice de iodo pelo método de Wijs (I.I.)

O índice de iodo é um método titulométrico que determina o grau de insaturação do óleo vegetal através da fixação de átomos de iodo nas cadeias acila de triacilgliceróis. O resultado é expresso em peso de iodo adicionado por 100 gramas de amostra ($\text{g}_{\text{iodo absorvido}} / \text{g}_{\text{amostra}}$) (AOCS, 2012).

O método de Wijs apresenta algumas limitações, visto que não reage seletivamente apenas com as insaturações presentes nos triacilgliceróis do óleo, podendo inclusive reagir com ácidos graxos livres. Além disso, somente é aplicável em óleos que não contenham ligações duplas conjugadas pois caso contrário a adição do iodo é incompleta e não quantitativa (GUILLÉN; URIARTE, 2009).

3.5.3 Perfil de ácidos graxos via cromatografia gasosa (CG)

A determinação da composição de ácidos graxos identifica possíveis adulterações e avalia o perfil nutricional de óleos vegetais e gorduras. O método consiste em submeter os ésteres metílicos de ácidos graxos, previamente preparados, à cromatografia gasosa que os identifica e quantifica. O método determina ésteres metílicos de ácidos graxos de 4 a 24 átomos de carbono (AOCS, 2011).

O diferencial do método é a possibilidade de quantificação específica de cada ácido graxo presente no óleo considerando os mais diferentes tamanhos de cadeia e números de insaturações. No entanto, a necessidade de transformar a amostra original de triacilgliceróis em ésteres metílicos via reação de transesterificação gera resultados que não reproduzem a complexidade da composição de um óleo vegetal, visto que não se analisa a amostra original considerando compostos minoritários como antioxidantes naturais, peróxidos, entre outros. Diante disso, o método leva a resultados que podem ser diferentes do real.

Os valores de referência, encontrados na **Tabela 1** *pág. 28*, para a composição de óleos vegetais são obtidos pelo método de cromatografia gasosa. Por ser um método que não analisa os triacilgliceróis de forma direta, algumas inconsistências podem ser encontradas ao comparar o CG com métodos espectrométricos que analisam o óleo de forma direta.

Pinto e colaboradores (2021) caracterizaram o óleo de palma brasileiro via ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) em CDCl_3 em equipamento de 400 MHz com padrão interno TMS e obtiveram um espectro com um tripleto de intensidade média na região entre 0,96 e 0,98 ppm, sinal característico do grupo metila (CH_3) do ácido α -linolênico (ω -3). Esse resultado obtido se contradiz com o padrão de referência para o óleo de palma, que possui concentrações molares de ácidos graxos ω -3 praticamente inexistentes. Isso mostra que métodos que analisam diretamente o óleo fornecem resultados mais próximos da realidade.

3.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS VEGETAIS VIA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ^1H)

Os métodos padrões para determinação dos parâmetros de qualidade de óleos vegetais apesar de serem bem consolidados podem levar a inconsistências nos resultados. Por se tratarem de análises que usam princípios da titulometria (exceto o perfil de ácidos graxos via CG), carregam consigo erros experimentais e necessitam do uso de solventes tóxicos que serão descartados, gerando impacto ambiental. A caracterização de ácidos graxos via cromatografia gasosa, apesar de fornecer resultados de forma detalhada, trata-se de um procedimento laborioso que envolve uma etapa adicional de preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (DI PIETRO; MANNU; MELE, 2020; DOBARGANES; VELASCO, 2002; HAFFER et al., 2020).

Portanto, tem-se buscado alternativas mais eficazes e verdes para a determinação desses parâmetros. Métodos espectrofotométricos, principalmente o de RMN ^1H , têm se mostrado bastante eficazes na determinação de parâmetros de qualidade e composição de óleos vegetais. Propriedades do átomo de hidrogênio como: número de spin $I = 1/2$, alta taxa giromagnética e abundância natural de 99% tornam o RMN ^1H uma técnica altamente sensível capaz de identificar e quantificar até mesmo compostos minoritários em amostras compostas como o óleo vegetal em curtos períodos de tempo. Além disso, essa técnica possibilita observar os mecanismos termo oxidativos dos óleos (ALEXANDRI et al., 2017).

O uso do RMN ^1H como ferramenta na análise de óleos vegetais necessita do uso de equações matemáticas para a determinação dos parâmetros de qualidade aplicadas às áreas de integração dos sinais de ressonância. No início dos anos 2000, vários estudos foram publicados acerca do uso do RMN ^1H como ferramenta de análise de óleos vegetais. Guillén e colaboradores (2009) apresentaram um estudo o qual determina a evolução da degradação oxidativa listando os principais produtos de oxidação do óleo de girassol, utilizando como ferramenta, equações matemáticas aplicadas às áreas de sinais de RMN ^1H . Foi feito um monitoramento detalhado do progresso da formação dos principais produtos de oxidação e também da alteração

na composição do óleo ao decorrer do aquecimento (GUILLÉN; URIARTE, 2009). Guillén e seus colaboradores se debruçaram bastante sobre o tema, resultando em diversos outros trabalhos utilizando esta técnica para a análise de óleos e gorduras desde início dos anos 2000 (GUILLÉN; URIARTE, 2012b; SOPELANA et al., 2013; SOPELANA; IBARGOITIA; GUILLÉN, 2016).

Outros autores buscaram desenvolver métodos distintos, buscando tornar o procedimento ainda mais ágil e de fácil entendimento. BARISON e colaboradores (2010) desenvolveram um procedimento simplificado para a determinação da composição de óleos comerciais de soja, canola, girassol, milho e oliva via RMN ^1H . Conforme Barison, “um método baseado partindo do princípio que todas as cadeias de ácidos graxos são esterificadas num mosto comum, o glicerol. A quantificação é feita diretamente a partir do espectro de RMN ^1H através da relação entre as áreas características de cada ácido graxo e o sinal do glicerol, sem o uso de equações matemáticas” (BARISON et al., 2010). O estudo forneceu valores de concentrações molares de ácidos graxos muito similares ao encontrado na literatura e em padrões de referências oficiais.

Recentemente, alguns estudos têm sido publicados acerca do tema, aplicando o RMN ^1H para determinação de outros parâmetros, como o de ácidos graxos livres (produtos da hidrólise), e também utilizando o método aliado a ferramentas estatísticas (DI PIETRO; MANNU; MELE, 2020; PINTO et al., 2021).

Além de ser um método eficaz na análise química de óleos vegetais, é digno de destaque que o RMN ^1H também é vastamente empregado como ferramenta capaz de identificar adulteração. A adulteração é uma prática comum em óleos vegetais comestíveis empregados pelas marcas para baratear o produto e aumentar suas margens de lucro. Através da análise dos espectros de RMN é possível identificar sinais estranhos à composição padrão do óleo analisado e identificar misturas com outros óleos (CAI et al., 2019a).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais descritos no presente trabalho foram realizados no Núcleo de Pesquisa e Extensão NPE-LACOM. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) foram obtidos no Laboratório Multiusuários de Caracterização e Análises (LMCA) que faz parte do Instituto de Pesquisa em Fármacos e Medicamentos (IPEFARM) na UFPB.

4.1 AQUISIÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Aquisição dos óleos vegetais

Os óleos de soja, canola, girassol e milho da marca Liza®, o óleo de palma da marca Cepera® e o azeite de oliva tipo único (indicado para fritura) da marca Gomes da Costa® foram todos adquiridos no comércio local da cidade de João Pessoa – PB. De acordo com os fabricantes, os óleos eram isentos de aditivos como antioxidantes, saborizantes e estabilizantes. Após a aquisição, os óleos foram armazenados em temperatura ambiente (25 °C) ao abrigo da luz até serem submetidos aos procedimentos experimentais.

4.1.2 Aquisição dos reagentes

O clorofórmio deuterado (CDCl_3), utilizado nas análises de RMN ^1H , foi obtido através da Sigma Aldrich com 0,03 %Vol. de padrão interno TMS e grau de deuteração de 99,8%.

4.3 AQUISIÇÃO DOS ESPECTROS DE RMN ^1H

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos antes e após os tratamentos térmicos. As amostras dos óleos foram dissolvidas no clorofórmio deuterado contendo TMS como padrão interno, na concentração de 50 mg.mL $^{-1}$, e colocadas em tubos de 5 mm de diâmetro. Os espectros de RMN ^1H foram obtidos no espectrômetro da marca Bruker, modelo Ascend™ 400, numa frequência de 400 MHz (Berlim, Germany). Os resultados foram expressos em porcentagem molar, calculados a partir das integrais

dos sinais de hidrogênios dos triacilglicerídeos presentes nos óleos. O software Mnova 6.0 foi utilizado para visualizar e analisar os espectros de RMN ^1H .

4.4 AQUECIMENTO INTERMITENTE DOS ÓLEOS

Os procedimentos de aquecimento dos óleos à temperatura de fritura (180 °C) foram feitos utilizando amostras de 20 g de cada óleos, colocadas em um Becker de 200 ml, aquecidos a temperatura de fritura de 180 °C em chapa de aquecimento com termômetro imerso. Foram coletas amostras em 12 e 24 horas de aquecimento. Essas amostras, uma vez obtidas, foram enviadas para análise de RMN ^1H .

4.5 EQUAÇÕES MATEMÁTICAS UTILIZADAS

4.5.1 Determinação da composição de ácidos graxos

Para calcular a composição de ácidos graxos nos óleos vegetais, foram aplicadas equações matemáticas que utilizam as integrais dos sinais de RMN ^1H característicos de todo óleo, chamados de sinais de impressão digital (Guillén e Uriarte (2009). Através desses sinais é possível obter informações acerca da concentração molar dos ácidos graxos saturados, oleico, linoleico e α -linolênico nas cadeias acila dos triglicerídeos. A **Tabela 3** em conjunto com a **Figura 12**, especificam quais os sinais utilizados, com seus respectivos deslocamentos químicos, localização e breve descrição do grupo funcional pertencente. A **Tabela 2** a seguir reúne as equações usadas para quantificar os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais estudados.

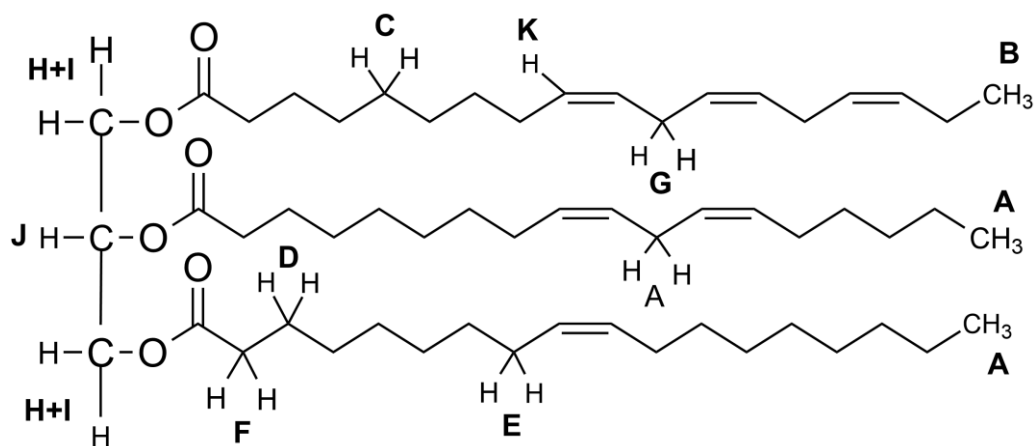
Tabela 2. Equações usadas para a determinação do perfil de ácidos graxos dos óleos.

Ácido graxo (%)	Equação
Linoleico	Linoleico (%) = $100\left(\frac{F}{E}\right)$ (1)
Oleico	Oleico (%) = $100\left[\left(\frac{D}{2E}\right) - \left(\frac{F}{E}\right)\right]$ (2)
Linolênico	Linolênico (%) = $\left[100\frac{B}{(A+B)}\right]$ (3)
Saturados	Saturados(%) = $100\left[1 - \left(\frac{D}{3G}\right)\right]$ (4)

A, B, D, E, F E G = Integral dos sinais de impressão digital dos óleos (descritos na **Tabela 3**, **pág. 46**).

Fonte: (GUILLÉN, et al., 2009)

Figura 12: Localização dos sinais de impressão digital no espectro de RMN ^1H de óleos vegetais.



Fonte: Do autor

Tabela 3: Sinais de impressão digital de óleos vegetais.

Sinal	Deslocamento Químico (ppm)	Grupo funcional
A	0,83 – 0,93	Hidrogênios metílicos (CH_3) dos ácidos oleico, linoleico e saturados.
B	0,93 – 1,03	Hidrogênios metílicos (CH_3) do ácido α -linolênico.
C	1,22 – 1,42	Hidrogênios metilênicos de AG (CH_2)
D	1,52 – 1,70	Hidrogênios β -carboxílicos de AG
E	1,94 – 2,14	Hidrogênios alílicos de AG (α -olefínicos)
F	2,23 – 2,36	Hidrogênios metilênicos do glicerol (CH_2)
G	2,70 – 2,84	Hidrogênios bis-alílicos (entre olefinas)
H + I	4,10 – 4,32	Hidrogênios metilênicos do glicerol (CH_2)
J	5,20 – 5,26	Hidrogênios terciários do glicerol (CH)

K	5,26 – 5,40	Hidrogênios olefínicos (duplas)
---	-------------	---------------------------------

AG = Ácido graxo **Fonte:** (CAI et al., 2019b)

4.5.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos

A determinação dos parâmetros físicoquímicos: índice de iodo, índice de peróxido e índice de saponificação; assim como o cálculo de peso molecular médio dos triglicerídeos presentes nos óleos foi realizada através das áreas dos sinais de impressão digital RMN ^1H de cada óleo. Para isso, algumas variáveis foram previamente calculadas como: área de um próton (AP), total de hidrogênios olefínicos (V) e total de hidrogênios (T). As equações utilizadas estão mostradas nas **Tabelas 4 e 5** nas **Equações 5 a 7**.

Tabela 4. Equações para a determinação das variáveis de cálculo dos parâmetros físico-químicos.

Variáveis	Equação
Área de um próton (AP)	$AP = \frac{I+H}{4}$ (5)
Total de hidrogênios olefínicos (V)	$V = K + J - \frac{AP}{AP}$ (6)
Total de hidrogênios (T)	$T = \frac{A+B+C+D+E+F+G+H+I+J+K}{AP}$ (7)

A-K = *Integrais dos sinais de impressão digital de óleos vegetais.* **Fonte:** (GUÍLLEN, 2003)

Uma vez calculadas as variáveis AP, V e T, o cálculo dos parâmetros físicoquímicos Peso molecular, Índice de iodo e Índice de saponificação foram calculados de acordo com as **Equações 8 a 10**, apresentadas na **Tabela 5**;

Tabela 5. Equações para o cálculo dos parâmetros físicoquímicos.

Variáveis	Equação
Peso molecular (P.M.)	$PM = 119,7 + 7,036T + 5,983V$ (8)
Índice de iodo (I.I)	$I.I = (126,91 \times 100V)/PM$ (9)
Índice de saponificação (I.S)	$I.S = [PM \times (-0,2358)] + 398,42$ (10)

Fonte: (REDA, 2006)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A grande vantagem do uso do RMN ^1H na análise de óleos vegetais é a praticidade, uma vez que os métodos tradicionais são, em grande parte, titulométricos e, portanto, muito laboriosos. Com a aquisição de um simples espectro, é possível determinar a composição, parâmetros físicoquímicos e ainda acompanhar a formação de produtos de oxidação de forma direta. Além disso, ao contrário dos métodos tradicionais, o RMN ^1H utiliza uma baixa quantidade de solventes (0,6 mL por amostra), o que diminui o descarte de substâncias tóxicas no meio ambiente.

5.1 ESPECTROS DE RMN ^1H DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os espectros de RMN ^1H dos óleos vegetais estudados apresentaram 10 sinais (A-K), como ser observado nas figuras (13 – 18), espectros de RMN ^1H dos óleos deste estudo, os quais são considerados de impressão digital, uma vez que aparecem em todos dos óleos vegetais. A intensidade de cada sinal depende da proporção de cada hidrogênio na amostra, das mais diferentes espécies e ambientes químicos que compõem as cadeias acila dos óleos. A **Tabela 6** reúne as integrais dos sinais dos óleos sem aquecimento, após 12 horas e 24 horas de aquecimento.

O sinal **A** corresponde ao tripleto gerado pelos hidrogênios metílicos (CH_3) terminais dos ácidos graxos saturados, oleico (ω -9) e linoleico (ω -6), com deslocamento químico entre 0,83-0,93 ppm; todos os óleos obtiveram sinais **A** na mesma região, com feição semelhante e poucas diferenças de intensidade. O sinal **B** corresponde ao tripleto gerado por hidrogênios metílicos terminais exclusivamente do ácido linolênico (ω -3), localizados entre 0,93-1,03 ppm. De acordo com a **Tabela 6**, apenas os óleos de soja, canola e palma forneceram sinais **B** com intensidade relevante. Para efeitos comparativos, ao traçar uma proporção entre o sinal **B** e o sinal **A** nesses óleos, temos que no de soja o sinal **B** apresenta intensidade de 10,5% de **A**, enquanto canola e palma apresentaram uma proporção de 9,1 e 4,0%.

O sinal **B** com intensidade média no espectro do óleo de palma não era esperado, pois de acordo com dados da literatura, o óleo de palma contém baixa concentração molar de ácido α -linolênico ($>0,5\%$) (AOCS, 1997), muitas vezes não chegando a ser detectado. No trabalho desenvolvido por Pinto et al., (2021), cujo

espectro de RMN ^1H do óleo de palma está ilustrando a parte superior da figura 14, o sinal **B** não é observado, contudo como os óleos vegetais são misturas de vários tipos de ácidos graxos, é possível a variação de composição de um mesmo tipo de óleo, extraído de formas variadas, em colheitas diferentes, não podendo se afirmar que houveram indícios de adulteração.

Tabela 6: Integrais dos sinais obtidos nos espectros de RMN ^1H dos óleos vegetais estudados nos tempos 0, 12 e 24 horas.

Óleos	A	B	C	D	E	F	G	H+I	J	K
Soja 0 h	8,42	0,88	49,98	6,42	9,76	6,14	3,82	4,89	1,27	8,42
Soja 12 h	8,95	0,72	51,6	7,47	8,31	6,79	2,61	5,57	1,39	6,54
Soja 24 h	8,84	0,27	54,05	8,24	7,49	7,31	1,51	5,43	1,34	4,87
Palma 0 h	8,20	0,33	58,4	6,06	8,54	6,01	1,43	2,05	2,06	6,86
Palma 12 h	8,53	0,29	59,45	6,75	7,26	6,41	1,16	4,49	1,02	4,42
Palma 24 h	8,91	0,16	60,15	7,21	6,62	6,75	0,67	4,88	1,05	3,60
Girassol 0h	8,9	0	49,19	7,17	10,37	5,95	3,21	4,79	1,33	8,54
Girassol 12 h	9,45	0	52,42	7,88	8,56	6,94	2,02	5,28	1,39	6,06
Girassol 24 h	9,56	0	54,2	8,46	7,49	7,32	1,19	5,46	1,32	4,71
Canola 0 h	8,2	0,75	54,89	5,68	10,57	5,79	2,00	3,88	0,92	7,27
Canola 12 h	7,47	0,32	55,31	6,72	10,57	6,21	1,83	4,1	1,01	6,44
Canola 24 h	7,5	0,26	56,25	7,05	10,0	6,37	1,39	4,15	1,04	5,74
Oliva 0 h	8,40	0	59,97	5,99	9,5	5,74	0,47	3,6	0,84	5,68
Oliva 12 h	8,68	0	60,8	6,32	8,65	6,09	0,47	4,09	1,07	4,28
Oliva 24 h	8,77	0	60,92	6,8	7,83	6,4	0,21	4,19	1,1	3,75
Milho 0 h	8,69	0,15	53,54	6,06	9,99	6,02	2,84	4,05	0,99	7,68
Milho 12 h	8,72	0,06	54,14	6,17	9,81	6,01	2,63	4,00	1,25	7,22
Milho 24 h	8,93	0,03	54,65	5,97	9,65	5,94	2,51	3,99	1,09	7,14

O resultado obtido para o óleo de palma evidencia a eficácia da técnica para determinar a porcentagem real de ácidos graxos em óleos vegetal sem as consideráveis perdas geradas pelo método oficial de CG. Apesar dos valores de referências para concentração molar de ácidos graxos serem bem estabelecidos, carregam erros inerentes da técnica de CG que não analisa o óleo vegetal diretamente

e sim os ésteres metílicos obtidos em uma preparação prévia a injeção cromatográfica. Pinto e colaboradores (2021) obtiveram um espectro semelhante para o óleo de palma comercial brasileiro nas mesmas condições do presente trabalho.

O sinal **C**, entre 1,22 e 1,42 ppm, é atribuído a hidrogênios metilênicos (CH_2) na posição β de grupos olefínicos e/ou γ de grupos carbonila. Não há diferença significativa de intensidade entre os sinais **C** dos óleos. Os sinais **D** e **F** atribuem-se aos hidrogênios metilênicos (CH_2) nas posições β e α em relação ao grupo carboxílico, localizados entre 1,52-1,70 ppm e 2,23-2,36 ppm respectivamente. O sinal **E** corresponde aos hidrogênios alílicos, localizados na posição α a ligações duplas. O sinal **G**, entre 2,70-2,84 ppm, é atribuído a hidrogênios *bis*-alílicos, entre duas ligações duplas, muito comum em óleos ricos em ácido linoleico e linolênico. Em relação a esse sinal é possível verificar que os únicos óleos que não forneceram sinais na região **G** com intensidade relevante foram os de palma, canola e oliva, devido aos baixos teores de ácidos graxos poliinsaturados.

Os sinais **H** e **I** (4,10 e 4,32 ppm) e **J** (5,0-5,26 ppm) são atribuídos aos carbonos 1, 3 e 2, respectivamente, da porção glicídica dos triacilgliceróis, estes, portanto, similares em todos os óleos estudados. O sinal **K**, 5,26-5,40 ppm, é atribuído a hidrogênios olefínicos, ou seja, localizados em carbonos de ligação dupla (sp^2) de todas as espécies e ambientes químicos. As **Figuras 11 a 16**, apresentam os espectros de RMN ^1H dos óleos sem aquecimento, com expansões.

O espectro de do óleo de soja obtido neste trabalho está apresentado na **Figura 13**, e é similar com o espectro obtido por WU e colaboradores (2021) com óleo de soja comercial em CDCl_3 em frequência de 400 MHz. O sinal mais importante do óleo de soja é o **B**, por se tratar de um óleo rico em ácido α -linolênico. Neste trabalho, o espectro obtido apresenta sinal **B** com um tripleto bastante evidente.

O espectro de RMN ^1H do óleo de palma apresentado na **Figura 14**, como discutido anteriormente, apresenta sinal **B**, **E** e **G** característicos de ácidos graxos poliinsaturados, similar ao encontrado no espectro de RMN ^1H obtido por PINTO e colaboradores (2021) com óleo de palma brasileiro em CDCl_3 em frequência de 500 MHz, um indicativo de reprodutibilidade da técnica. O óleo de palma é conhecidamente um óleo rico em ácidos graxos saturados, com baixas concentrações

de ácidos graxos poliinsaturados de acordo com os padrões de referência; no entanto, é necessário destacar que esses valores são obtidos via cromatografia gasosa, uma técnica que não analisa o óleo diretamente, ocorrendo desvios dos valores reais de ácidos graxos.

Figura 13: Espectro de RMN ^1H do óleo de soja em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz.

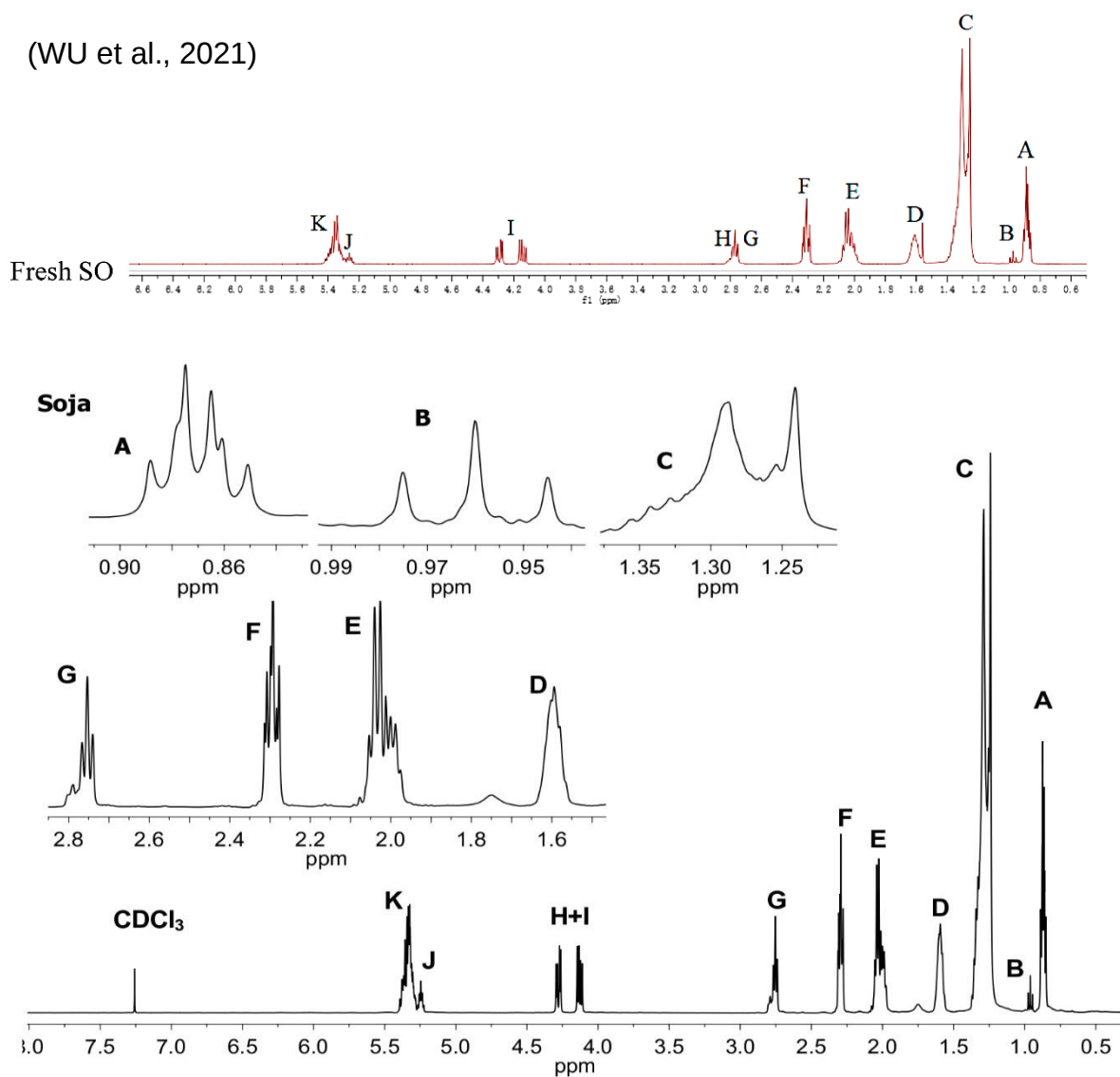
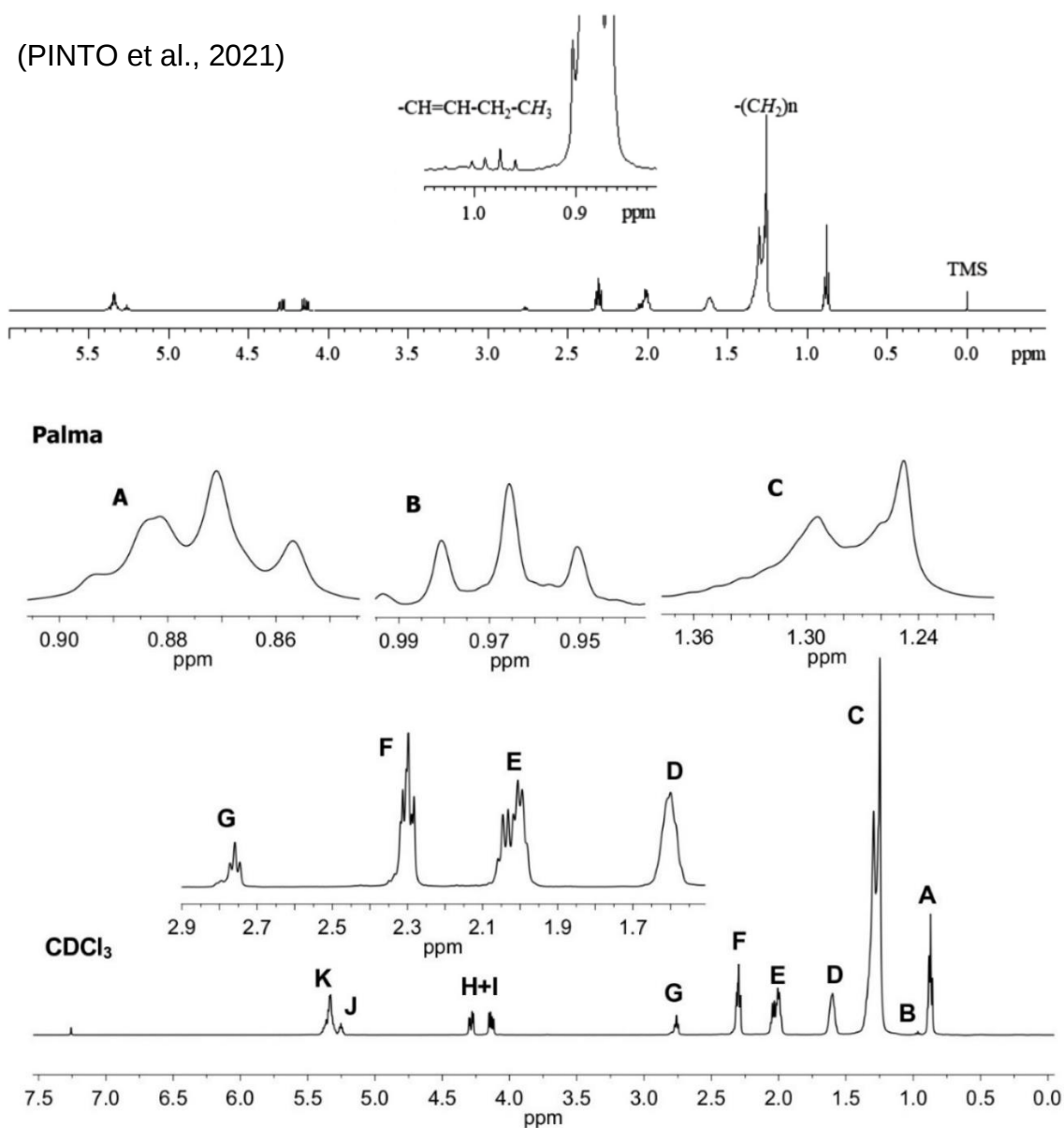
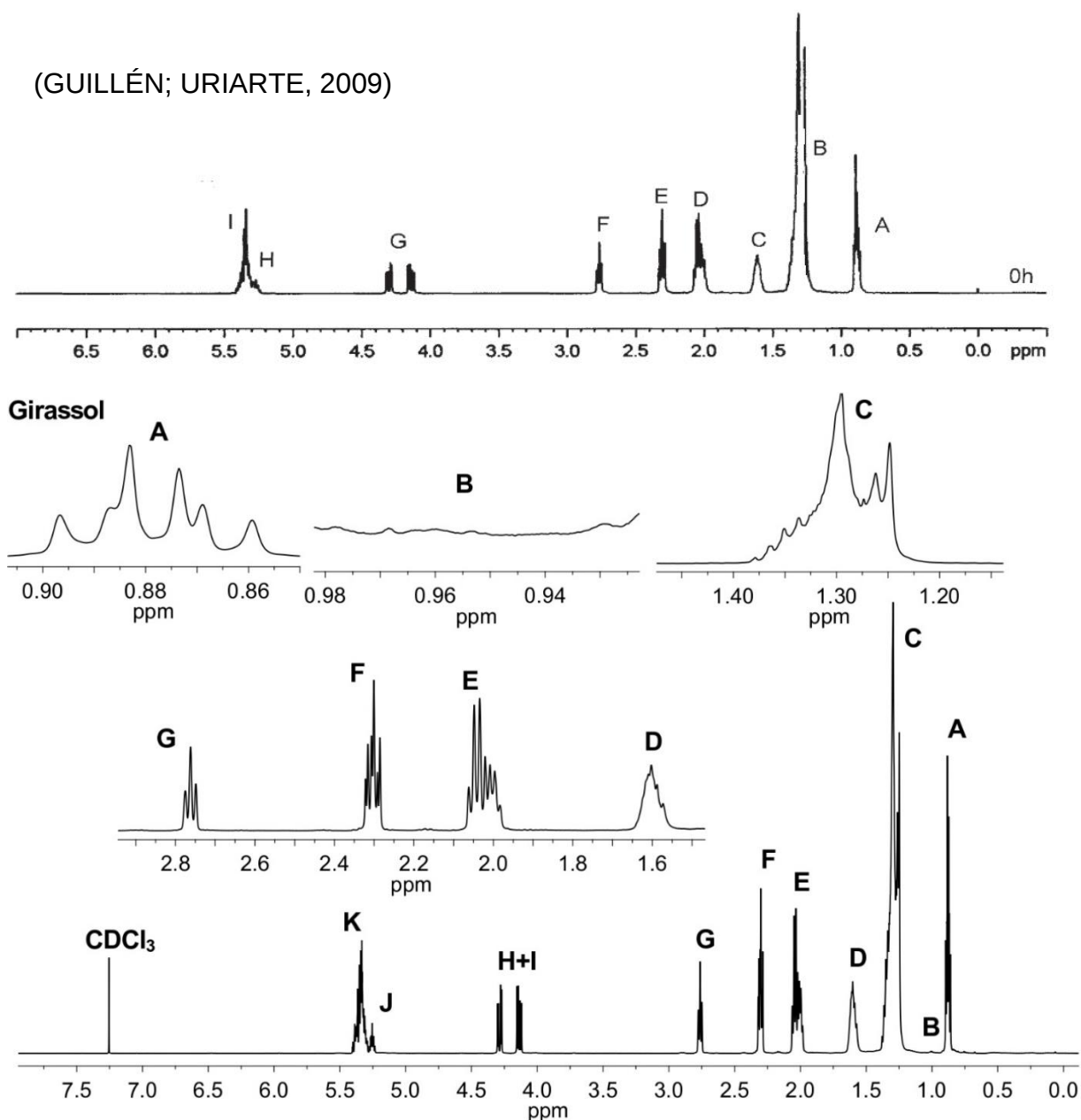


Figura 14: Espectro de RMN ^1H do óleo de palma em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz.



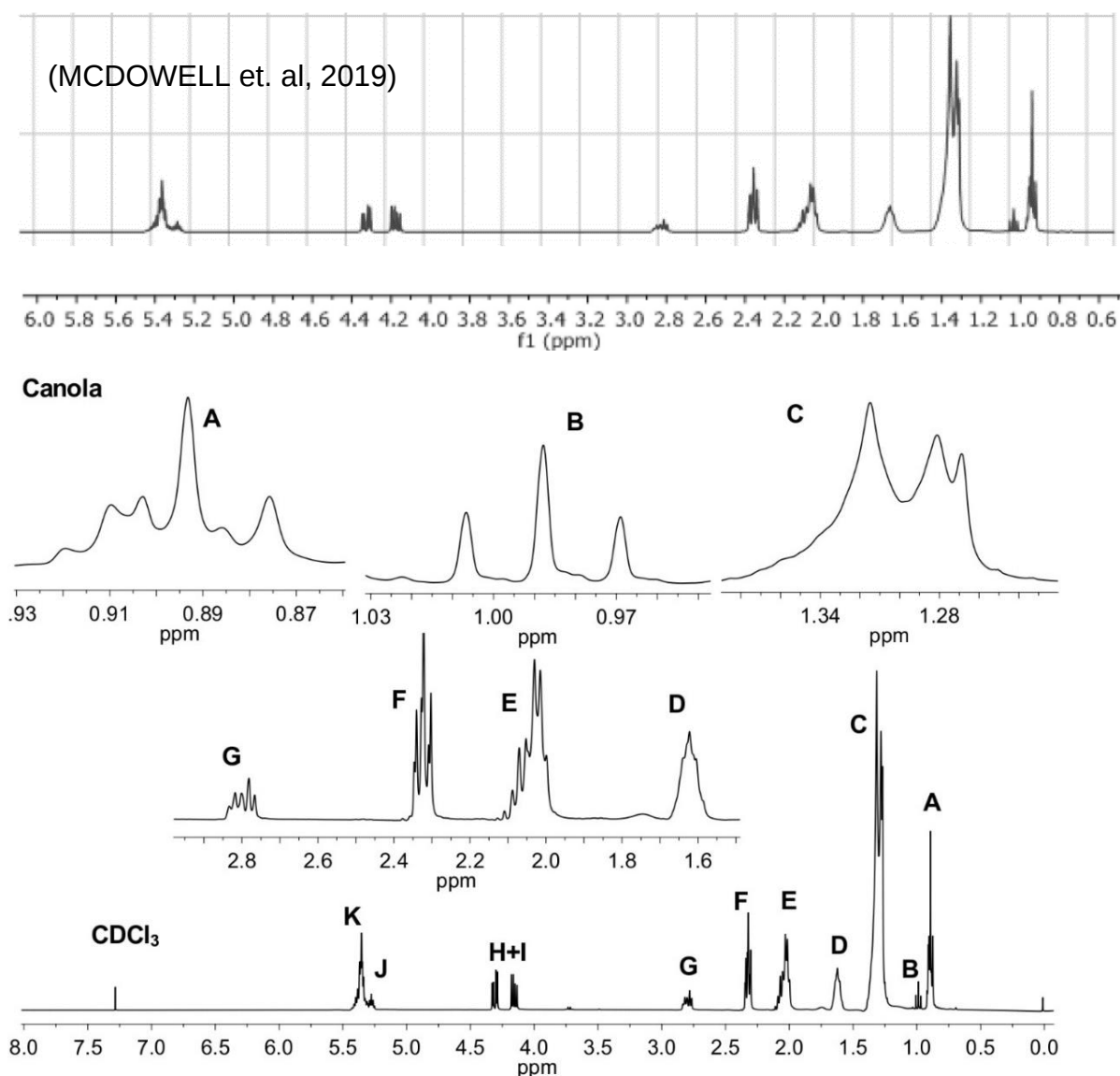
O espectro de RMN ^1H do óleo de girassol (**Figura 15**) obtido nesse trabalho está de acordo com a literatura. Como esperado, o sinal **B** praticamente não aparece, visto que o óleo de girassol não possui concentrações molares expressivas de ácido α -linolênico (GUILLÉN; URIARTE, 2009).

Figura 15: Espectro de RMN ^1H do óleo de girassol em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz.



O espectro de RMN ^1H do óleo de canola obtido (**Figura 16**) está de acordo com um estudo recente realizado por MCDOWELL e colaboradores (2019) com óleo de canola comercial em CDCl_3 em frequência de 400 mHz, indicando a reprodutibilidade da técnica. O sinal **B** possui intensidade média, o que é esperado visto que o óleo de canola, assim como o de soja, é rico em ácido α -linolênico. O sinal **E** aparece bastante alargado, devido à alta concentração de ácido oleico.

Figura 16: Espectro de RMN ^1H do óleo de canola em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 mHz.

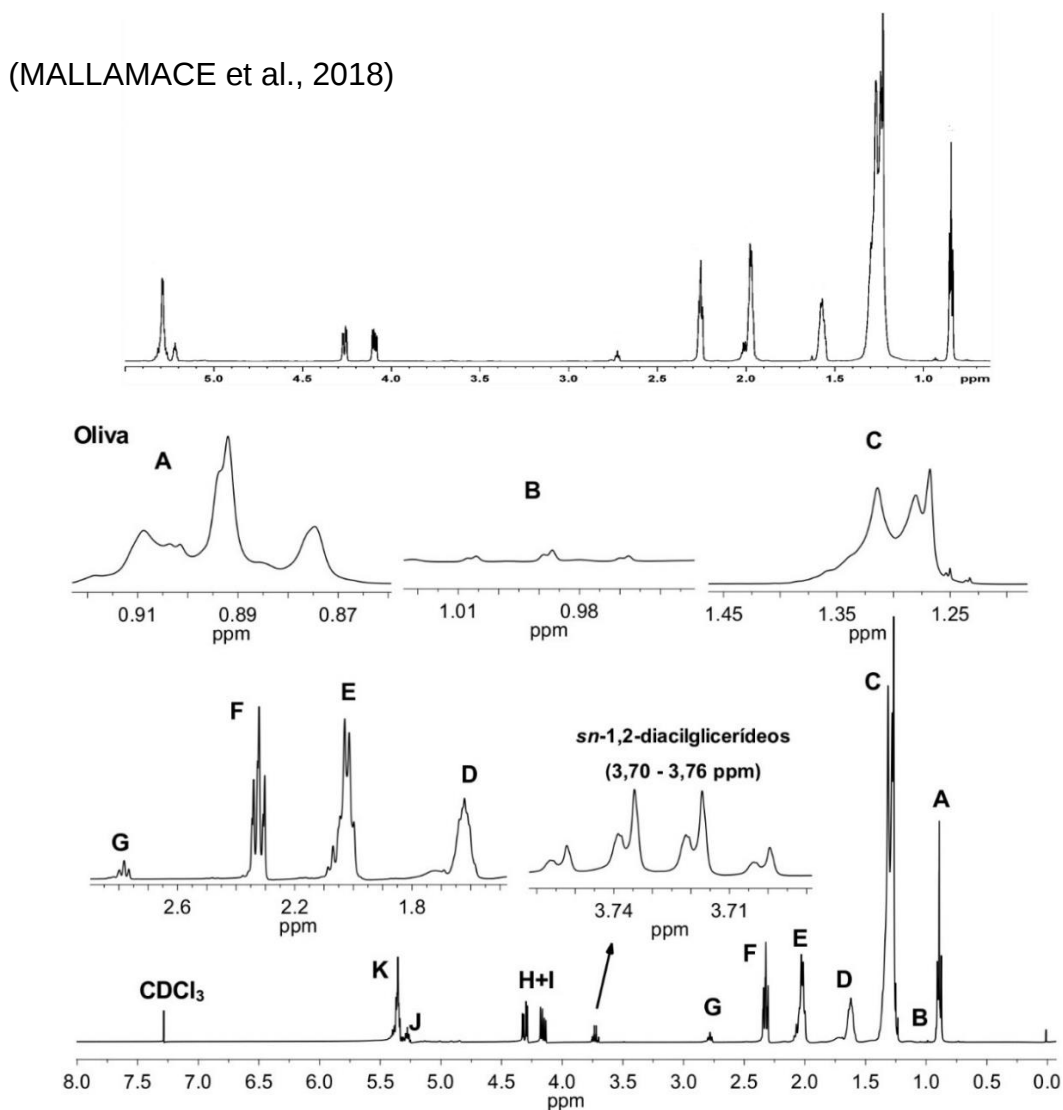


Quanto ao azeite de oliva, o espectro de RMN ^1H (**Figura 17**) é similar ao obtido por MALLAMACE e colaboradores (2018) em CDCl_3 em frequência de 400 mHz, exceto pela presença dos multipletos localizados entre 3,70 e 3,76 ppm, referentes a diacilglicerídeos. O trabalho anteriormente citado, assim como grande parte da literatura pertinente, estudou o azeite de oliva extra virgem, o qual não apresenta concentrações molares de diacilglicerídeos relevantes. O presente trabalho estudou o azeite “tipo único”, o qual apresenta acidez consideravelmente mais elevada em relação a azeites de oliva extra virgem. Diante disso, a presença de diacilglicerídeos

e ácidos graxos livres é esperada para o azeite de oliva estudado (ALONSO-SALCES et al., 2021).

Encontra-se no espectro de RMN ^1H do óleo de oliva sinais de impressão digital de um óleo tipicamente monoinsaturado: sem a presença do sinal **B**, sinal **G** de baixa intensidade e sinal **E** alargado, uma vez que não possui altas concentrações molares de PUFA. Observa-se a presença de *sn*-1,2-diacylglicerídeos na região entre 3,70 e 3,76 ppm, moléculas com uma cadeia carboxílica livre (conforme apresentado na **Figura 8**). Uma vez que o azeite de oliva utilizado neste trabalho é do “tipo único”, indicado para frituras, sua acidez é consideravelmente elevada, refletindo na presença de diacylgliceróis em concentrações molares expressivas (ALONSO-SALCES et al., 2021).

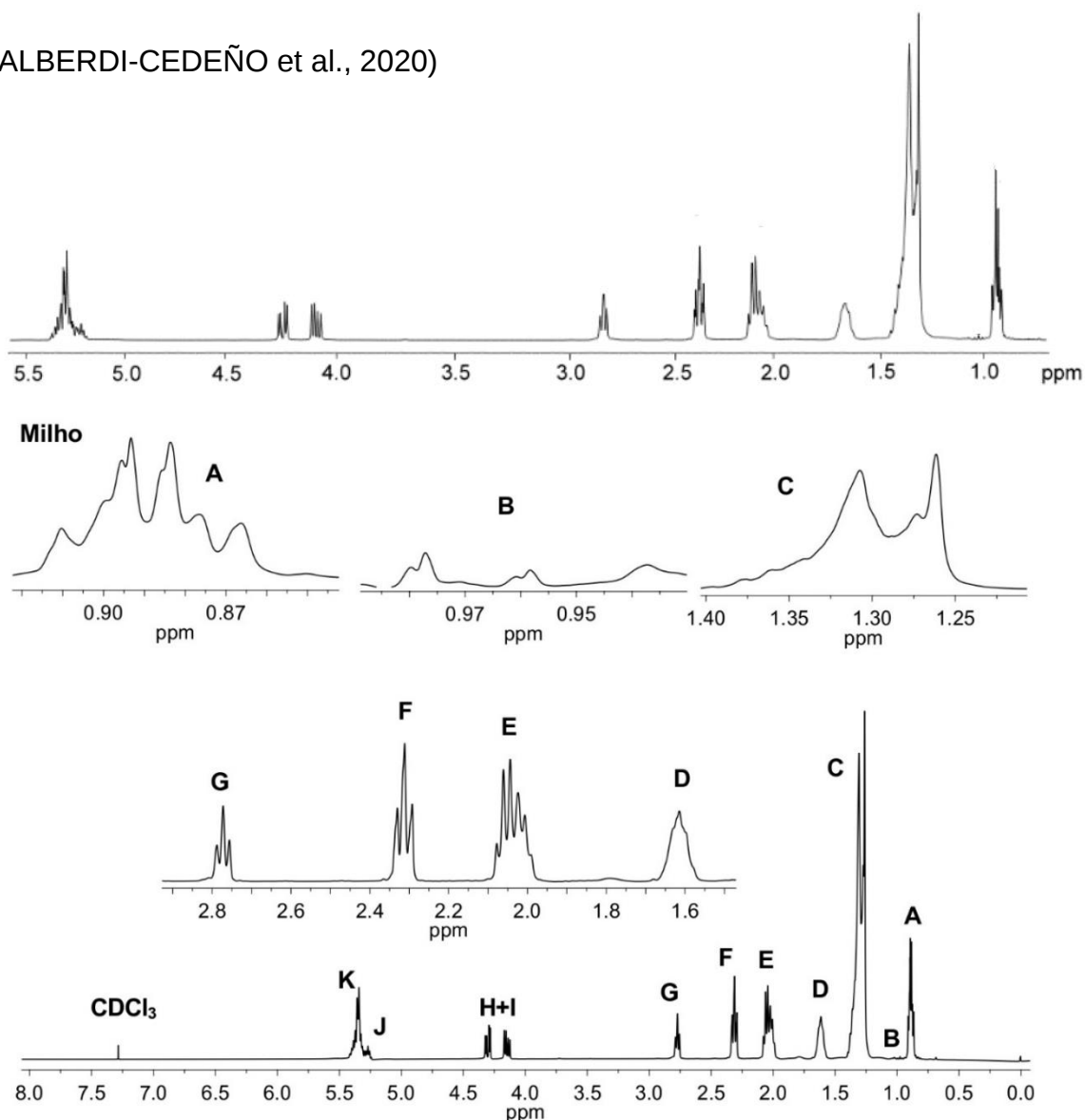
Figura 17: Espectro de RMN ^1H do azeite de oliva em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz.



O espectro de RMN ^1H do óleo de milho (**Figura 18**) está de acordo com um estudo realizado por ALBERDI-CEDEÑO e colaboradores (2020) utilizando óleo de milho comercial em CDCl_3 em frequência de 400 MHz, indicando a reprodutibilidade da técnica. Verifica-se a ausência de sinal **B** e sinal **E** alargado, características de um óleo rico em ácidos graxos monoinsaturados.

Figura 18: Espectro de RMN ^1H do óleo de milho em CDCl_3 e padrão interno TMS a 400 MHz.

(ALBERDI-CEDEÑO et al., 2020)



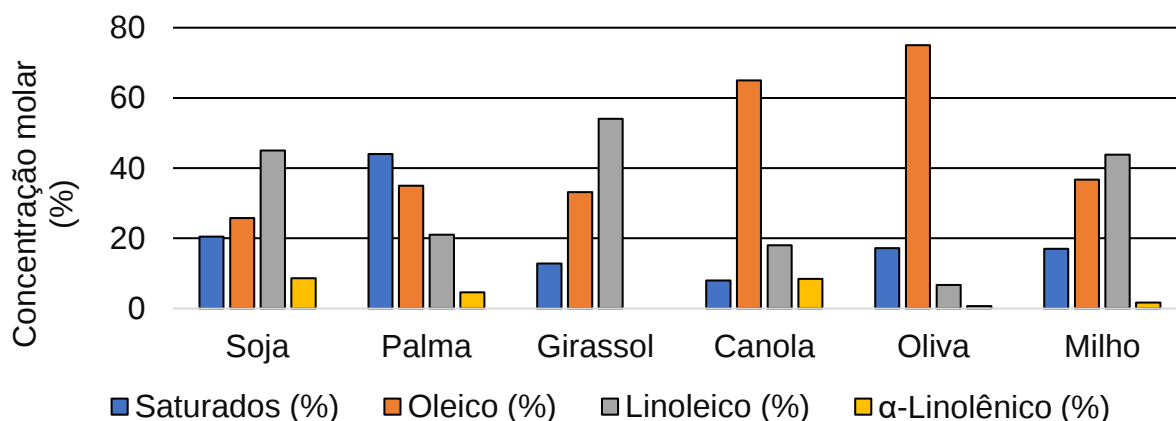
5.2 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS VEGETAIS

A partir das áreas dos sinais A até K foram aplicadas simples equações matemáticas (**Tabela 3, pág. 46**) com o intuito de determinar a composição de ácidos graxos em cada óleo (**Tabela 7** em conjunto com a **Figura 19**).

Tabela 7: Perfil de ácidos graxos (%molar) dos óleos sem aquecimento obtidos via RMN ^1H 400 mHz.

Óleo	Saturados	Oleico	Linoleico	α -Linolênico
Soja	20,5	25,8	45,0	8,6
Palma	44,0	35,0	21,0	4,6
Girassol	12,8	33,2	54	0
Canola	8,0	65,0	18,0	8,4
Oliva	17,2	75,0	6,7	0,7
Milho	17,0	36,7	43,8	1,7

Figura 19: Variação do Perfil de ácidos graxos (%molar) dos óleos sem aquecimento obtidos via RMN ^1H 400 mHz.



Exceto para o óleo de palma, o perfil de ácidos graxos dos óleos estudados, obtido via RMN ^1H , estão de encontro com os valores de referências estabelecidos pelo órgão internacional regulador (AOCS, 2006), demonstrando que a técnica produz resultados confiáveis e similares as técnicas padrões de determinação do perfil de ácidos graxos em óleos comestíveis, com a vantagem de ser mais rápida e

consideravelmente menos laboriosa. Quanto aos perfis obtidos, observam-se alguns pontos: todos os óleos estudados apresentaram baixas proporções de ácidos graxos saturados; os óleos de canola e oliva são os que mais contém ácido oleico em sua composição; os óleos de soja, girassol e milho são ricos em ácido linoleico; Os óleos de soja e canola são os únicos com proporções relevantes de ácido linolênico.

Como evidenciado anteriormente, a proporção de ácido α -linolênico no óleo de palma (4,6%) é bastante alta e foge do padrão para este óleo. Tal fato mostra a técnica para detectar adulterações em óleos vegetais de forma eficaz. Devido a inadequação do OP, as demais análises nesse óleo não foram feitas, visto que o mesmo não está puro.

5.3 IMPACTOS DO AQUECIMENTO NOS SINAIS DE RMN ^1H NA COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS DE FRITURA

O teste de aquecimento intermitente foi realizado a fim de mimetizar o uso dos óleos vegetais em estabelecimentos comerciais e domésticos, em que são aquecidos e reaquecidos diversas vezes. Ao submeter os óleos vegetais estudados a uma temperatura de fritura (180 °C), observa-se uma diminuição dos sinais A, B, C e D ao longo do aquecimento devido a degradação oxidativa, como mostra a **Figura 20 e 21**.

Figura 20: Alterações nos sinais de RMN ^1H dos óleos ricos em PUFA's durante aquecimento a 180 °C até 24 horas.

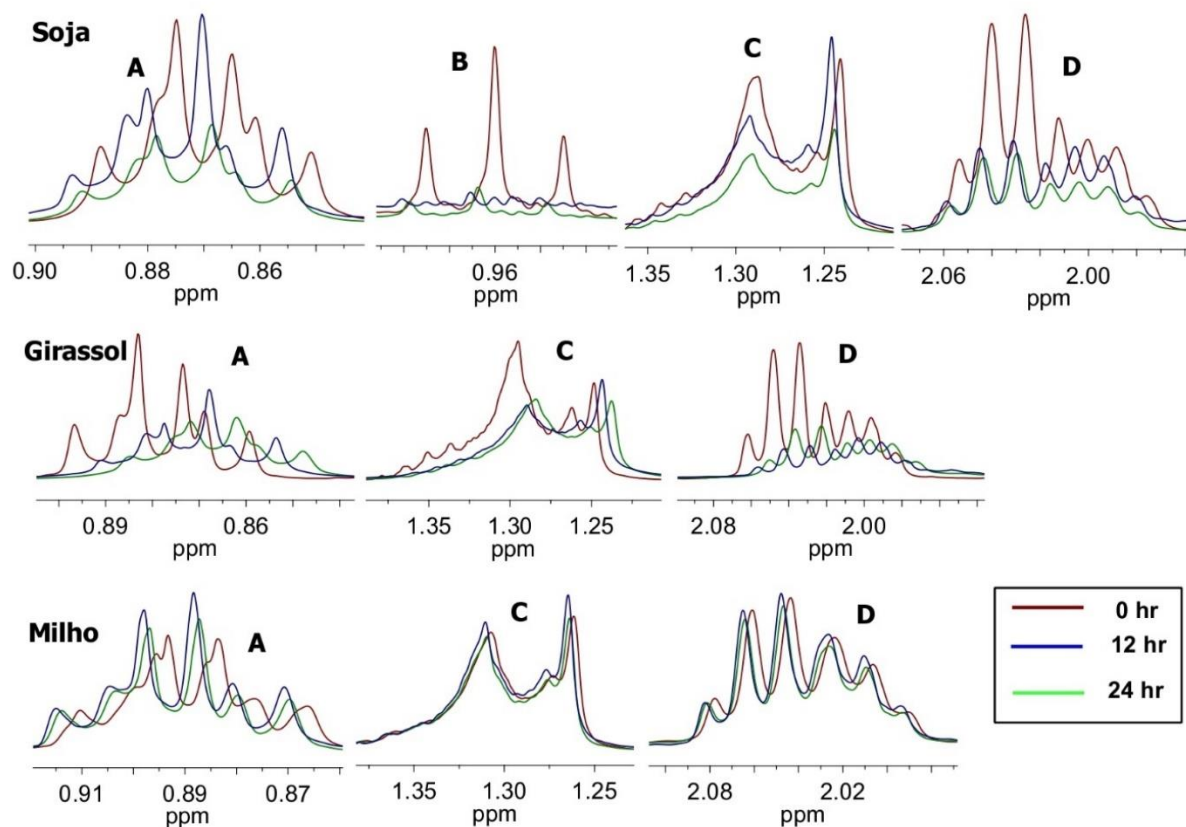
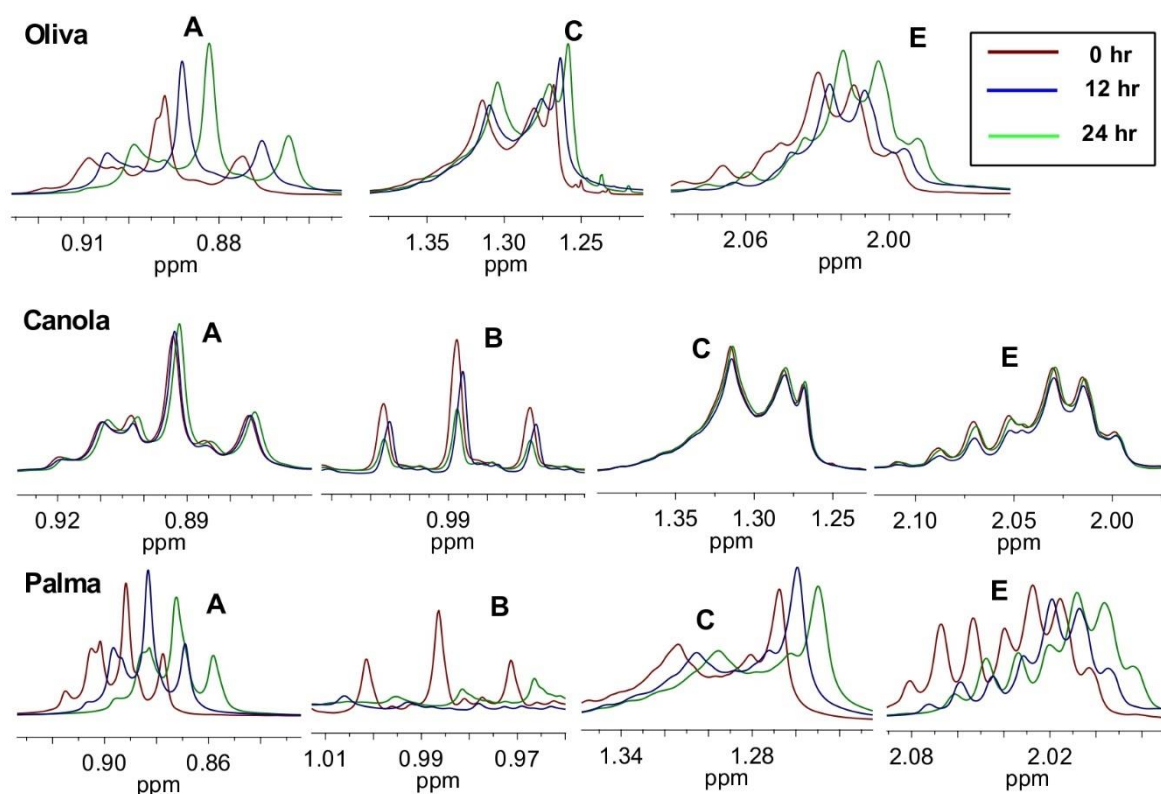


Figura 21: Alterações nos sinais de RMN ^1H dos óleos ricos em ácido oleico durante aquecimento a 180 °C até 24 horas.



A tendência de óleos vegetais a oxidação pode ser quantificada através do cálculo do coeficiente de oxidação (COX), que depende majoritariamente da presença de ácidos graxos poliinsaturados. Quanto menor o valor de COX, menor a susceptibilidade a processos oxidativos.

$$\text{COX} = [0.02 (\% \text{OL}) + (\% \text{LA}) + 2(\% \text{LNA})]/100 \quad \mathbf{1.5} \text{ (NEFF et al., 1992)}$$

OL = concentração molar de ácido oleico; LA = concentração molar de ácido linoleico; LNA = concentração molar de ácido α -linolênico.

Nos óleos de soja, girassol e milho, a tendência a oxidação (OX) calculada através da equação **1.5** é de 0,63, 0,55 e 0,48, respectivamente, o que mostra que a ordem de estabilidade oxidativa para esses óleos é: milho > girassol > soja. A maior estabilidade do óleo de milho é um reflexo de sua composição de ácidos graxos, que contém a menor concentração de ácido linoleico em relação à girassol e soja. Outro fator que contribui para a estabilidade do óleo de milho é a concentração de 36,7% de

ácido oleico, frente a 25,8% em soja e 33,2% em girassol, visto que esse ácido graxo monoinsaturado possui maior resistência a oxidação lipídica e contribui para a estabilidade oxidativa (NAPOLITANO; YE; CRUZ-HERNANDEZ, 2018). Em soja e girassol o achatamento dos sinais **A**, **C** e **D**, é mais evidente, enquanto no de milho, as 24 horas de aquecimento não foram suficientes para alterar os sinais de seu espectro. Ao comparar os óleos de soja e canola, únicos com concentrações molares relevantes de ácido α -linolênico, o decrescimento do sinal **B** é mais proeminente no óleo de soja, comportamento que é esperado visto que o óleo de canola possui maior estabilidade oxidativa em relação ao óleo de soja (ALMOSELHY, 2021).

Nos óleos de oliva, canola e palma, o valor de COX é de 0,09, 0,361 e 0,30, respectivamente; evidenciando suas baixas tendências a oxidação. Esse fato se deve a composição desses óleos, ricos em ácido oleico. A presença de ácido α -linolênico no óleo de canola (8,6%), o torna drasticamente mais susceptível a oxidação em comparação com o azeite de oliva, confirmando a alta influência desse ácido graxo no comportamento do óleo frente a oxidação. Quanto ao óleo de palma, devido a sua composição possivelmente adulterada com um óleo rico em PUFA- ω -3, a sua susceptibilidade a oxidação foi aumentada, e não reflete o comportamento esperado para o óleo de palma puro. O decrescimento do sinal **B** no óleo de palma tem um comportamento similar ao óleo de soja, em que o tripleto do ácido α -linolênico praticamente desaparece após 24 horas de aquecimento.

Portanto, a ordem de estabilidade entre os óleos estudados é: oliva > canola > palma > milho > girassol > soja. Indicando que a condição para que um óleo seja estável em condições de fritura é uma composição com elevado teor de ácidos graxos monoinsaturados e baixo teor de poliinsaturados. Um fator que contribui para a estabilidade dos óleos de canola e milho é a presença de biocomponentes como tocoferóis y que agem como antioxidantes naturais aumentando a resistência contra a oxidação (ALBERDI-CEDEÑO; IBARGOITIA; GUILLÉN, 2017; KASPRZAK et al., 2020).

5.4 IMPACTOS DO AQUECIMENTO NOS PARÂMETROS FÍSICOQUÍMICOS DOS ÓLEOS

Durante o processo de refino e extração de óleos vegetais, uma das etapas mais importantes antes da distribuição é o controle de qualidade. Alguns parâmetros físico-químicos são determinados para verificar a integridade do óleo vegetal (BRASIL, 2005). Através dos espectros de RMN ^1H dos óleos e a aplicação das equações 1.8, 1.9 e 1.10, foram obtidos alguns desses parâmetros: o índice de saponificação e o índice de iodo. Além disso, foi determinado o peso molecular médio dos óleos que fornece o peso médio das cadeias acila das moléculas de triacilgliceróis.

Todos os parâmetros físico-químicos estão dentro dos intervalos estabelecidos pela AOCS (FIRESTONE, 2006), exceto para o óleo de palma. O valor padrão de índice de iodo para o óleo de palma varia de 49-55 g I₂/100g, pois se trata de um óleo com baixo teor de PUFA's em sua composição, diferente do óleo de palma estudado que apresenta concentrações de PUFA's acima do esperado.

O método se mostrou eficaz e prático para tais determinações que por padrão são laboriosas, delongadas e são bastante sujeitas a erro do operador visto que são medidas indiretas via titulação. A **Tabela 8** mostra os parâmetros físicoquímicos dos óleos obtidos por RMN ^1H antes do aquecimento.

Tabela 8: Parâmetros físico-químicos dos óleos.

Parâmetro	Soja	Palma	Girassol	Canola	Oliva	Milho
Peso molecular médio	874,7	858,0	875,8	865,7	857,3	868,6
Índice de saponificação (mg KOH/g)	192,2	196,1	191,9	194,3	196,6	193,6
Índice de iodo (g I₂/100g)	126,0	87,0	128,0	105,0	81,0	112,0

Ao decorrer do aquecimento, esses parâmetros tendem a se alterar, principalmente o índice de iodo que mede a quantidade de insaturações presentes no óleo. A **Tabela 9** mostra o comportamento dos parâmetros físicoquímicos durante o processo de aquecimento.

Tabela 9: Alterações nos parâmetros físico-químicos dos óleos vegetais durante aquecimento à temperatura de fritura (180 °C).

Óleo	Tempo de aquecimento (h)	Peso Molecular	Índice de Iodo	Índice de Saponificação
Soja	0	874,7	126,0	192,2
	12	864,2	101,0	194,7
	24	853,9	77,0	197,1
Palma	0	858,0	87,0	196,1
	12	849,3	66,0	198,2
	24	844,5	54,0	199,3
Girassol	0	875,8	128,0	191,9
	12	861,3	95,0	195,3
	24	852,8	74,0	197,3
Canola	0	865,7	105,0	194,3
	12	861,3	95,0	195,3
	24	857,3	85,0	196,3
Oliva	0	855,7	81,0	196,6
	12	848,7	78,0	198,3
	24	845,7	75,0	199,0
Milho	0	868,6	112,0	193,6
	12	862,0	92,0	195,9
	24	858,7	89,0	198,2

Em todos os óleos foi observado um decréscimo do peso molecular médio, que evidencia as cisões dentro das cadeias acila, comportamento similar ao observado por HERCHI e colaboradores (2016). O aquecimento provocou uma diminuição considerável no índice de iodo em todos os óleos. No entanto, nos óleos de soja, girassol e palma foi maior, com decréscimo de aproximadamente 42, 38 e 37%, respectivamente. Os óleos de oliva e canola, sofreram alterações menores no índice de iodo, 7% e 19%, respectivamente. O índice de saponificação é uma medida do tamanho médio das cadeias acila e é inversamente proporcional ao peso molecular médio, durante o aquecimento esse parâmetro teve seu valor aumentado em todos os

óleos, o que confirma o comportamento do peso molecular médio, que diminui com a formação de produtos de oxidação, e indica o alongamento das cadeias acila por polimerização e formação de produtos não-radicalares.

5.5 MONITORAMENTO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DURANTE O AQUECIMENTO A 180 °C

A **Figura 22** mostra expansões em cinco regiões nos espectros dos óleos de soja, girassol e milho correspondentes a produtos primários e secundários de oxidação. Os principais produtos estão listados na **Tabela 10**, com seus respectivos deslocamentos químicos.

Tabela 10: Produtos de oxidação lipídica mais comuns em óleos vegetais com os respectivos

Atribuição	Deslocamento Químico (ppm)
Aldeídos saturados	2,15 – 2,49 (m)
Derivados de hidroperóxidos	5,09 – 5,99 (m)
Hidroperóxidos	8,4-8,6 (m)
Derivados de hidroperóxidos	8,0-8,2 (m)
<i>trans</i> -2-alquenais	9,48 e 9,50 (d)
<i>trans-trans</i> -2,4-alcadienais	9,507 e 9,533 (d)
<i>cis-trans</i> -2,4-alcadienais	9,580 e 9,606 (m)
n-alquenais	9,748 (t)
4-oxo-alquenais	9,78 (t)

deslocamentos químicos.

d = duplete; *m* = multiplete; *t* = tripleto.

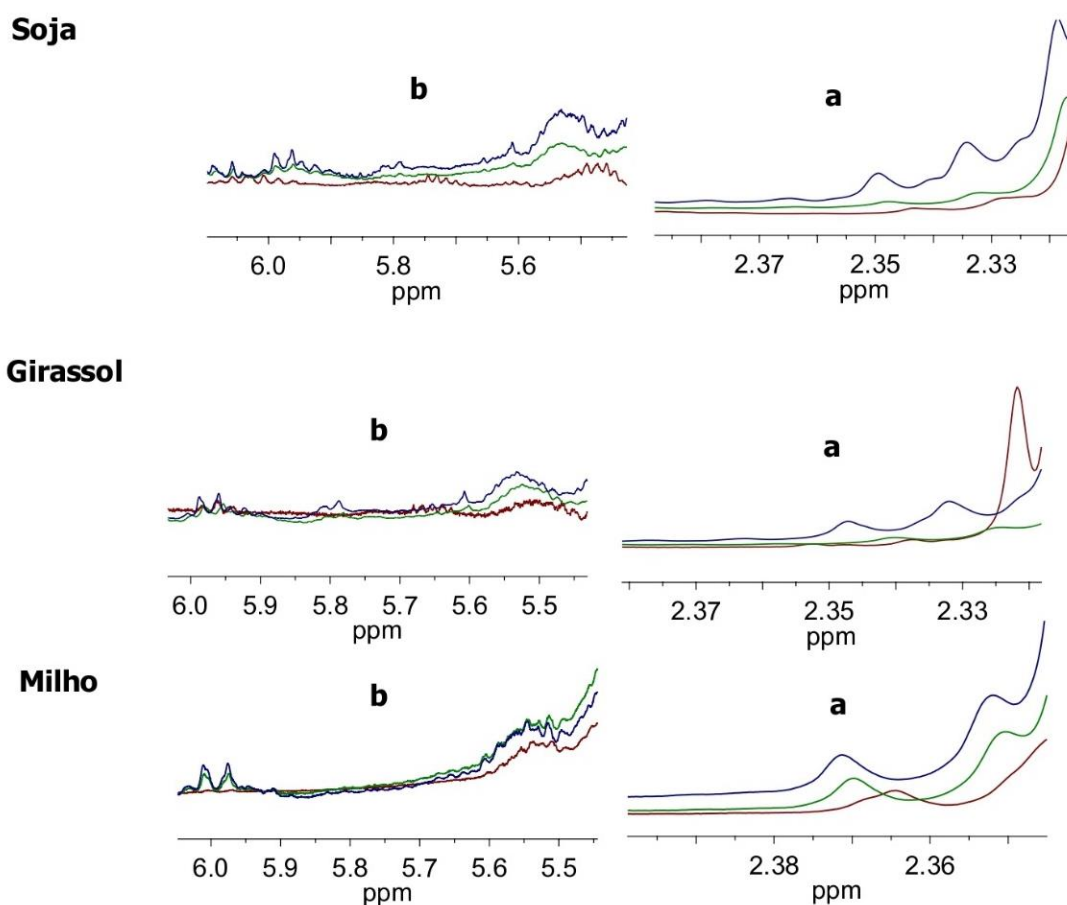
Fonte: (GUILLÉN; URIARTE, 2012b; ALONSO-SALCES et al., 2021)

Observa-se que os sinais **b**, **c** e **c'** sofrem um alargamento ao longo de 12 horas de aquecimento, quando o tempo de 24 horas é atingido, os sinais diminuem de intensidade, consequência do consumo de hidroperóxidos para a formação de produtos secundários de oxidação. O sinal **a**, atribuído a aldeídos de cadeia saturada, aparece em todos os três óleos, no entanto, é mais proeminente no óleo de milho, visto que é o óleo com maior concentração molar de ácido oleico, e aldeídos saturados

são os principais produtos oxidativos de ácidos graxos monoinsaturados (ALONSO-SALCES et al., 2021).

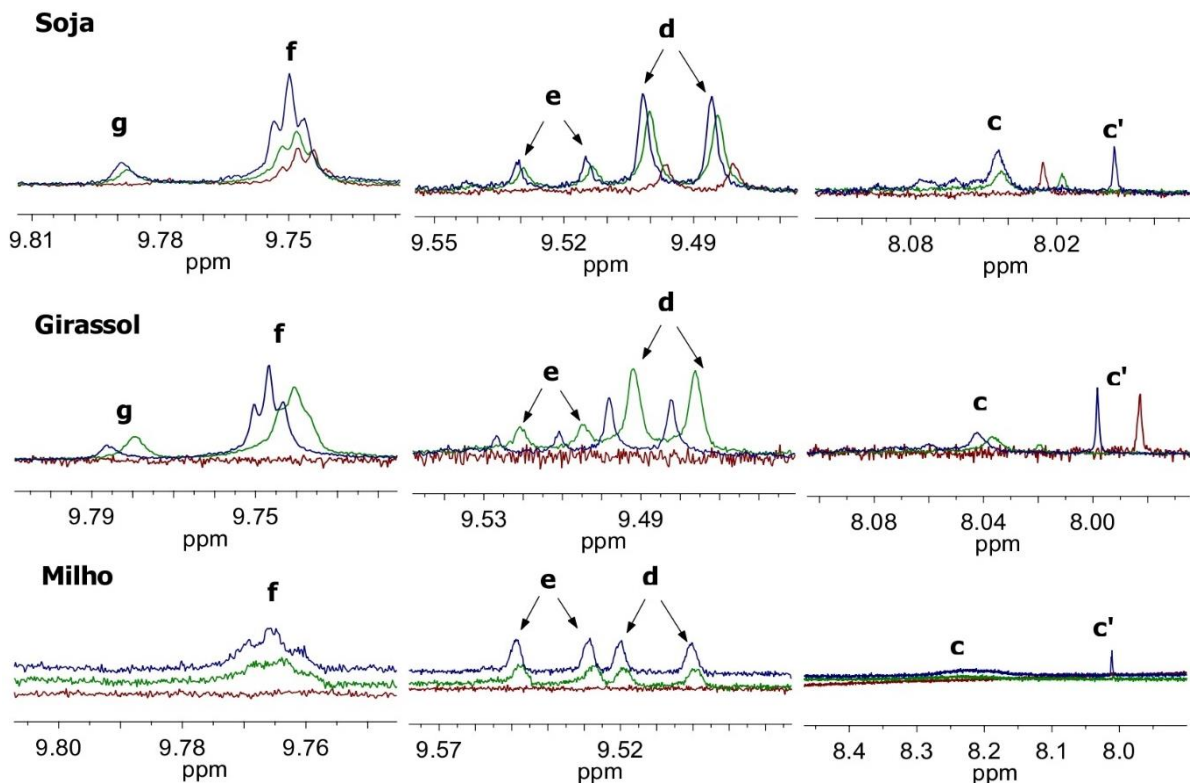
Quanto a formação de produtos secundários, é reportado que os principais produtos de óleos ricos em ω -3 são os *trans,trans*-alcadienais, aldeídos duplamente insaturados (NOGUEIRA et al., 2019). Nos espectros, esses produtos estão representados pelo duplete **e**, o qual aparece com intensidade considerável nos óleos de soja e milho, uma vez que estes possuem ácido α -linolênico.

Figura 22: Expansões nas regiões correspondentes a produtos primários e secundários de oxidação dos óleos de soja, girassol e milho.



(Continua)

(Continuação)



a = aldeídos ramificados saturados; **b** = derivados de hidroperóxidos; **c e c'** = hidroperóxidos; **d** = *trans*-2-alcadienais; **e** = *trans,trans*-2,4-alcadienais; **f** = : n-alquenais; **g** = 4-oxo-alquenais.

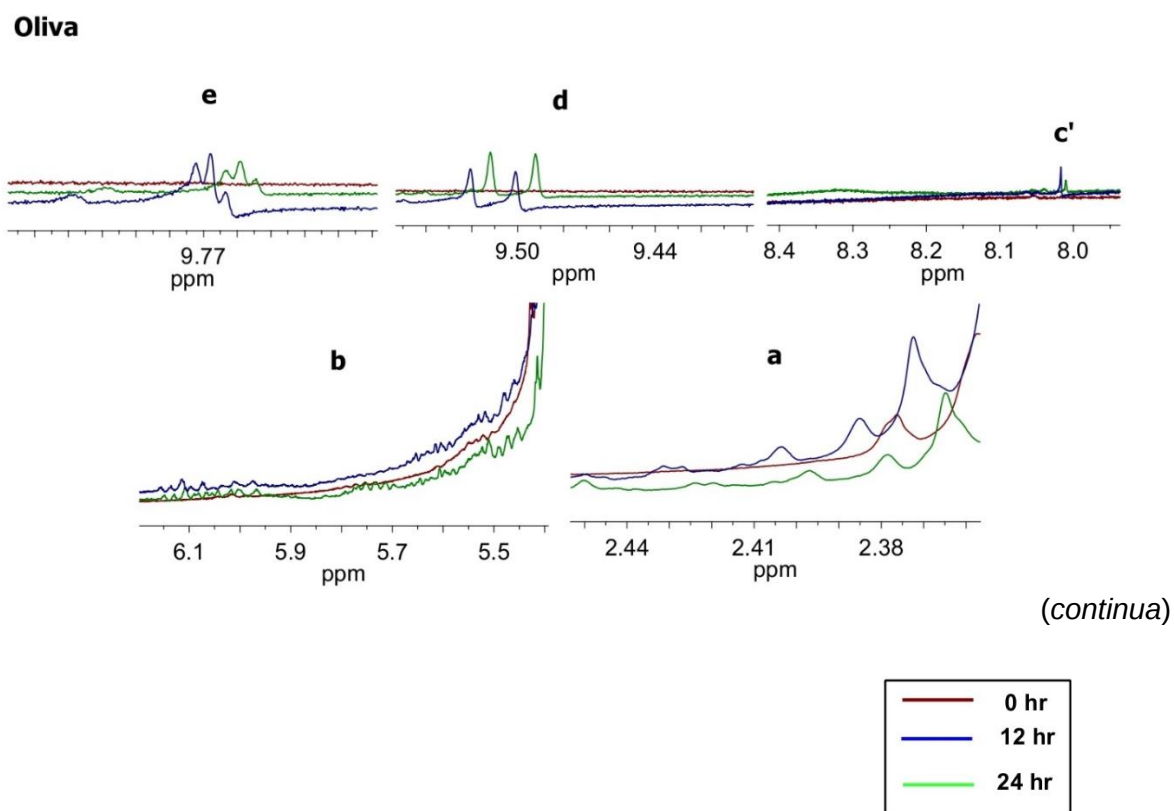
Já para óleos ricos em ω -6, os principais produtos são os *trans*-alquenos, representados pelo duplete em **d**. Esse sinal aparece em maiores intensidades nos óleos de soja e girassol. 4-oxo-alquenais, representados pelo sinal **g**, são aldeídos de baixa massa molecular e sua origem ainda é incerta, porém, acredita-se que são formados a partir de reações de oxiredutase em n-alquenais (WANN et al., 2021). Apenas os óleos de girassol e soja apresentaram sinais em **g**, o que indica que esses aldeídos surgem apenas em óleos de baixa estabilidade. A baixa intensidade nos sinais correspondentes aos produtos secundários de oxidação no óleo de milho reforça sua estabilidade oxidativa.

Nos óleos de oliva e canola (**Figura 23**), observa-se uma tendência maior ao alargamento do sinal **a**, uma vez que são ricos em ácido oleico e portanto, formam preferencialmente aldeídos saturados. Na região de 8,0 – 8,4 ppm, apenas o sinal **c'** aparece em baixa intensidade, sendo então cabível afirmar que o aquecimento até 24

horas não foi suficiente para o aparecimento do sinal **c**. No geral, o óleo de canola apresentou sinais mais alargados durante o aquecimento em comparação com o de oliva, principalmente no sinal **b**. Em canola é possível observar a presença do duplete dos *trans-trans*-2,4-alcadienais em **e**, produto da degradação do ácido α -linolênico, o qual possui 8,4% em concentração molar. Em oliva, o sinal **e** é ausente, o que é esperado uma vez que não contém concentrações relevantes de ácidos graxos do tipo ω -3.

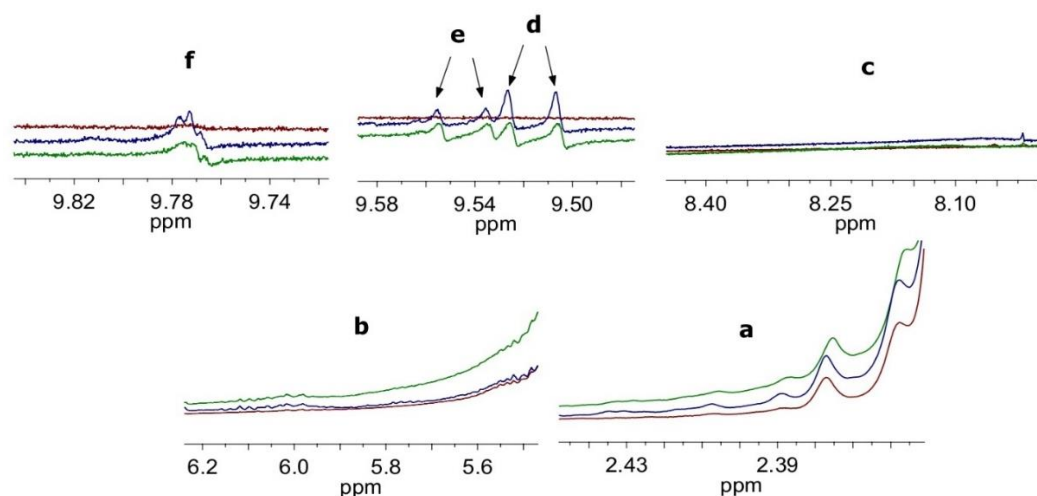
No óleo de palma, observa-se um comportamento intermediário entre um óleo rico em PUFA's e em MUFA's. Devido a presença de PUFA's acima do normal, verifica-se a formação de *trans*-2-alcadienais e 4-oxo-alquenais, produtos observados nos óleos de soja e girassol. Diante dos dados expostos, verifica-se que o óleo de palma usado nesse trabalho não está puro e, portanto, se deduz que o mesmo foi misturado com óleo de soja ou girassol.

Figura 23: Expansões nas regiões correspondentes a produtos primários e secundários de oxidação dos óleos de oliva, canola e palma.

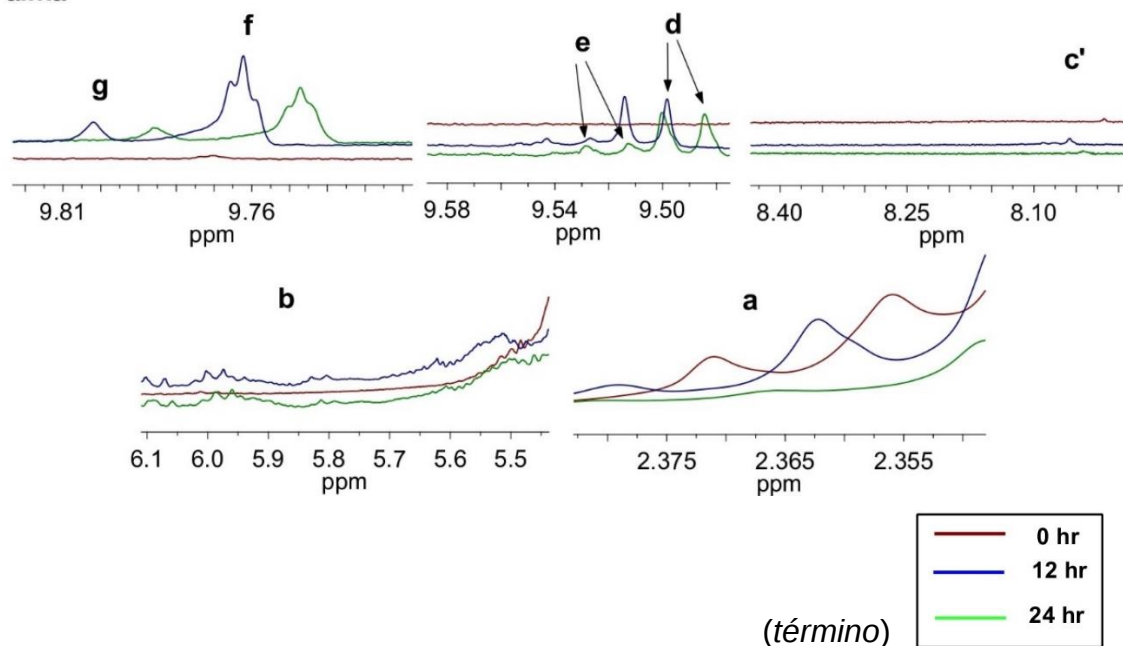


(continuação)

Canola



Palma



(término)

a = aldeídos ramificados saturados; **b** = derivados de hidroperóxidos; **c** e **c'** = hidroperóxidos; **d** = *trans*-2-alcadienais; **e** = *trans,trans*-2,4-alcadienais; **f** = : n-alquenais; **g** = 4-oxo-alquenais.

Contudo, a ordem de estabilidade oliva > canola > palma > milho > girassol > soja é reforçada a partir do comportamento dos produtos de oxidação durante o aquecimento observado na **Figura 21** e **Figura 22**.

6. CONCLUSÕES

Diante dos dados expostos, verifica-se que o método de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) foi capaz de determinar a composição de ácidos graxos, parâmetros físicoquímicos e acompanhar a formação de produtos primários e secundários de oxidação dos óleos de forma prática, com resultados confiáveis, dentro dos parâmetros de referência. Além disso, todas as análises foram realizadas com o emprego de baixo volume de solventes, o que é um diferencial frente a métodos tradicionais que usam altos volumes de solventes, como o reagente de Wijis, para a determinação do índice de iodo.

A técnica ainda mostrou os principais produtos de oxidação e a relação destes com a composição do óleo. Óleos com maior concentração de PUFA's tendem a gerar aldeídos *trans* enquanto aqueles com maiores concentrações de MUFA's e saturados tendem a ter um retardo na produção de aldeídos e até 24 horas tenderam a produzir apenas hidroperóxidos, indicando alta estabilidade oxidativa. Os dados mostraram que a ordem de estabilidade dos óleos estudados é oliva > canola > palma > milho > girassol e soja.

REFERÊNCIAS

- ABD RAZAK, R; AHMAD TARMIZI, A; KUNTOM, A. Intermittent frying effect on French fries in palm olein, sunflower, soybean and canola oils on quality indices, 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE), glycidyl esters (GE) and acrylamide contents. **Food Control**, v. 124, n. January, p. 107887, 2021.
- AHMED, S. H; KHARROUBI, W; KAOUBAA, N. Correlation of trans fatty acids with the severity of coronary artery disease lesions. **Lipids in Health and Disease**, v. 17, n. 1, p. 1–13, 2018.
- AKSOYLU ÖZBEK, Z.; GÜNÇ ERGÖNÜL, P. Cold pressed soybean oil. **Cold Pressed Oils**, p. 575–585, 2020.
- ALBERDI-CEDEÑO, J.; IBARGOITIA, L.; GUILL, D. Oxylipins Associated to Current Diseases Detected for the First Time in the Oxidation of Corn Oil as a Model System of Oils Rich in Omega-6 Polyunsaturated Groups . A Global , Broad and in-Depth Study by 1 H NMR Spectroscopy. 2020.
- ALBERDI-CEDEÑO, J.; IBARGOITIA, M. L.; GUILLÉN, M. D. Bioactive compounds detected for the first time in corn oil: Cyclic dipeptides and other nitrogenated compounds. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 62, n. December 2016, p. 197–204, 2017.
- ALBUQUERQUE, T; SANTOS, J; SILVA, M; An update on processed foods: Relationship between salt, saturated and trans fatty acids contents. **Food Chemistry**, v. 267, n. February 2017, p. 75–82, 2018.
- ALEXANDRI, E; AHMED, R; SIDDIQUI, H. High resolution NMR spectroscopy as a structural and analytical tool for unsaturated lipids in solution. **Molecules**, v. 22, n. 10, 2017.
- ALMOSELHY, R. I. M. Comparative study of vegetable oils oxidative stability using dsc and rancimat methods. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 299–312, 2021.
- ALONSO-SALCES, R; GALLO, B; COLLADO, M. 1H–NMR fingerprinting and supervised pattern recognition to evaluate the stability of virgin olive oil during storage. **Food Control**, v. 123, 2021.
- ARAB-TEHRANY, E; JACQUOT, M; GAIANI, C. Beneficial effects and oxidative stability of omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids. **Trends in Food Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 24–33, 2012.

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

BARISON, A; PEREIRA, W; CAMPOS, F. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. n. December 2009, p. 642–650, 2010.

BARRERA-ARELLANO, D.; BADAN-RIBEIRO, A. P.; SERNA-SALDIVAR, S. O. CHAPTER 13 - Corn oil: Composition, processing, and utilization. **Corn Oil**. 3. ed, AACC International Press. 2019. p. 593-613. Elsevier Inc., 2018.

BEN HAMMOUDA, I; MÁRQUEZ-RUIZ, G; HOLGADO, F. Comparative study of polymers and total polar compounds as indicators of refined oil degradation during frying. **European Food Research and Technology**, v. 245, n. 5, p. 967–976, 2019.

BEZERRA, I; MOREIRA, T; CAVALCANTE, J. Consumo de alimentos fora do lar no Brasil segundo locais de aquisição. **Revista de Saúde Pública**, v. 51, n. 15, p. 1–8, 2017.

BOSKOU, D. **Olive oil**. AOCS Press. v. 87. p.56-77. 2006

BRENNA, J; SALEM, N; SINCLAIR, A. α -Linolenic acid supplementation and conversion to n-3 long-chain polyunsaturated fatty acids in humans. **Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 80, n. 2–3, p. 85–91, 2009.

CAI, S; ZHANG, Y; XIA, F. An expert system based on ¹H NMR spectroscopy for quality evaluation and adulteration identification of edible oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 84, n. September, p. 103316, 2019a.

CHANG, C; WU, G; ZHANG, H. Deep-fried flavor: characteristics, formation mechanisms, and influencing factors. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60, n. 9, p. 1496–1514, 2020.

CHEW, C; AB KARIM, N; QUEK, W. Aerobic-liquor treatment improves the quality and deep-frying performance of refined palm oil. **Food Control**, v. 126, n. November 2020, p. 108072, 2021.

DE CARVALHO, C. C. C. R.; CARAMUJO, M. J. The various roles of fatty acids. **Molecules**, v. 23, n. 10, 2018.

DENNIS, E. A.; NORRIS, P. C. Eicosanoid storm in infection and inflammation. **Nature**

Reviews Immunology, v. 15, n. 8, p. 511–523, 2015.

DI PIETRO, M. E.; MANNU, A.; MELE, A. NMR determination of free fatty acids in vegetable oils. **Processes**, v. 8, n. 4, 2020.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J. Analysis of lipid hydroperoxides. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, n. 7, p. 420–428, 2002.

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

DUBOIS, V; BRETON, S; LINDER, M. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard to their nutritional potential. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 7, p. 710–732, 2007.

DURAKLI VELIOGLU, S; TEMIZ, H; ERCIOGLU, E. Use of Raman spectroscopy for determining erucic acid content in canola oil. **Food Chemistry**, v. 221, p. 87–90, 2017.

DUTHIE, G; GARDNER, P; MORRICE, P; MACPHAIL, D. The Contribution of α -Tocopherol and γ -Tocopherol to the Antioxidant Capacity of Several Edible Plant Oils. **Natural Science**, v. 08, n. 02, p. 41–48, 2016.

ESKIN, M; ALADEDUNYE, F; UNGER, E. **Canola Oil**. Bayley's Industrial Oil and Fat Products. 16(3):138-146. 2007.

FIRESTONE, D. **Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes**. AOCS Press, 2006.

FRANCO, R. Sunflower Oil Functional Properties for Specialty Food. **Nutrition & Food Science International Journal**, v. 5, n. 4, p. 4–7, 2018.

GARCIA, P.; MARIA, P.; MENDOZA, G. Enrichment of vegetable oils with phenolic antioxidants for food applications To cite this version : HAL Id : tel-03116388 DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX. 2021.

GHOSH, M; UPADHYAY, R; MAHATO, D. Kinetics of lipid oxidation in omega fatty acids rich blends of sunflower and sesame oils using Rancimat. **Food Chemistry**, v. 272, n. August 2018, p. 471–477, 2019.

GROSSHAGAUER, S.; STEINSCHADEN, R.; PIGNITTER, M. Strategies to increase the oxidative stability of cold pressed oils. **Lwt**, v. 106, n. January, p. 72–77, 2019.

GUASCH-FERRÉ, M; LIU, G; LI, Y. Olive Oil Consumption and Cardiovascular Risk in U.S. Adults. **Journal of the American College of Cardiology**, v. 75, n. 15, p. 1729–1739, 2020.

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Contribution to further understanding of the evolution of sunflower oil submitted to frying temperature in a domestic fryer: Study by ¹H Nuclear Magnetic Resonance. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 17, p. 7790–7799, 2009.

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α,β unsaturated aldehydes. **Food Chemistry**, v. 131, n. 3, p. 915–926, 2012a.

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Monitoring by ¹H nuclear magnetic resonance of the changes in the composition of virgin linseed oil heated at frying temperature. Comparison with the evolution of other edible oils. **Food Control**, v. 28, n. 1, p. 59–68, 2012b.

HAFER, E; HOLZGRABE, U; WIEDEMANN, S. NMR Spectroscopy: Determination of Peroxide Value in Vegetable and Krill Oil by Using Triphenylphosphine as Tagging Reagent. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 5, p. 1–11, 2020.

HRÁDKOVÁ, I; MERKL, R; SMIDRKAL, J. Antioxidant effect of mono- and dihydroxyphenols in sunflower oil with different levels of naturally present tocopherols. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 7, p. 747–755, 2013.

HUANG, T.; WANG, P.; YANG, S. Cosmetic and Therapeutic Applications of Fish Oil ' s Fatty Acids on the Skin. p. 1–20, 2018.

KASPRZAK, M; RUDZINSKA, M; PRZYBYLSKI, R. The degradation of bioactive compounds and formation of their oxidation derivatives in refined rapeseed oil during heating in model system. **Lwt**, v. 123, n. September 2019, 2020.

KHOR, Y; HEW, K; FARIDAH, A. Oxidation and polymerization of triacylglycerols: In-depth investigations towards the impact of heating profiles. **Foods**, v. 8, n. 10, p. 1–15, 2019.

KRIS-ETHERTON, P. M.; GRIEGER, J. A.; ETHERTON, T. D. Dietary reference intakes for DHA and EPA. **Prostaglandins Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 81, n. 2–3, p. 99–104, 2009.

LI, J; GU, Z; PAN, Y. Dietary supplementation of α -linolenic acid induced conversion of n-3 LCPUFAs and reduced prostate cancer growth in a mouse model. **Lipids in Health and Disease**, v. 16, n. 1, p. 1–9, 2017.

LIAN, Z; PERRARD, X; PENG, X. Replacing Saturated Fat With Unsaturated Fat in Western Diet Reduces Foamy Monocytes and Atherosclerosis in Male Ldlr-/- Mice. **Arteriosclerosis, thrombosis, and vascular biology**, v. 40, n. 1, p. 72–85, 2020.

LIBERTY, J. T.; DEHGHANNYA, J.; NGADI, M. O. Effective strategies for reduction of oil content in deep-fat fried foods: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 92, n. August, p. 172–183, 2019.

LIM, S. Y. et al. Detection of fresh palm oil adulteration with recycled cooking oil using fatty acid composition and ftir spectral analysis. **International Journal of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 2428–2451, 2018.

LIN, L; ALLEMEKINDERS, H; DANSBY, A. Evidence of health benefits of canola oil. **Nutrition Reviews**, v. 71, n. 6, p. 370–385, 2013.

LIU, S; ZHONG, Y; SHEN, M. Changes in fatty acids and formation of carbonyl compounds during frying of rice cakes and hairtails. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 101, n. 235, p. 103937, 2021.

MALLAMACE, D.; LONGO, S.; CORSARO, C. Proton NMR study of extra Virgin Olive Oil with temperature: Freezing and melting kinetics. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 499, p. 20–27, 2018.

MARÍA D. GUÍLLEN, A. R. Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 688–696, 2003.

MAZIDI, M; GAO, H, SHIVAPPA, N. The relationship of plasma Trans fatty acids with dietary inflammatory index among US adults. **Lipids in Health and Disease**, v. 16, n. 1, p. 1–6, 2017.

MBA, O. I.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. Thermostability and degradation kinetics of tocochromanols and carotenoids in palm oil, canola oil and their blends during deep-fat frying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 82, p. 131–138, 2017.

MEZZA, G; BORGARELLO, A; GROSSO, N. Antioxidant activity of rosemary essential oil fractions obtained by molecular distillation and their effect on oxidative stability of sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 242, n. August 2017, p. 9–15, 2018.

NAPOLITANO, G. E.; YE, Y.; CRUZ-HERNANDEZ, C. Chemical Characterization of a High-

Oleic Soybean Oil. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 5, p. 583–589, 2018.

NEFF, W; SELKE, E; MOUNTS, T. Effect of triacylglycerol composition and structures on oxidative stability of oils from selected soybean germplasm. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 2, p. 111–118, 1992.

NOGUEIRA, M; SCOLARO, B; MILNE, G. Oxidation products from omega-3 and omega-6 fatty acids during a simulated shelf life of edible oils. **Lwt**, v. 101, n. July 2018, p. 113–122, 2019.

OKE, E; IDOWU, M; SOBUKOLA, O. Frying of Food: A Critical Review. **Journal of Culinary Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 107–127, 2018.

PALLA, C; GIACOMOZZI, A; GENOVESE, D. Multi-objective optimization of high oleic sunflower oil and monoglycerides oleogels: Searching for rheological and textural properties similar to margarine. **Food Structure**, v. 12, p. 1–14, 2017.

PINTO, V; DOS ANJOS, M; PINTO, N. Analysis of thermal degradation of Brazilian palm oil by quantitative ¹H NMR and chemometrics. **Food Control**, v. 130, n. July, p. 1–9, 2021.

RAFAEL, C; FRANCISCO, L; MAEDA, V. Evaluation of the oxidative stability of chia oil-loaded microparticles by thermal , spectroscopic and chemometric methods. **LWT**. v. 87, p. 498–506, 2018.

RAHMAN, H.; HAMMAD, T.; SHARMA, S. Effects of EPA+DHA Combination on Cardiovascular Outcomes: A Meta-Analysis. **Journal of Clinical Lipidology**, v. 14, n. 4, p. 549, 2020.

RAUF, A.; HASSAN, M. F. **Chemistry of Long-Chain α,β -Unsaturated Fatty Acid and Reactions Thereof**. AOCS Press. p.405-430. 2017.

ROMANIĆ, R. Cold pressed sunflower (*Helianthus annuus* L.) oil. **Cold Pressed Oils**, p. 197–218, 2020.

SAINI, R. K.; KEUM, Y. S. Omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids: Dietary sources, metabolism, and significance — A review. **Life Sciences**, v. 203, n. April, p. 255–267, 2018.

SAXENA, V; HASAN, A; SHARMA, S. Edible oil nanoemulsion : An organic nanoantibiotic as a potential biomolecule delivery vehicle. v. 4037, n. July, 2017.

SCHAICH, K. M. **Lipid Oxidation: New Perspectives on an Old Reaction**. Bayley's

Industrial Oil and Fat Products. p.1-72. 2020

SEPPANEN; SAARI CSALLANY, A. The effect of intermittent and continuous heating of soybean oil at frying temperature on the formation of 4-hydroxy-2-trans-nonenal and other α -, β -unsaturated hydroxyaldehydes. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 2, p. 121–127, 2006.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids and Their Health Benefits. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 9, n. January, p. 345–381, 2018.

SOPELANA, P; ARIZABALETA, I; IBARGOITIA, M. Characterisation of the lipidic components of margarines by ^1H Nuclear Magnetic Resonance. **Food Chemistry**, v. 141, n. 4, p. 3357–3364, 2013.

SOPELANA, P.; IBARGOITIA, M. L.; GUILLÉN, M. D. Influence of fat and phytosterols concentration in margarines on their degradation at high temperature. A study by ^1H Nuclear Magnetic Resonance. **Food Chemistry**, v. 197, p. 1256–1263, 2016.

TURAN, S.; KESKIN, S.; SOLAK, R. Determination of the changes in sunflower oil during frying of leavened doughs using response surface methodology. **Journal of Food Science and Technology**, 2021.

UAUY, R; ARO, A; CLARKE, R. Who scientific update on trans fatty acids: Summary and conclusions. **European Journal of Clinical Nutrition**, v. 63, p. S68–S75, 2009.

WANN, A; PERCIVAL, B; WOODASON, K. Comparative ^1H NMR-Based Chemometric Evaluations of the Time-Dependent Generation of Aldehydic Lipid Oxidation Products in Culinary Oils Exposed to Laboratory-Simulated Shallow Frying Episodes : Differential Patterns Observed for Omega-3 Fatty Acid-Conta. p. 1–28, 2021.

WU, G; HAN, S; LI, X. Effect of the phenolic extract of Camellia oleifera seed cake on the oxidation process of soybean oil by ^1H nuclear magnetic resonance during frying. v. 150, n. June, 2021.

ZAUNSCHIRM, M; PIGNITTER, M; KIENESBERGER, J. Contribution of the ratio of tocopherol homologs to the oxidative stability of commercial vegetable oils. **Molecules**, v. 23, n. 1, p. 1–15, 2018.

ZHANG, X.; ZHANG, M.; ADHIKARI, B. Recent developments in frying technologies applied

to fresh foods. **Trends in Food Science and Technology**, v. 98, n. February, p. 68–81, 2020.