

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

IARA DE MELO RODRIGUES

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA E COMPOSTOS VOLÁTEIS FORMADOS  
PELA TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2018

IARA DE MELO RODRIGUES

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA E COMPOSTOS VOLÁTEIS FORMADOS  
PELA TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos, do Departamento de Engenharia de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati

Orientador: Prof. Dr. Evandro Bona

CAMPO MOURÃO

2018



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO LIPÍDICA E COMPOSTOS VOLÁTEIS FORMADOS  
PELA TERMOXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

POR

IARA DE MELO RODRIGUES

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 26 de Novembro de 2018 às 14:40 horas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Profa. Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati  
Orientadora

---

Prof. Dr. Evandro Bona  
Coorientador

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Março  
Membro da banca

---

Profa. Dra. Augusto Tanamati  
Membro da banca

---

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por permitir que tudo acontecesse, que iluminou o meu caminho durante esta caminhada proporcionando saúde, família e amigos para que eu pudesse viver e compartilhar todos os momentos especiais.

A universidade, por esta oportunidade de ingressar no curso, ao corpo docente, direção e administração que trabalham todos os dias para fazer de seus alunos cidadãos em busca de um futuro melhor para todos.

Aos professores pelo conhecimento, pelo exemplo de conduta e responsabilidade no processo de formação profissional. Além de toda a qualidade desempenhada durante as aulas, agradeço também pela paciência e por não deixar de apoiar em momentos de dúvidas e dificuldades.

Meu agradecimento especial a Profa. Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati pela orientação e ao Prof. Dr. Evandro Bona pela coorientação, empenho e disposição em me ajudar neste trabalho, que sem ajuda deles não teria acontecido. Muito obrigado por me auxiliar em toda esta caminhada, me apoiando e dando confiança.

Sou imensamente grata à minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim, aos meus pais, João e Lucineia, pelo amor, incentivo e apoio em todos os momentos. Eles foram importantes desde o primeiro instante quando me ensinaram sobre os valores a serem considerados e princípios necessários para que estivesse apto para sair de casa e levar meus sonhos adiante.

Aos meus irmãos e ao meu namorado, por terem me aguentado e apoiado em todos os momentos de desabafo, terem me dado tantos conselhos valiosos e me apoiado em minhas decisões. Agradeço por estarem presentes em minha vida, e não cuidar apenas de mim, mas de todos que eu amo.

As amigas construídas em Campo Mourão, meus colegas de turma e de moradia que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste, minha gratidão, essa conquista é tão minha quanto de cada um deles.

## RESUMO

RODRIGUES, IARA DE MELO. **Estudo da composição lipídica e compostos voláteis formados pela termoxidação de óleos vegetais** 2018. 41f. Trabalho De Conclusão De Curso (Curso Superior De Engenharia De Alimentos), Departamento De Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Campo Mourão, 2018.

Óleos e gorduras desempenham funções essenciais para os humanos, funcionam como isolante auxiliando na temperatura interna e na integridade dos tecidos, reserva de energia e são transportadores das vitaminas do grupo lipossolúvel, como a vitamina A, D, E e K. Entretanto, quando ingeridos em excesso são prejudiciais à saúde. Quando aquecidos sofrem oxidação, o que os levam a redução do valor nutricional, funcional e a formação de diversos compostos de degradação. O objetivo desse trabalho foi estudar a degradação térmica do óleo de soja, óleo de coco e azeite extra virgem de oliva. Foram utilizadas três amostras de cada óleo, uma sem aquecimento, uma aquecida por 30 e outra por 60 minutos a 180°C. Foram realizadas análises de determinação da composição e qualidade dos óleos através do Manual de Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008), índice de peróxido, índice de acidez, determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta e análise dos compostos voláteis. Para a composição em ácidos graxos foram utilizados ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) obtidos pela reação de transesterificação de acordo com Hartman e Lago (1973), com modificações propostas por Maia e Rodrigues-Amaya (1993) e identificadas por tempo de retenção por cromatografia gasosa, os quais não apresentaram variação com o aquecimento. Na análise do índice de acidez não se teve variação ao aquecer os óleos, no índice de peróxido foram observadas diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) para todos os óleos em especial para o óleo de coco. Na determinação da extinção específica a 232 nm e 270 nm observou que ocorreu aumento significativo ( $P < 0,05$ ) em todas as amostras. Através dos cromatogramas das amostras, foram realizadas análises dos componentes principais para examinar as relações que podem existir entre as amostras e os resultados dos componentes foram comparados por tempo de retenção com padrões de alta pureza. Assim foi possível verificar a formação de compostos voláteis, como a Acroleína, Hexanal, Pentanal, Nonanal, 1-Octen-3-ol.

**Palavras – chave:** Ácidos graxos; Termoxidação; Cromatografia gasosa; Compostos voláteis.

## ABSTRACT

RODRIGUES, IARA DE MELO. **Study of the lipid composition and volatile compounds formed by the thermoxidation of vegetable oils.** 2018. 41p. Trabalho De Conclusão De Curso (Curso Superior De Engenharia De Alimentos), Departamento De Alimentos, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Campo Mourão, 2018

Oils and fats perform essential functions for humans, function as insulators aiding in internal temperature and tissue integrity, energy reserve and are carriers of vitamins of the fat-soluble group, such as vitamin A, D, E and K. However, when ingested are harmful to health. When heated they undergo oxidation, which leads them to reduce the nutritional value, functional and the formation of several degradation compounds. The objective of this work was to study the thermal degradation of soybean oil, coconut oil and extra virgin olive oil. Three samples of each oil were used, one without heating, one heated for 30 and another for 60 minutes at 180°C. Analyzes were carried out to determine the composition and quality of the oils through the Adolfo Lutz Institute Manual of Standards (2008), peroxide index, acidity index, determination of the specific extinction by absorption in the ultraviolet region and analysis of the volatile compounds. For fatty acid composition, fatty acid methyl esters (FAME) obtained by the transesterification reaction according to Hartman and Lago (1973), with modifications proposed by Maia and Rodrigues-Amaya (1993) and identified by retention time by gas chromatography, which did not change with heating. In the analysis of the acidity index there was no variation when heating the oils, in the peroxide index, significant differences ( $P < 0.05$ ) were observed for all oils, especially for coconut oil. In the determination of specific extinction at 232 nm and 270 nm, a significant increase ( $P < 0.05$ ) occurred in all samples. Through the chromatograms of the samples, analyzes of the major components were performed to examine the relationships that may exist between the samples and the results of the components were compared by retention time with high purity standards. Thus it was possible to verify the formation of volatile compounds, such as Acrolein, Hexanal, Pentanal, Nonanal, 1-Octen-3-ol.

**Keywords:** Fatty acids; Thermoxidation; Gas chromatography; Volatile compounds.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Ácidos Graxos.....	16
<b>Figura 2</b> - Esquema de um cromatógrafo a gás.....	22
<b>Figura 3</b> - Esquematização Headspace estático.....	25
<b>Figura 4</b> - Suporte para Microextração em fase sólida (SPME) .....	26
<b>Figura 5</b> – Porcentagens de AGS, AGMI e AGPI presentes no Azeite de oliva extra virgem, Óleo de coco e Óleo de Soja.....	34
<b>Figura 6</b> – Análise dos Componentes Principais.....	40
<b>Figura 7</b> – Distancia de Mahalanobis .....	41
<b>Figura 8</b> – Gráfico de Scores.....	42
<b>Figura 9</b> – Gráfico de Loading.....	43
<b>Figura 10</b> – Amostras no gráfico de Loading.....	44
<b>Figura 11</b> – Seleção no gráfico de Scores .....	44
<b>Figura 12</b> – Cromatograma do Óleo de Soja.....	45
<b>Figura 13</b> – Cromatograma do Óleo de soja ampliado no tempo 11,01 min.....	46
<b>Figura 14</b> – Cromatograma do Azeite extra virgem de oliva ampliado no tempo 11,08 min.....	46
<b>Figura 15</b> – Cromatograma Geral do Azeite extra virgem de oliva.....	48
<b>Figura 16</b> – Pico do Pentanal no cromatograma de Azeite extra virgem de oliva....	48
<b>Figura 17</b> - Pico do Hexanal no cromatograma de Azeite extra virgem de oliva.....	49
<b>Figura 18</b> - Pico do Nonanal no cromatograma de Azeite extra virgem de oliva.....	50
<b>Figura 19</b> - Pico do Pentanal no cromatograma do Óleo de coco.....	53
<b>Figura 20</b> - Cromatograma do Óleo de soja.....	54
<b>Figura 21</b> - Pico da Acroleína no cromatograma do Óleo de soja.....	55
<b>Figura 22</b> - Pico da Acroleína no cromatograma do Óleo de coco.....	55
<b>Figura 23</b> - Pico da 2,4-Decadienal no cromatograma do Óleo de soja.....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição de ácidos graxos.....	19
<b>Tabela 2</b> - Composição em porcentagem de área de ácidos graxos nos óleos originais e aquecidos.....	31
<b>Tabela 3</b> - Índices de Acidez e Peróxidos.....	35
<b>Tabela 4</b> - Extinção específica.....	39



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**AO** – Azeite extra virgem de oliva

**AO30** – Azeite extra virgem de oliva submetido ao aquecimento por 30 minutos

**AO60** - Azeite extra virgem de oliva submetido ao aquecimento por 60 minutos

**AGMI** – Ácido graxo monoinsaturado

**AGPI** – Ácido graxo poli-insaturado

**AGS** – Ácido graxo saturado

**AGs** – Ácidos Graxos

**ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**BHA** – Butil-hidroxi-anisol

**BHT** – Butil-hidroxitolueno

**CNNPA** – Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

**IMETRO** – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

**LDL** – Low-density lipoprotein (Lipoproteína de baixa densidade)

**OC** – Óleo de coco

**OC30** – Óleo de coco submetido ao aquecimento por 30 minutos

**OC60** - Óleo de coco submetido ao aquecimento por 60 minutos

**OS** – Óleo de soja

**OS30** – Óleo de soja submetido ao aquecimento por 30 minutos

**OS60** - Óleo de soja submetido ao aquecimento por 60 minutos

**RDC** – Resolução de Diretoria Colegiada

**SPME** – Micro Extração em Fase sólida

**TBHQ** – Terc-butil-hidroquinona

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivo geral.....	15
2.2. Objetivos específicos .....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1. Ácidos graxos .....	16
3.2. Óleos vegetais .....	17
3.3. Óleo de soja.....	18
3.4. Óleo de coco.....	19
3.5. Azeite extra virgem de oliva .....	20
3.6. Índice de acidez.....	21
3.7. Índice de peróxido.....	22
3.8. Cromatografia gasosa.....	23
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
4.1. Amostragem e preparo das amostras .....	25
4.2. Determinação da composição e qualidade dos óleos .....	25
4.2.1. <i>Preparação, separação e identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos.....</i>	<i>25</i>
4.2.2. <i>Índice de acidez.....</i>	<i>26</i>
4.2.3. <i>Índice de peróxido .....</i>	<i>27</i>
4.2.4. <i>Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta. ....</i>	<i>28</i>
4.3. Condições de extração por SPME e análise cromatográfica .....	28
4.4. Tratamento de dados.....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>31</b>
5.1. Determinação da composição e qualidade dos óleos .....	31
5.1.1. <i>Composição em ácidos graxos.....</i>	<i>31</i>
5.1.2. <i>Índice de acidez e peróxido. ....</i>	<i>35</i>
5.1.3. <i>Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta. ....</i>	<i>39</i>

5.2. Compostos voláteis SMPE.....	41
<b>6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>60</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>61</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras, são lipídios de origem animal e ou vegetal, que para os humanos desempenham funções essenciais como fonte de reserva de energia, síntese de outras substâncias ou melhor funcionamento destas, como as vitaminas lipossolúveis, fosfolipídios e esteróis. Em relação a estrutura, os óleos e gorduras são formados a partir de ácidos graxos, que se encontram esterificados com o glicerol, formando os triacilgliceróis (SCHERR; RIBEIRO, 2009). As propriedades físico-químicas desses lipídios, como ponto de fusão, peso específico, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica e oxidativa dependem da estrutura e distribuição dos ácidos graxos presentes (ARAÚJO, 2008; WOOLLEY; PETERSEN, 1994).

As gorduras com grande conteúdo de ácidos graxos insaturados são líquidas e denominadas óleos (BARCZA, 2017), mas a diferença entre óleo e gordura foi definida pelo Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA, resolução nº 20/77), onde utiliza a temperatura de 25°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão se situa abaixo de tal temperatura (VISENTAINER; FRANCO, 2006).

Os óleos vegetais, como oriundos das sementes de canola, girassol, milho, soja (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014), e também o azeite de oliva (PESTANA-BAUER; GOULARTE-DUTRA; ZAMBIAZI, 2011), apresentam elevado teor de ácidos graxos insaturados, o que faz esses óleos serem mais suscetíveis ao processo de oxidação do que gorduras saturadas (PAUL; MITTAL, 1997; LOLOS; OREOPOULOU; TZIA, 1999).

O óleo de soja obtido de sementes de *Glycine max* (L.) é um dos mais consumidos nacionalmente (MILHOMEM, 2005). A composição média em ácidos graxos deste óleo é 20,0%, 26,7% e 66,7% de ácido graxo saturado (AGS), monoinsaturado (AGMI) e poli-insaturado (AGPI), respectivamente (O'BRIEN, 2000).

Outro produto importante para economia mundial e como valor nutricional, é o azeite de oliva contendo em média 73% ácidos graxos monoinsaturados e 9% de ácidos graxos poli-insaturados (SALES, 2005).

O processo de hidrogenação dos óleos insaturados é utilizado para obter um

produto com características de maior estabilidade, facilidade no transporte, armazenamento e aumento de vida de prateleira, quando comparadas à matéria prima original. Entretanto, o consumo de gordura hidrogenada está relacionado e tem contribuído para o aumento do LDL (Low Density Lipoprotein), aumento da probabilidade de desenvolver diabetes, obesidade e consequentes problemas cardiovasculares (ENING, 2000).

As principais causas da degradação de óleos envolvem a hidrólise, a oxidação e a polimerização, associadas a formação de produtos indesejáveis que afetam a qualidade do produto, diminuindo suas características sensoriais e valor nutricional. A oxidação ocorre quando o oxigênio reage com ácidos graxos insaturados. Esta reação pode ser acelerada pela presença de íons metálicos, luz e temperatura. Sendo assim é necessário a adição de um antioxidante, retardando os níveis de energia para que a reação não ocorra (CORSINI, 2006).

O processo de oxidação lipídica pode levar a formação de diversos compostos com características toxicológicas, como os de compostos carbonila (CC) de baixo peso molecular, especialmente aldeídos, como o malonaldeído, a acroleína e outros 2-alcenais; o 2, 4-decadienal, o 2,4-nonadienal, o 4-hidroxinonenal, o 4-hidroxihexenal e os alcanais também são formados. Estes diversos aldeídos, especialmente o malonaldeído, são capazes de combinarem-se com as mais diversas moléculas dentro do organismo, provocando modificações de proteínas, lipídios, carboidratos e outras reações, que resultam na lesão do material genético e mutações (ESTERBAUER, 1993).

A oxidação de óleos e gorduras leva, além da redução do valor nutricional e funcional dos mesmos, a formação de diversos compostos de degradação. (SANIBAL; FILHO, 2002). As modificações provocadas nos óleos e gorduras, são classificadas como primárias, sendo as alterações na composição dos ácidos graxos insaturados e secundárias, com a formação de produtos de degradação (ALMEIDA-DORIA; REGITANO-D'ARCE, 2000).

Os antioxidantes ajudam a prevenir a oxidação lipídica, através da remoção ou inativação dos radicais livres, pela doação de átomos de hidrogênio, interrompendo a reação em cadeia. Podem ser sintetizados ou ocorrer de forma natural em óleos vegetais, como os tocoferóis (RAMALHO; JORGE, 2006). Os principais antioxidantes utilizados na indústria alimentícia são os sintéticos, como os

butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butilhidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), e os naturais que são os extratos vegetais e os tocoferóis (BILIBIO; SOUZA; BERTOLIN, 2007).

A técnica do headspace é feita através da análise de uma fase vapor que se encontra acima de uma matriz sólida ou líquida, geralmente aplicada a amostras com número maior de impurezas, onde os componentes químicos analisados devem ser voláteis ou semivoláteis (ALMEIDA, 2004).

A Cromatografia Gasosa (CG) permite que os analitos sejam identificados e quantificados. Entretanto quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada no cromatógrafo gasoso. Portanto, a análise depende de um método adequado de preparo da amostra. Um dos métodos é a Microextração em fase sólida (SPME), que não utiliza solvente, tem alto poder de concentração e facilita o transporte do material extraído no cromatógrafo (PAWLISZYN, 1997). Neste trabalho amostras de óleo de soja, coco e azeite extra virgem de oliva foram submetidos a termoxidação e os compostos voláteis analisados e separados por cromatográfica gasosa com o uso de SPME e headspace.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Estudar a composição lipídica e compostos voláteis do óleo de soja, óleo de coco e azeite extra virgem de oliva submetidos ao aquecimento.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Submeter, separadamente, os óleos ao processo oxidativo no estresse térmico;
- Expor, os óleos oxidados ao processo de adsorção na fibra, avaliando as melhores condições de tempo e temperatura;
- Determinar as melhores condições de análises cromatográficas para separação e identificação dos padrões, e aplicar as mesmas condições nas amostras;
- Utilizar a técnica analítica de Microextração em Fase Sólida no estudo dos produtos voláteis da degradação térmica do óleo de soja, óleo de coco e azeite extra virgem.
- Utilizar a cromatografia gasosa para separar e identificar os ácidos graxos que compõem as amostras de óleo antes e após a termoxidação.
- Utilizar análises estatísticas para avaliar diferenças entre os resultados obtidos
- Analisar os componentes principais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Ácidos graxos

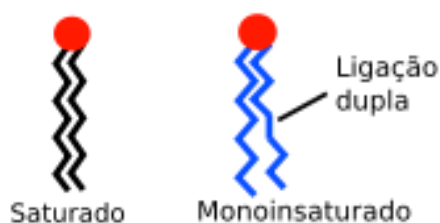
Os ácidos graxos são formados por longas cadeias de carbonos e de um agrupamento de carboxila em uma extremidade, denominados assim ácidos carboxílicos. A estrutura fundamental de um lipídio é normalmente composta por AG ou estruturas diretamente ligadas a ele e são utilizadas como combustível pelas células, constituindo uma das principais fontes de energia junto com a glicose e as proteínas. (CURI *et al.*, 2002).

Os lipídios desempenham várias funções celulares no organismo e são a principal forma de armazenamento de energia, atuam no transporte de vitaminas lipossolúveis, como precursores de hormônios e podem ser considerados em alguns grupos como funcionais (PINHEIRO; PORTO; MENEZES; 2005).

Os AGs unidos por ligações simples são denominados de gorduras saturadas, dado que seus carbonos se encontram saturados de ligações com os átomos de hidrogênio. Quando os carbonos não estão saturados, podem ser classificados em monoinsaturados apresentando uma ligação dupla e poli-insaturados contendo mais de uma ligação dupla (MOREIRA; CURI; MANCINI, 2002). Também podem ser classificados quanto à disposição dos átomos ao redor das ligações duplas de carbono, ácidos graxos insaturados cis ou trans. As gorduras trans (ácidos graxos insaturados trans), podem ser produzidas de forma artificial, com objetivo de aumentar a durabilidade e melhorar a textura dos alimentos processados como margarinas e biscoitos (CURI *et al.*, 2002).

Os AGs saturados possuem geralmente uma cadeia de forma estendida com uma conformidade quase linear, essa configuração proporciona a interação entre as cadeias, permitindo um empacotamento desta. Para os AGs insaturados a cadeia apresenta dobramentos rígidos devido as ligações duplas, assim as interações entre as cadeias e o grau de empacotamento são menores.



**Figura 1 – Ácidos Graxos.**

Fonte: Google Imagens

Devido as interações e o tamanho das cadeias dos AGs são definidos os pontos de fusão, sendo que os saturados possuem um maior empacotamento, dificultando o rompimento, ou seja, maior energia necessária para rompe-la, então maior será o ponto de fusão, obtendo a configuração sólida a temperatura ambiente (RAMALHO; SUAREZ, 2012). Já os insaturados são líquidos a temperatura ambiente, devido ao pequeno grau de empacotamento de sua cadeia. Segundo a ANVISA (RDC Nº 270), determina que os óleos se apresentam líquidos a temperatura de 25°C e gorduras sólidas ou pastosas a mesma temperatura.

Existem ácidos graxos que não podem ser sintetizados pelos seres humanos e que possuem um papel fundamental no nosso organismo, os quais são denominados ácidos graxos essenciais. Dentre todos destacam-se o ácido linolênico (ômega-3) e ácido linoleico (ômega-6) por possuírem vários efeitos sobre a resposta imune e inflamatória do organismo (CASA NOVA; MEDEIROS, 2011).

A determinação da composição de ácidos graxos é um fator importante para se comprovar a autenticidade de óleos. As técnicas utilizadas incluem a derivatização (transformando os ácidos em ésteres metílicos), para posteriormente serem identificados e quantificados.

### 3.2. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são obtidos de grãos ou sementes, seu processo de

extração é realizado através de prensagem a frio ou extração por solvente. Alguns óleos, como o óleo do fruto da palma e oliva, não são produzidos através da semente, mas através da prensagem da polpa da fruta, o endosperma. (RAMALHO; SUAREZ, 2013)

Normalmente os óleos possuem um número maior de insaturações e expressam um menor ponto de fusão, a maioria dos seus ácidos graxos apresentam cadeia carbônica de 16 a 18 carbonos, com exceção do óleo de coco que apresenta 12 átomos de carbono na sua constituição. (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014)

A ANVISA pela RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 determina a composição de ácidos graxos para cada tipo de óleo e gordura. Na tabela abaixo é possível a verificação da quantidade permitida para cada g/100g de óleo.

**Tabela 5** – Composição de ácidos graxos em gramas do ácido por 100 gramas do óleo.

	Nome	Azeite Extra virgem	Óleo de coco	Óleo de Soja
<b>C6:0</b>	Ácido caprótico		0,4 - 0,6	
<b>C8:0</b>	Ácido caprilico		5,0 - 10,0	
<b>C10:0</b>	Ácido capricho		4,5 - 8,0	
<b>C12:0</b>	Ácido láurico		43,0 - 51,0	<0,1
<b>C14:0</b>	Ácido mirístico	<0,05	16,0 - 21,0	<0,5
<b>C16:0</b>	Ácido palmítico	7,5 - 20,0	7,5 - 10,0	7,0 - 14,0
<b>C16:1</b>	Ácido palmitoléico	0,3 - 3,5		<0,5
<b>C18:0</b>	Ácido esteárico	0,5 - 5,0	2,0 - 4,0	1,4 - 5,5
<b>C18:1</b>	Ácido oléico	55,0 - 83,0	5,0 - 10,0	19,0 - 30,0
<b>C18:2</b>	Ácido linoleico	3,5 - 21,0	1,0 - 2,5	44,0 - 62,0
<b>C18:3</b>	Ácido linolênico	<0,9	<0,5	4,0 - 11,0
<b>C20:0</b>	Ácido estearidônico	<0,6		<1,0
<b>C20:1</b>	Ácido gadoléico	<0,4		<1,0
<b>C22:0</b>	Ácido behênico	<0,2		<0,5

Fonte: ANVISA, 2015.

### 3.3. Óleo de soja

O óleo de soja é um subproduto do farelo, extraído da semente da soja (*Glycine hispida*) por um processo de prensagem ou extração por solvente e em seguida é clarificado e refinado. De acordo com a ANVISA, sua composição é dada por aproximadamente 20% de AG saturado, 27% de AG monoinsaturado e 53% de ácido graxo poli-insaturado.

Segundo a EMBRAPA (2017), o Brasil é segundo maior produtor de óleo de soja, com um consumo anual chegando a 3,2 milhões de toneladas. A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) estima que 8,05 milhões de toneladas de óleo de soja são processados pela indústria no Brasil, e espera que demanda interna por óleo de soja deve mais do que dobrar nos próximos quatro anos.

Rico em AGs poli-insaturados, o óleo de soja contém ômega-3 e ômega-6 que são essenciais para a saúde, participando em várias funções cerebrais e no sistema nervoso. Entretanto o consumo excessivo de AGs poli-insaturados pode trazer riscos à saúde, doenças cardíacas, distúrbios digestivos e aumento de peso, isso em razão da oxidação e rancificação do óleo quando submetidos ao calor, oxigênio e umidade. Ao ser oxidados os óleos formam radicais livres, que danificam células saudáveis, modificando as cadeias de DNA e RNA, consequentemente causando mutações nos tecidos (MARTIN *et al.*, 2006).

Para combater os radicais livres formados na oxidação e rancificação adiciona-se agentes antioxidantes naturais ou sintéticos. Os antioxidantes sintéticos mais utilizados são os butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), que no Brasil é controlado pelo Ministério da Saúde que limita 200 mg/kg. Já os naturais podem ser tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas, permitido a adição de até 300 mg/kg. (RAMALHO; JORGE, 2006).

### **3.4. Óleo de coco**

O coqueiro (*Cocos nucifera*), membro da família *Arecaceae* (família das palmeiras), foi introduzida no Brasil pelos portugueses, disseminando-se principalmente pelo litoral nordestino. O coqueiro é uma árvore que pode crescer até

30 metros de altura, e apresenta folhas pinadas de três a seis metros de comprimento (BONTEMPO, 2008).

O coco é um fruto carnoso com uma casca fibrosa, endocarpo duro e polpa esbranquiçada e succulenta (HANDAYANI; SULISTYO; RAHAY, 2009). São ricos em proteínas, gorduras, calorias, vitaminas A, B1, B2, B5 e C, potássio, sódio, fósforo, cloro e fibras. A polpa do coco é rica em gorduras saturadas, à medida que ela amadurece, seu teor de gordura aumenta, assim é utilizada na extração de óleo. (SILVA, 2012).

O óleo de coco é rico em AGs saturados, onde 20% corresponde ao Ácido Mirístico (14:0) e contém grande quantidade de glicerol, entretanto não é sólido a temperatura ambiente, em consequência de sua composição ter 70% de AGs saturados de cadeia média. Devido à grande saturação são óleos mais estáveis, consequentemente demoram para oxidar, assim não formam radicais livres rapidamente (ENIG, 1996).

### **3.5. Azeite extra virgem de oliva**

A Oliveira é uma árvore de origem mediterrânea, que produz frutos chamados azeitonas, quais são utilizados para fazer o azeite. As árvores possuem pouca altura e tronco retorcido, e as azeitonas são constituídas por um caroço, que contém a semente, e por uma camada externa carnuda que contém alto teor de óleo, o qual é extraído, obtendo-se a partir dele, o azeite (VIEIRA, 2008).

De acordo com o INMETRO (2015) podem ser classificados quanto ao processo de extração, obtidos por processos mecânicos ou outros meios físicos que não comprometam as condições térmicas para que não levam a deterioração. Para o azeite de oliva refinado, acrescenta-se o refino nos meios de extração.

Durante o crescimento e maturação do fruto desenvolve-se compostos fenólicos, quais são transferidos para o azeite, protegendo-o da degradação (CARVALHO, 2017). Existem várias classes de fenóis na composição azeite, ácidos fenólicos, álcoois fenólicos, e flavonoides, por exemplo. Também é uma fonte rica

em vitamina E e antioxidantes, que são capazes de combater os radicais livres, que envelhecem as células. Assim, possuem propriedades com efeito protetor contra uma série de doenças degenerativas.

O azeite de oliva é rico em ácidos graxos monoinsaturados, contém mais de 55% de ácido oleico (C18:1, cis 9), este ácido é um dos grandes responsáveis pela qualidade nutricional do azeite, bem como pela grande estabilidade à oxidação e alterações induzidas pelo processo de aquecimento. Pode contribuir para redução das concentrações sanguíneas das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) (ITALIAN FOOD, 2015).

Para dar aroma e paladar específico de azeite de oliva são necessários mais de 70 compostos de ácidos graxos, incluindo produtos da degradação oxidativa. Dentre eles são os aldeídos, como o hexanal, nonanal, 1-hexanol, 2,4-decadienal, os hidrocarbonetos, os álcoois, as cetonas, os éteres e ésteres, assim como os derivados do furano e do tioterpeno (ITALIAN FOOD, 2015).

### **3.6. Índice de acidez**

A determinação do índice de acidez é um parâmetro químico que permite uma avaliação do estado de conservação do óleo, a qual está relacionada com a quantidade de ácidos graxos livres (FILHO; SINIBAL, 2002).

Os óleos possuem diferentes tipos de ácidos graxos, podendo ter diversos tamanhos de cadeias. Quando as cadeias são quebradas, esses ácidos graxos se partem em pequenas estruturas, ficando com seus íons de hidrogênio soltos no alimento. Essa quebra ocorre devido a decomposição, que dá através da luz e calor, chamada de Rancidez hidrolítica (MACHADO; CHAVES; ANTONIASSI, 2006).

A Rancidez modifica as características físico-química do óleo, ele se torna escuro e viscoso, dessa forma tem sua acidez aumentada e desenvolve um odor desagradável. Portanto, a acidez está relacionada com a qualidade e grau de pureza dos ácidos graxos, quanto maior o valor da acidez maior será o grau de

decomposição do óleo. O índice de acidez é definido como massa (mg) de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais (OSAWA; GONCALVES; RAGAZZI, 2006).

Pela RDC 270 (Resolução de Diretoria Colegiada) da ANVISA de 22/09/2005, os valores máximos permitidos para os índices de acidez são de 0,3 g/100 g em ácido oleico para o óleo de soja refinado, 5 g/100g para óleo ou gordura de coco babaçu bruto, 0,3 g/100g para o óleo de coco refinado e 1,0 g/100 g em ácido oleico para Azeite de oliva extra virgem.

### **3.7. Índice de peróxido**

O índice de peróxido é um indicador do estado da oxidação, e sua presença é sinal de que há deterioração no sabor e odor. Os radicais livres, em contato com oxigênio, formam peróxidos que em reação com outra molécula oxidável, induz a formação de hidroperóxido e outros radicais livres. (ZANELA, *et al.*, 2008).

A oxidação está diretamente relacionada com os ácidos graxos insaturados, onde o oxigênio reage com suas duplas ligações formando os primeiros compostos, os peróxidos. Estes compostos produzem reações paralelas através dos hidroperóxidos formados. A oxidação é a principal forma de deterioração da qualidade de óleos e gorduras, os níveis de oxidação dependem principalmente das condições de armazenamento, temperatura, presença de luz e da disponibilidade de oxigênio (KANAVOURAS, 2005).

Os hidroperóxidos dão origem a radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres. Os radicais livres formados possuem estabilidade fraca, e quando sua concentração atinge certo nível, acabam se decompondo ou rompendo-se, formando produtos de massa molecular mais baixa (aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres), os quais são voláteis e responsáveis pela rancificação. (SOUZA, 2008).

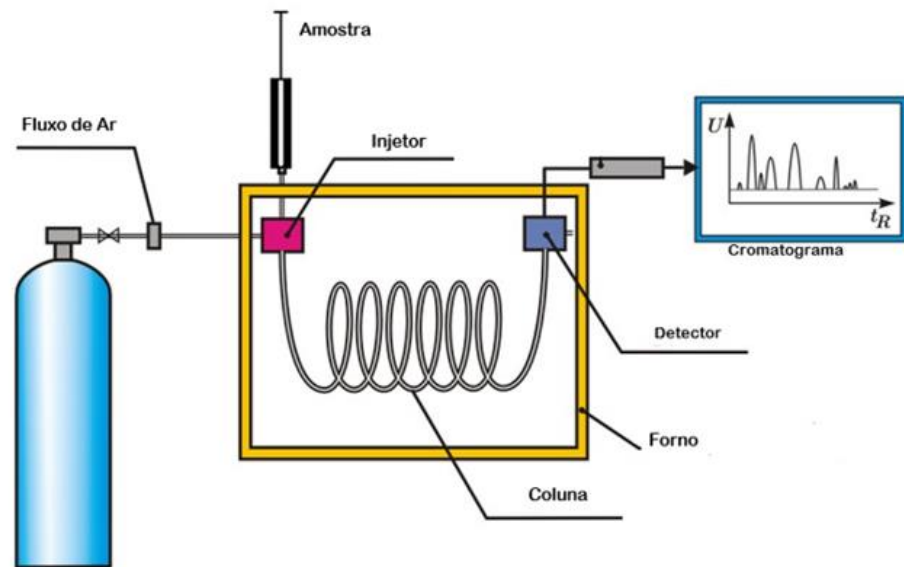
Os índices de peróxidos atingem um pico e depois declinam, a partir daí tem-se o aumento nas concentrações dos produtos secundários da oxidação. Os aldeídos voláteis são importantes para a característica do aroma dos óleos oxidados. O hexanal normalmente é formado durante a oxidação, através de hidroperóxidos, então deve ser monitorado para avaliar a formação de produtos secundários da oxidação, como o malondialdeído. (SOARES, 2012).

### **3.8. Cromatografia gasosa**

A cromatografia é utilizada para a separação e quantificação de compostos voláteis ou semivoláteis com características semelhantes em misturas complexas. Trata-se de uma separação de misturas por interação diferencial, ocorre na coluna, tendo duas fases envolvidas, uma fase estacionária que reside dentro da coluna e uma fase móvel (líquido ou gás), que se move sobre a coluna. A função da fase estacionária na coluna é separar componentes diferentes, causando a uma saída da coluna em um tempo diferente (tempo de retenção).

Os cromatografos são compostos por um injetor, onde é inserida a amostra e deve estar com alta temperatura para que vaporize a amostra, logo a baixo a entrada do gás de arraste. Em seguida devem ser conectados a uma coluna, que fara a separação das amostras em diferentes taxas, dependendo de várias propriedades físicas e químicas e suas interações com o recheio da coluna, por último é o detector por ionização em chama (FID), onde detecta a formação de íons pela combustão da amostra na presença de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, origina uma corrente elétrica no coletor gerando um sinal. (PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008)

**Figua 2** – Esquema de um cromatógrafo a gás.



Fonte: Giorgi Dal Pont (2018), modificado.



## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Amostragem e preparo das amostras**

O estudo foi realizado utilizando óleo de coco (OC), óleo de soja (OS) e um azeite extra virgem (AE), adquiridas em estabelecimento comercial local, em fevereiro 2018. Foram colocados, separadamente num béquer de 250 mL, alíquotas de 150 mL de cada amostra, sendo essas aquecidas em banho de glicerina numa chapa de aquecimento, sob agitação magnética e temperatura controlada de 180 °C por 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas, armazenadas em frasco âmbar, identificadas (OC30), (OS30) e (AO30) e acondicionadas a -18 °C até a realização das posteriores análises em triplicata. O procedimento descrito acima foi repetido para o tempo de aquecimento de 60 min, sendo as amostras identificadas (OC60), (OS60) e (AO60).

### **4.2. Determinação da composição e qualidade dos óleos**

As amostras de óleos originais (sem aquecimento) e as submetidas ao aquecimento foram analisadas quanto aos índices de acidez (IA), índice de peróxido (IP), dienos e trienos conjugados, de acordo com o Manual de Normas do Instituto Adolfo Lutz (2008) e composição em ácidos graxos e compostos voláteis.

#### **4.2.1. *Preparação, separação e identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos***

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) foram obtidos pela reação de transesterificação de Hartman e Lago (1973), com modificações por Maia e Rodrigues-Amaya (1993). A separação dos FAMEs ocorreu num cromatógrafo a gás equipado com uma coluna capilar modelo BPX-70 (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura do filme, SGE Palo Alto, CA, USA) com fase 70% Cianopropil

polisilfenil-siloxano otimizado para FAME. As condições operacionais do GC foram: temperaturas do detector por ionização de chamas (FID) de 240 °C e injetor de 230 °C com divisão de amostra de 1:50, sendo 1 µL o volume de injeção. A temperatura inicial da coluna foi de 160 °C por 2,0 minutos, logo foi aumentada a uma taxa de 2 °C.min<sup>-1</sup> até 170 °C mantida por 2,0 min, na sequência a temperatura foi aumentada a 4 °C.min<sup>-1</sup> até 180 °C por 4,0 min e finalmente foi usada uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 235 °C mantendo esta temperatura durante 9,0 min. O gás de arraste foi o hidrogênio de alto grau de pureza com fluxo de 1,24 mL.min<sup>-1</sup> e velocidade linear de 35,4 cm.s<sup>-1</sup>. O gás auxiliar (*make-up*) foi o nitrogênio a 30,0 mL.min<sup>-1</sup>. A chama do FID foi produzida com hidrogênio (30,0 mL.min<sup>-1</sup>) e ar sintético (300,0 mL.min<sup>-1</sup>), ambos com alto grau de pureza.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi feita por comparação dos tempos de retenção com padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco). As áreas dos picos foram integradas utilizando software GCsolution versão 2.41 (Shimadzu) e os resultados da composição de ésteres metílicos dos ácidos graxos foram expressos em porcentagem de área relativa, da média de três injeções.

#### **4.2.2. Índice de acidez**

Foram pesadas aproximadamente 2,000 g de amostra devidamente homogeneizada em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25,0 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Logo após adicionou duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 Mol.L<sup>-1</sup> até o aparecimento da coloração rósea, a qual persistiu por 30 segundos. Realizou-se o mesmo procedimento com um controle (branco). Os resultados foram expressos porcentagem de mg de KOH/g e em porcentagem de ácido oleico, através das equações 1 e 2. (Instituto Adolfo Lutz, 2008).

$$\frac{v \times f \times M \times 5,61}{p} = \% \text{ Acidez em } \frac{\text{mg de KOH}}{g} \quad (1)$$

e

$$\frac{v \times f \times M \times 28,2}{p} = \% \text{ Acidez em ácido oleico} \quad (2)$$

v = nº de mL de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

M = molaridade

#### 4.2.3. Índice de peróxido

Pesou-se aproximadamente 2,000 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 30 mL de uma solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou até a dissolução da amostra. Em seguida foi colocado 0,5 mL de uma solução saturada de KI e deixou em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>, sob constante agitação até que a coloração amarela quase desaparecer, assim acrescentou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. O procedimento foi repetido com um controle (branco). As análises foram realizadas em triplicata e o resultado expresso como a média obtida da equação 3 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

$$\frac{N \times f \times (A - B) \times 1000}{p} = \text{Índice de peróxido em } \frac{\text{meq}}{\text{Kg}} \quad (3)$$

A = nº de mL da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra

B = nº de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 gasto na titulação do branco

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio

f = fator da solução de tiosulfato de sódio. P = nº de g da amostra

#### **4.2.4. Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta.**

Inicialmente calibrou-se o espectrofotômetro USB-ISS-UV-VIS (Red Tide) com leituras individuais do padrão (Ciclohexano).

Pesou-se aproximadamente 0,1 g da amostra em um balão volumétrico de 10,0 mL. Em seguida o balão foi completado com ciclohexano grau HPLC. Preencheu-se a cubeta com a solução do balão e em seguida mediu a absorbância a 270 e 232 nm. Os resultados foram expressos em porcentagem através da equação 4.

$$E_{1cm}^{1\%} = \frac{A\lambda}{(c \times l)} \quad (4)$$

$E_{1cm}^{1\%}$  = extinção específica no comprimento de onda  $\lambda$ ;

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

c = concentração da solução, em g/100 mL;

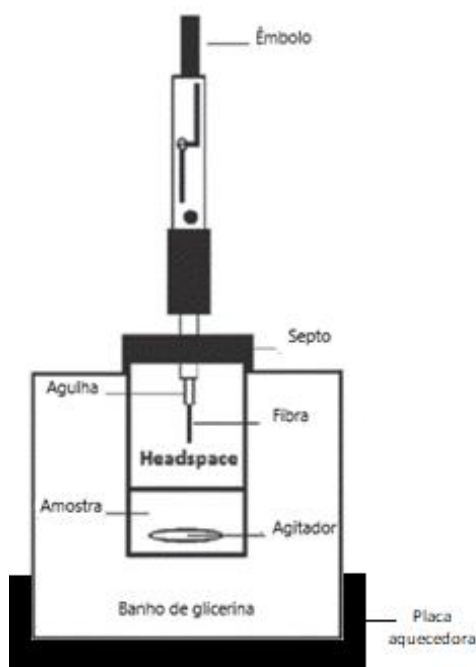
l = caminho óptico da cubeta, em cm

### **4.3. Condições de extração por SPME e análise cromatográfica**

Primeiramente uma alíquota de 10 mL de amostra foi colocada em frasco vial de 40,0 mL devidamente fechado. Em seguida este foi colocado num banho de

glicerina a 65 °C, numa chapa aquecedora e sob agitação magnética por 5 min até a estabilização e equilíbrio térmico. Em seguida, a fibra, Divinylbenzeno/Carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS – 50/30 µm, Supelco, foi exposta ao sistema em aquecimento, permanecendo por 30 min (Figura 3). Após o tempo de exposição, a fibra foi recolhida no holder e imediatamente inserida manualmente no injetor do cromatógrafo a gás.

**Figura 3** – Esquematização Headspace estático.



**Fonte:** Queiroz et al. (2001), modificado.

A separação dos compostos voláteis foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus, onde a fibra ficou exposta por 5 min no injetor manual a 250 °C. Foi utilizada uma coluna capilar RTX-1 (30 m, 0,53 mm ID, 0,50 µm) com temperatura inicial de 30 °C por 3 min, aquecendo até 80 °C aquecendo a 2 °C por min, em seguida aquecendo até 100 °C numa razão de 5 °C por min, permanecendo por 5 min e finalmente aquecida até 250 °C numa razão de 15 °C por min, num tempo de análise de 42 min. O Detector a uma temperatura de 250 °C e a vazão dos

gases igual a do item 4.2.1. A injeção da fibra foi realizada de forma manual sem divisão de amostra (splitless). A identificação dos compostos voláteis foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos padrões Sigma-Aldrich. As áreas dos picos foram integradas utilizando software GCsolution versão 2.41 (Shimadzu) e os resultados expressos em porcentagem de compostos voláteis da área relativa da média de duas injeções.

#### **4.4. Tratamento de dados**

Utilizou-se um software interativo de alta performance voltado para o cálculo numérico. Nele é possível fazer análise e simulação de modelos matemáticos, cálculo com matrizes, processamento de sinais e construção de gráficos.

No programa existem funções (comandos) pré-definidas, entretanto pode-se também criar outras funções agregando capacidades específicas. Neste trabalho utilizou-se uma função pronta, que através dela foi feita a Análise de Componentes Principais (PCA).

A análise de componentes principais é um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço de dimensão menor, sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Utilizando esse método é possível separar e ampliar para melhor visualização os dados, interpretar as diferenças e examinar as relações que podem existir entre as amostras (Ferreira, 2015).

Esse método é bastante utilizado para o tratamento de dados espectroscopia e cromatografia, em que a quantidade de variáveis atinge com facilidade a casa dos milhares, as quais são altamente correlacionadas. (Ferreira, 2015).

Após a análise de componentes principais realizou-se a Distância de Mahalanobis, a qual é escrita na forma de um produto interno de vetores, o qual é utilizado para selecionar amostras a serem incluídas na construção de modelos de calibração e representatividade entre conjunto de dados. É uma estatística útil para determinar a similaridade entre uma amostra desconhecida e uma conhecida. Leva

também em consideração a variância de cada atributo, assim como a covariância entre eles.

Assim por meio de projeções dos resultados analíticos de cada amostra no espaço formado pelas novas componentes principais, demonstrou-se as diferenças entre as amostras utilizadas através do Gráfico de Scores, onde fornecem a composição das PCs em relação as amostras. Também se determinou as principais variáveis envolvidas através do Gráfico de Loading. Potanto O estudo conjunto de Scores e Loadings permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Determinação da composição e qualidade dos óleos

#### 5.1.1. Composição em ácidos graxos

A Tabela 2 apresenta a composição em ácidos graxos das amostras estudadas, o somatório e as razões.

**Tabela 6** - Composição em porcentagem de área de ácidos graxos nos óleos originais e aquecidos.

Ácido graxo	AOO	AO30	AO60	OSO	OS30	OS60	OCO	OC30	OC60
C6:0	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,22±0,02	0,21±0,01	0,21±0,01
C8:0	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,16±0,15	5,13±0,30	5,16±0,16
C10:0	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,12±0,07	5,12±0,12	5,13±0,08
C12:0	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	51,08±0,09	51,20±0,20	51,28±0,07
C14:0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20,82±0,13	20,81±0,18	20,84±0,20
C16:0	16,23±0,14	16,29±0,09	16,38±0,30	11,06±0,05	11,13±0,00	11,20±0,07	8,09±0,08	8,10±0,18	8,06±0,05
C16:1	1,26±0,14	1,31±0,08	1,35±0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18:0	2,08±0,18	2,11±0,07	2,02±0,16	4,06±0,08	3,90±0,08	4,15±0,03	3,20±0,03	3,21±0,09	3,18±0,03
C18:1 n-9c	65,72±0,03	65,48±0,58	65,31±0,77	25,21±0,21	24,96±0,31	25,55±0,07	5,47±0,06	5,43±0,17	5,37±0,06
C18:1 n-7	2,59±0,03	2,59±0,04	2,60±0,02	1,12±0,01	1,16±0,00	0,85±0,49	nd	nd	nd
C18:2 n-6c	11,02±0,60	11,04±0,46	11,14±0,53	51,93±0,50	52,35±0,63	51,84±0,36	0,84±0,03	0,79±0,01	0,76±0,01

<b>C18:3n-6</b>	nd	nd	nd	0,24±0,01	0,26±0,00	0,23±0,00	nd	nd	nd
<b>C18:3 n-3</b>	0,62±0,06	0,62±0,04	0,62±0,07	5,23±0,12	5,35±0,050	5,14±0,06	nd	nd	nd
<b>C20:0</b>	0,33±0,05	0,33±0,03	0,34±0,06	0,31±0,03	0,31±0,00	0,36±0,01	nd	nd	nd
<b>C20:1 n-9</b>	0,23±0,03	0,24±0,03	0,24±0,03	0,39±0,36	0,17±0,00	0,19±0,01	nd	nd	nd
<b>C22:0</b>	nd	nd	nd	0,45±0,02	0,41±0,01	0,49±0,02	nd	nd	nd
<b>ΣAGS</b>	18,64	18,73	18,74	15,88	15,75	16,2	93,96	93,78	93,86
<b>ΣAGMI</b>	69,8	69,62	69,5	26,72	26,29	26,12	5,47	5,43	5,37
<b>ΣAGPI</b>	11,64	11,66	12,42	57,4	57,96	57,21	0,84	0,79	0,76
<b>AGPI/AGS</b>	0,62	0,62	0,66	3,61	3,68	3,53	0,009	0,008	0,008
<b>n-6</b>	11,02	11,04	11,14	52,17	52,61	52,07	0,84	0,79	0,76
<b>n-3</b>	0,62	0,62	0,62	5,23	5,35	5,14	Nd	Nd	Nd
<b>n-6/n-3</b>	17,74	17,89	17,9	9,98	9,83	10,13	-	-	-

(AOO-azeite de oliva original; AO30-azeite de oliva aquecido 30 min; AO60-azeite de oliva aquecido 60 min; OSO-óleo de original; OS30-óleo de soja aquecido 30 min; OS60-óleo de soja aquecido 60 min; (OCO-óleo de coco original; OC30-óleo de coco aquecido 30 min; OC60-óleo de coco aquecido 60 min; AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos polinsaturados).

Avaliando a composição em ácidos graxos nas amostras estudadas, o ácido oleico (18:1n-9) apresentou maior porcentual, 65,62% da composição total no AOEVO, contribuindo desta forma para um maior somatório dos ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) sendo 69,80%. No óleo de soja original o maior teor foi para o ácido linoleico (18:2n-6), 51,93% e gerando assim um somatório de ácidos graxos poli-insaturados (AGPI) de 57,40%. Já no óleo de coco original o ácido majoritário foi o ácido láurico (C:12) com 51,08%, enquanto que, o somatório dos ácidos graxos saturados (AGS) foi de 93,96% do total de ácidos graxos identificados.

Em relação a composição nutricional em ácidos graxos essenciais, o óleo de soja foi o que apresentou maior composição em ácidos graxos essenciais, linoléico e  $\alpha$ -linolênico, 52,35% e 5,35%, respectivamente, enquanto que não foram identificados no óleo de coco. As recomendações nutricionais para as razões entre AGPI/AGS são acima de 0,45 (WOOD *et. al*) e para a razão n-6/n-3 é de 1:1 a 1:2, (SIMOPOULOS, 2011). As razões menores entre AGPI/AGS na dieta alimentar pode estar relacionada com aumento de doenças cardiovasculares. Relacionando com os óleos estudados, o óleo de coco apresentou uma razão AGPI/AGS, 0,09 sendo muito abaixo do recomendado, mas para o OSO e AOEV foi 3,61 e 0,62

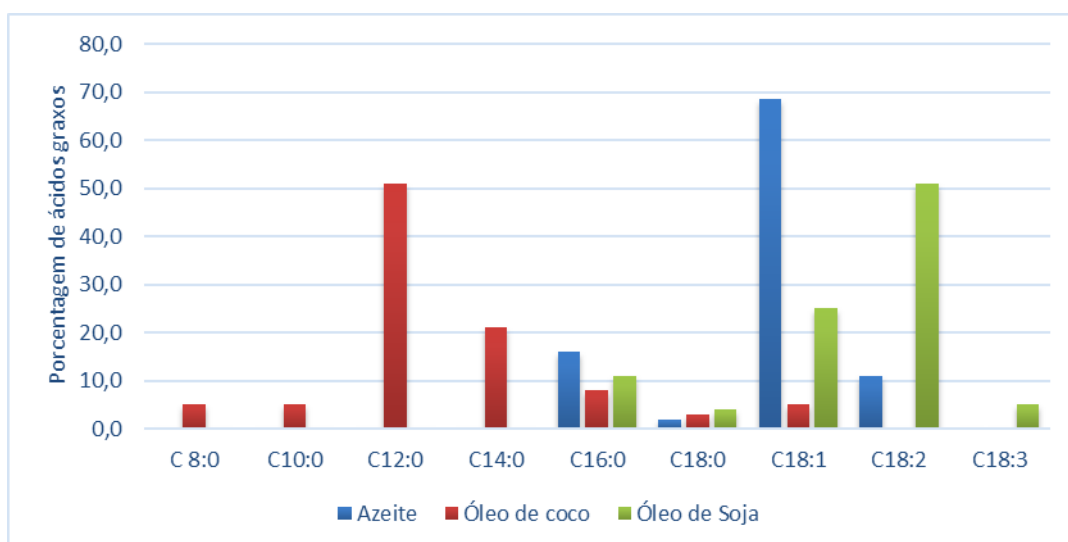


respectivamente, estando de acordo com as recomendações nutricionais. No óleo de coco não há AGPI, por isso não foi possível calcular a razão n-6/n-3, para o azeite e óleo de soja as concentrações foram de 17,74 e 9,98 respectivamente, sendo acima do indicado na literatura citada.

Os percentuais em ácido graxo nas amostras dos óleos submetidas ao aquecimento, por 30 min e 60 min, não sofreram alterações quando comparado aos originais. Sanibal e Filho (2004) analisou óleo de soja submetido ao processo de fritura por imersão de batata palito pré-frita congelada, e observou que após 10 horas de fritura foi possível identificar a formação de isômeros trans devido à perda dos ácidos graxos poli-insaturados. Obteve-se a formação de um total de 5,4% de ácidos graxos trans e após 50 horas de fritura observou a formação de 17,1% de ácidos graxos trans.

Stacke *et al.*, (2009) observou que após 50 horas de aquecimento do óleo de soja houve um aumento de ácidos graxos saturados de 14,56% e também se teve alteração na cor e consistência do óleo, que com 50 horas de uso tornou-se mais escuro, denso e viscoso. Após este processo concluiu que à medida que diminui a concentração de ácidos graxos poliinsaturados, aumenta a concentração de monoinsaturados e o mesmo acontece com relação à diminuição de poliinsaturados e aumento de saturados.

**Figura 4** – Gráfico das porcentagens de AGs presentes no Azeite de oliva extra virgem, Óleo de coco e Óleo de Soja

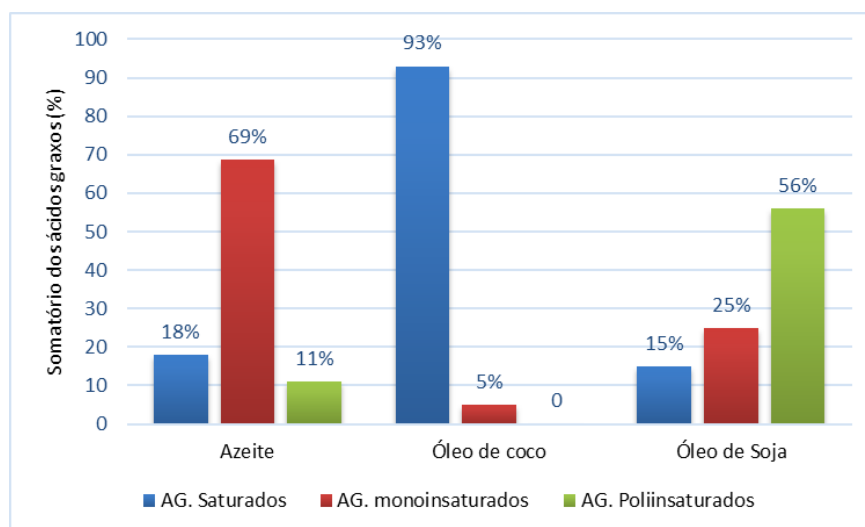


Pela Figura 4 foi possível observar que todas as amostras ficaram dentro do padrão permitido pela ANVISA.

Becker (2004) observou 15 marcas de azeites extra virgem de oliva procedentes da Argentina, Espanha, Itália e Portugal, comercializados no Brasil, apenas uma marca teve as porcentagens de C18:1, C18:2 e C18:3 acima do limite permitido.

Os cálculos dos AGS foram feitos através da soma dos ácidos, Caprílico (C8:0), Capríco (C10:0), Láurico (C12:0), Mirístico (C14:0), Palmítico (C16:0) e Esteárico (C18:0). Para os AGMI, foram os ácidos, Petroselinico (C18:1 n-6) e Oléico (C18:1 n-9). Para os AGPI, foram os ácidos, Linoléico (C18:2) e Linolênico (C18:3), representados no gráfico da Figura 5.

**Figura 5** – Porcentagens de AGS, AGMI e AGPI presentes no Azeite de oliva extra virgem, Óleo de coco e Óleo de Soja



Observa-se que os valores da composição em ácidos graxos, para o óleo de soja encontrado no presente estudo, estão próximos aos apresentados por PITARO, LUZIA, JORGE (2008), que obteve para o óleo de soja valores de 14, 26 e 59 % de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados totais, respectivamente.

Lopes *et al.*, (2004) analisou 21 amostras de óleo de soja utilizados em

processos de frituras, e observou que a concentração de AGS variaram de 16 a 21%, AGMI de 21 a 27% e AGPI de 45 a 55%, assim comparando-o percebe-se que não houve distância entre os resultados.

Jorge (2010) realizou um estudo com 12 marcas de azeites extra virgem comercializadas no Rio Grande do Sul, e obteve resultado para os AGS com valores de 18 a 48%, AGMI de 45 a 73% e AGPI de 3 a 16%. Assim concluiu que quatro marcas analisadas podem estar associadas a uma possível adulteração, com os valores destes quatro fora dos limites estabelecidos pelo Conselho Oleícola Internacional (COI/T.15/NC nº 3/Rev. 4, 2009).

### 5.1.2. Índice de acidez e peróxido.

As porcentagens do Índice de acidez e peróxido foram feitas em triplicatas, calculado a média aritmética e expressos em g/g ac. Oleico e mg de KOH/g para Acidez e meq/Kg para o índice de peróxido.

**Tabela 7** – Índices de Acidez e Peróxidos.

Índice de Acidez em g/ 100 g Ac. Oléico			
Azeite	Original	30 min	60 min
Azeite	0,30 ± 0,0274 <sup>a</sup>	0,30 ± 0,0118 <sup>a</sup>	0,31 ± 0,0121 <sup>a</sup>
Óleo de Coco	0,91 ± 0,0515 <sup>b</sup>	0,93 ± 0,0609 <sup>b</sup>	0,91 ± 0,504 <sup>b</sup>
Óleo de Soja	0,16 ± 0,0070 <sup>c</sup>	0,16 ± 0,0154 <sup>c</sup>	0,18 ± 0,0081 <sup>c</sup>
Índice de Acidez em mg de KOH/g			
Azeite	Original	30 min	60 min
Azeite	0,60 ± 0,0546 <sup>d</sup>	0,59 ± 0,0234 <sup>d</sup>	0,62 ± 0,0241 <sup>d</sup>
Óleo de Coco	1,82 ± 0,1185 <sup>e</sup>	1,85 ± 0,1400 <sup>e</sup>	1,81 ± 0,1159 <sup>e</sup>
Óleo de Soja	0,31 ± 0,0161 <sup>f</sup>	0,32 ± 0,0355 <sup>f</sup>	0,37 ± 0,0188 <sup>f</sup>
Índice de Peróxido em meq/kg			
Azeite	Original	30 min	60 min
Azeite	5,21 ± 0,2806 <sup>g</sup>	5,94 ± 0,5783 <sup>h</sup>	5,94 ± 0,9627 <sup>h</sup>
Óleo de Coco	0 ± 0,0000 <sup>i</sup>	1,7 ± 0,3012 <sup>j</sup>	3,18 ± 0,3088 <sup>k</sup>

<b>Óleo de Soja</b>	2,72 ± 0,2906 <sup>l</sup>	4,24 ± 0,3122 <sup>m</sup>	4,45 ± 0,0026 <sup>m</sup>
---------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

Resultados expressos como média ± desvio das análises em triplicata. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre os tempos de aquecimento.

Segundo a RDC 270 determina diferentes valores de acidez para os diversos tipos de azeite de oliva, classificados através dos modos de obtenção (extração mecânica e/ou extração por solvente), se são refinados ou misturas.

A amostra analisada continha em seu rótulo a descrição de Azeite extra virgem, a qual apresentou um nível de acidez dentro do permitido pela ANVISA (1,0 g/100 g em ácido oleico), segundo Kiritsakis e Markakis (1987) a variação na acidez pode ser influenciada pela maturação, estocagem ou qualidade das azeitonas. Um estudo realizado por Peixoto, Santana e Abrantes (1988) também revelou que amostras de azeites adquiridas em épocas diferentes do ano apresentaram uma variação na acidez.

Os resultados encontrados neste trabalho apresentaram-se similar ao de Carvalho *et al.*, (2009) o qual realizou um estudo com azeite de oliva in natura e após sofrer aquecimento de 15 min a 250 °C não apresentaram variações significativas no índice de acidez. Já Rios, Pereira e Abreu (2013) simularam o processo de fritura com batatas palito congeladas durante 45 minutos a 180 °C e foi possível observar uma pequena variação no índice de acidez do azeite após 21 minutos, entretanto seu Azeite extra virgem no tempo original já havia apresentado uma acidez elevada, o que se duvidou do grau de pureza do mesmo.

O óleo de soja apresentou mais da metade do valor máximo permitido pela legislação brasileira, entretanto não houve grande variação no decorrer do tempo. Segundo Ramalho e Jorge (2006) este valor constante é devido a adição de antioxidantes sintéticos nos óleos vegetais, fazendo com que fiquem mais estáveis quando submetidos ao aquecimento.

Roque (2017) submeteu amostras de óleos de soja até 250 °C por 17 vezes e obteve-se uma crescente acidez durante os 12 primeiros ciclos e após o 13<sup>a</sup> ciclo apresentou uma linearidade, com variação insignificante, o que indica que sofreu um

processo de degradação e quanto maior a porcentagem de ácido, mais degradada a amostra.

Mogharbel e Freitas (2009) testou a influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e constatou que nas 40 primeiras horas deixando o óleo a 180 °C é possível observar uma alta elevação na sua acidez. Observou também que só é possível perceber a variação do índice de acidez do óleo de soja por pelo menos 7 horas de exposição, e que também quanto mais metais presentes, aumenta a degradação e conseqüentemente o índice de acidez.

Damy (2001) observou que os valores de ácidos graxos livres para o óleo de soja refinado, só representaram diferença significativa após 3 horas de aquecimento a 180 °C, simulando o processo de fritura com batatas chips.

Pela RDC 270 da ANVISA de 22/09/2005, os valores máximos permitidos para os índices de acidez para óleos de coco refinados são 0,3 g de ac. oléico/g, portanto as amostras analisadas estavam fora do padrão permitido. Neto *et.al*, realizou análise com óleo de coco extra virgem e obteve um índice de acidez de 0,558 mg KOH/g óleo, concluiu que o índice de acidez elevado indica que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando os ácidos graxos livres, o que confirma o alto teor de ácidos graxos saturados do óleo de coco, em razão do alto conteúdo de ácido láurico, que pode aumentar a estabilidade oxidante do produto.

Os peróxidos são os primeiros compostos formados quando um óleo deteriora, desse modo o índice de peróxidos é um método aplicado para avaliar estágios iniciais de deterioração. Os resultados obtidos nesse trabalho se apresentaram dentro do padrão determinado pela ANVISA de no máximo de 10 meq/kg para os óleos de coco e soja e máximo de 20 meq/kg para o Azeite de oliva extra virgem.

Com os índices de peróxidos obtidos nas amostras de óleo de soja, pode-se dizer que os mesmos são de boa qualidade, pois os índices apresentaram-se dentro do limite máximo de 10meq/kg estabelecido pela ANVISA.

Tofanin (2004) realizou um estudo onde obteve-se índice de peróxido de 0,78 e 1,37 meq/kg para os óleos de soja analisados sem aquecimento. Mendes *et al.*, teve-se valores entre 1,8 a 6,5 meq/kg.

Quando submetidos ao aquecimento Rios, Pereipa e Abreu (2013), observou que durante 45 min a 180 °C o índice de peróxidos vai de 1,3 a 9,9 meq/kg, entretanto suas análises foram realizadas com a adição de 1 mL de BHT (Hidroxibutiltolueno) e simulou o processo de fritura com batatas palito congeladas. Ao realizar as análises também percebeu que era necessária uma massa maior ou igual a 30 g para determinar o índice de peróxido com uma margem de erro baixa.

Silva *et al.*, (2012) analisou 32 amostras de azeites diferentes, os quais variaram de 5,840 mmolc/ kg a 19,460 mmolc/kg, onde justificou essa variação devido ao condicionantes pós-colheita, processo de extração, por uma oxidação inicial onde a rancificação do azeite ou a deterioração pode ocorrer nos antioxidantes naturais, como os tocoferóis e os polifenóis.

Rios, Pereipa e Abreu (2013), observou que durante 45 min a 180 °C o índice de peróxido do azeite extra virgem de oliva diminuiu, foi de 16,2 a 10,2 meq/kg. Carapinha, Correia e Ferreira-dias (2012) também avaliou a qualidade do azeite extra virgem durante o aquecimento e o processo de fritura, e verificou que o índice de peróxido tanto para o processo de aquecimento quanto o de fritura oscilou nas primeiras 36 horas e após houve um declínio. Este comportamento é por ação da oxidação na fase inicial, onde ocorre a formação de hidroperóxidos conjugados, mas, conforme a oxidação continua, estes compostos vão sendo decompostos em moléculas de massas menores, algumas delas voláteis e responsáveis pela rancidez.

Foram verificados resultados semelhantes para o azeite de oliva por Karakaya e Simşek (2011) que observaram um decréscimo do valor do índice de peróxido em azeites utilizados no processo de fritura logo ao fim de 25 minutos. Alves (2007) também analisou 3 amostras diferente para azeite extra virgem não aquecidos e obteve um intervalo de 5,2 a 9,8 meq/kg, similar aos resultados obtidos nesse estudo.

O óleo de coco apresentou um crescimento com o aquecimento, contudo os valores obtidos estavam dentro do padrão definido pela ANVISA, de 10 meq/kg. Machado, Chaves e Antoniassi (2006), utilizou óleo de coco babaçu e obteve 0,0 meq/kg para o índice de peróxido do óleo sem aquecimento. Já Cruz, Chagas e

Moreira analisou óleo de coco in natura, óleo de coco usado em fritura de batata inglesa a 180 °C e óleo de coco aquecido até obtenção do ponto de fumaça (que ocorreu a 190 °C), e teve respectivamente os valores de 4,64 meq/kg, 11,67 meq/kg e 12,00 meq/kg. Assim verificou que o processo de fritura utilizando batatas obteve a menor formação de peróxidos, devido ao vapor formado a partir da umidade do alimento, e que os compostos fenólicos agem como antioxidantes naturais e inibem o processo oxidativo.

### 5.1.3. Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta.

Segundo Silva (1999), a extinção específica no ultravioleta, é uma propriedade de identidade e qualidade do óleo que mostra a fase inicial do processo de oxidação dos óleos, a degradação dos ácidos graxos polinsaturados que leva a formação de peróxidos e hidroperóxidos (dienos conjugados).

Os compostos primários têm absorção máxima de luz no comprimento de onda em 232 nm e os secundários em 270 nm. Segundo a literatura (VIEIRA & D'ÁRCE, 1998) a absorção entre 200 – 230 nm pode ser atribuída a dienos,

**Tabela 8** – Extinção específica

Óleo de Soja			
Absorbância	Original	30 min	60 min
232nm	1,51 ± 0,0156 <sup>a</sup>	1,53 ± 0,0188 <sup>b</sup>	1,74 ± 0,0041 <sup>b</sup>
270nm	1,34 ± 0,0027 <sup>c</sup>	1,57 ± 0,0060 <sup>d</sup>	1,83 ± 0,0189 <sup>e</sup>
Azeite de oliva extra virgem			
Absorbância	Original	30 min	60 min
232nm	1,31 ± 0,0903 <sup>a</sup>	1,54 ± 0,0373 <sup>b</sup>	1,62 ± 0,0114 <sup>b</sup>
270nm	0,13 ± 0,0008 <sup>c</sup>	0,72 ± 0,0710 <sup>d</sup>	0,70 ± 0,0013 <sup>d</sup>
Óleo de coco			
Absorbância	Original	30 min	60 min
232nm	0,90 ± 0,0054 <sup>a</sup>	1,00 ± 0,0081 <sup>b</sup>	1,01 ± 0,0055 <sup>c</sup>
270nm	0,01 ± 0,0010 <sup>d</sup>	0,08 ± 0,0061 <sup>e</sup>	0,07 ± 0,0008 <sup>f</sup>

Resultados expressos como média ± desvio das análises em triplicata. Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey entre os tempos de aquecimento.

De acordo com Vicari (2013), para óleos de soja que foram submetidos ao processo de refino com base em análises experimentais feitas na refinaria, o valor recomendado é de 1,50. Ao realizar um estudo, verificou que para 268nm apresentaram valores de 1,60 até 2,5 e justificou-se que a elevação do valor se deu devido a oxidação do tempo em que os óleos ficaram estocados desde a produção. Já Jorge e Janieri, (2005) estudou óleo de soja submetidos ao processo de fritura com alimentos de origem animal e vegetal empanados e não empanados por 15 horas e 22,5 horas e obteve valores de 1,87 e 1,76 respectivamente. Assim verificou-se que houve um aumento significativo na porcentagem de dienos conjugados com o decorrer do tempo, e isso pode ser atribuído ao tipo de alimento frito, tais como, carnes e produtos empanados.

Ribeiro (2009) realizou um estudo analítico do óleo essencial da espécie Pimenta dioica Lindl e obteve dois picos com absorção máxima nos comprimentos de onda 230 e 280 nm, sendo que a absorvidade molar para 230 nm se aproximou de 3 e para 280 nm 0,5.

O limite para o Azeite extra virgem de oliva segundo o CODEX ALIMENTARIUS, com comprimento de onda igual a 232 nm deve ser menor ou igual a 2,50, e para 270 nm deve ser menor ou igual a 0,22. Assim todos os resultados obtidos nesse trabalho para 232 nm deram dentro do padrão, já 270 nm apenas o azeite sem aquecimento se encontrou dentro do permitido. (CODEX ALIMENTARIUS, 2015)

A extinção específica pode ser utilizada para detecção de fraudes em azeites, que normalmente são adulterados com outros óleos vegetais de baixo valor comercial. Uma pesquisa realizada por Becker (2004) consistiu em verificar 15 amostras de azeites de oliva extra virgem procedentes da Argentina, Espanha, Itália e Portugal, comercializados no Brasil. Três marcas apresentaram valores fora dos limites recomendados, e quatro marcas apresentaram valores para 270 nm maiores que 0,3. Aued-Pimentel *et al.*, (2008) também utilizou 6 Azeites virgens como referência para seu estudo, onde realizou a extinção específica a 270 nm para 15 amostras comerciais de azeite. O qual concluiu que todas as amostras estavam adulteradas, com valores entre 1,00 e 4,62.

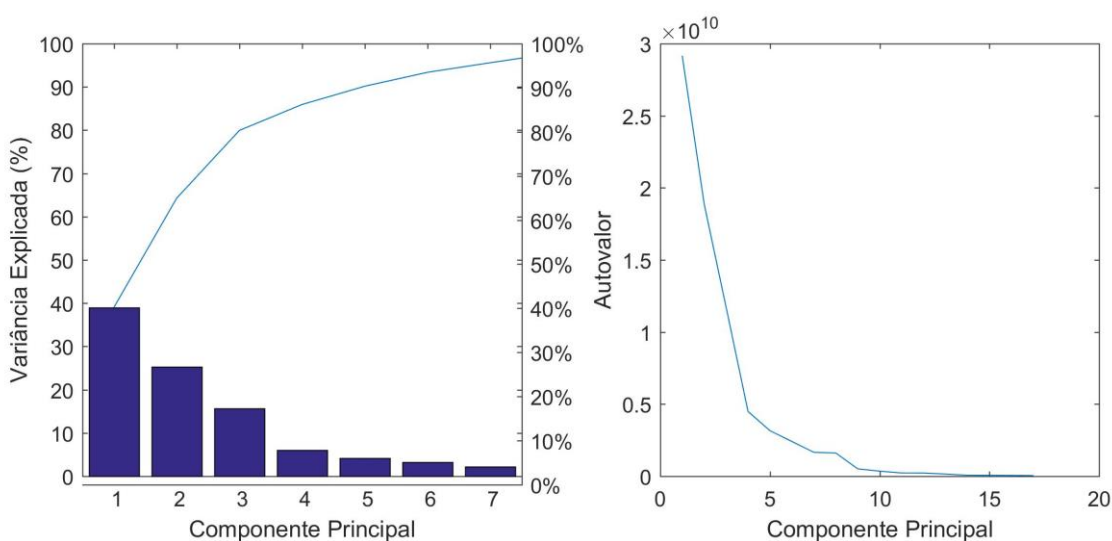


## 5.2. Compostos voláteis SMPE

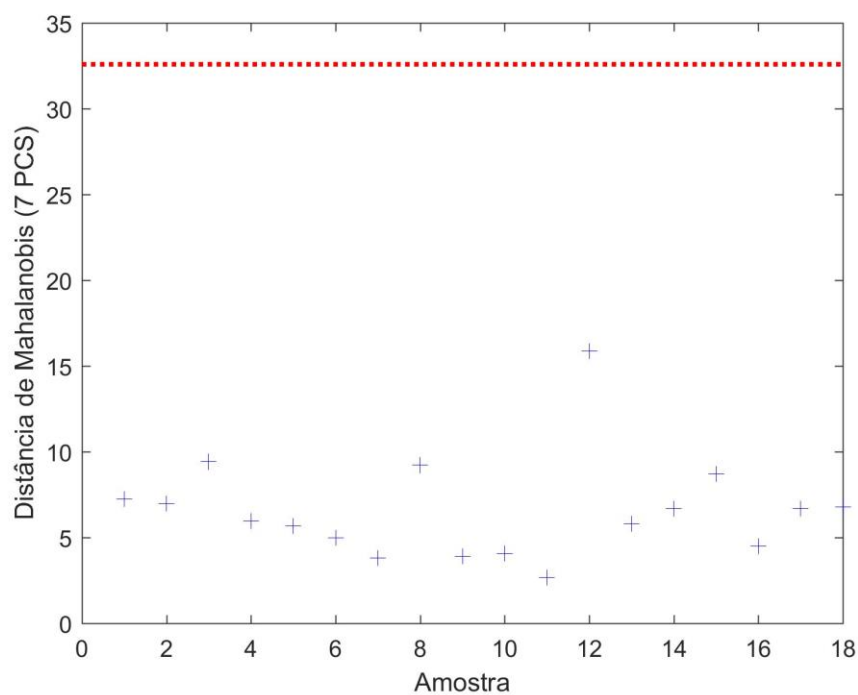
Os cromatogramas foram convertidos em Arquivos de texto e analisados no programa MATLAB.

Ao realizar a análise os arquivos foram transformados em uma matriz 18x63000 (amostras x picos), para aproximar-se os tempos de retenção de cada pico em cada amostra, foram feitas interpolações, obtendo uma nova matriz de 18x42001. Com a grande quantidade de dados a melhor maneira para analisar foi o PCA, onde foi possível verificar as diferenças e as relações entre os principais pontos.

**Figura 6 – Análise dos Componentes Principais**



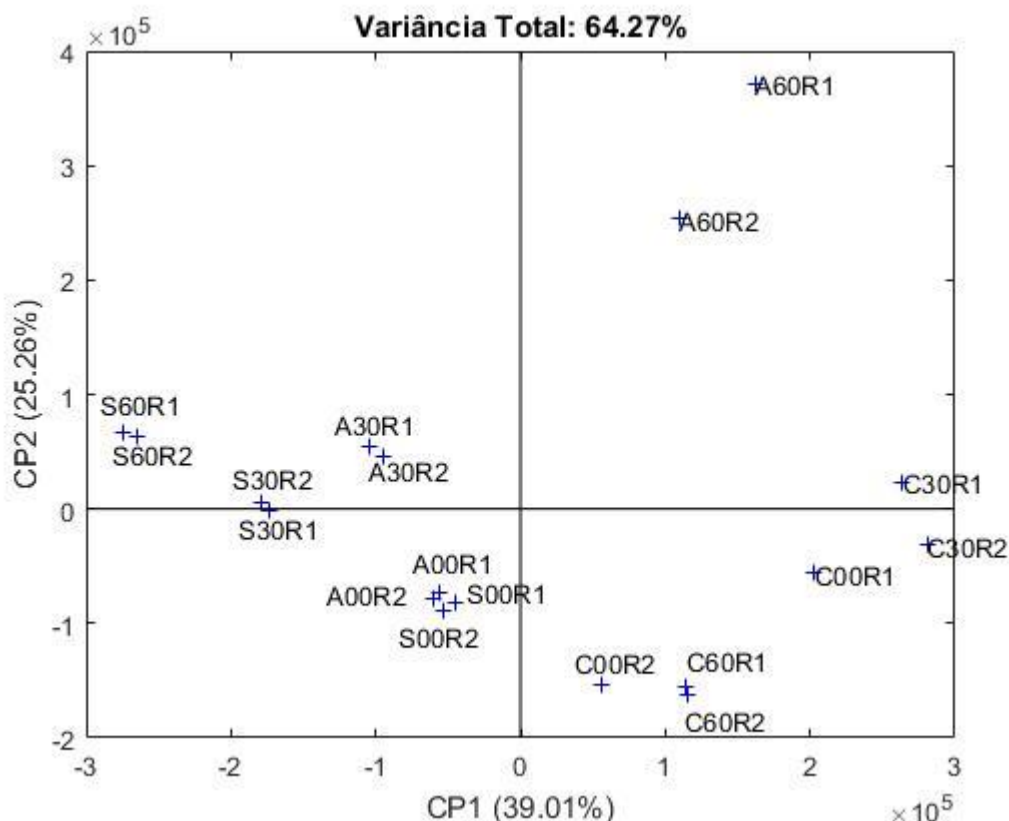
Através do Figura 6 obteve-se 7 componentes principais e sucessivamente utilizou a distância de Mahalanobis para verificar a discrepância dos pontos.

**Figura 7 – Distância de Mahalanobis**

Através da figura 7 foi possível verificar que todos os pontos apresentaram poucas variações e dentro da linha de Mahalanobis.

Assim, por meio da projeção dos resultados analíticos formado pelos componentes principais é possível demonstrar a diferença entre as amostras através do Gráfico de Scores.

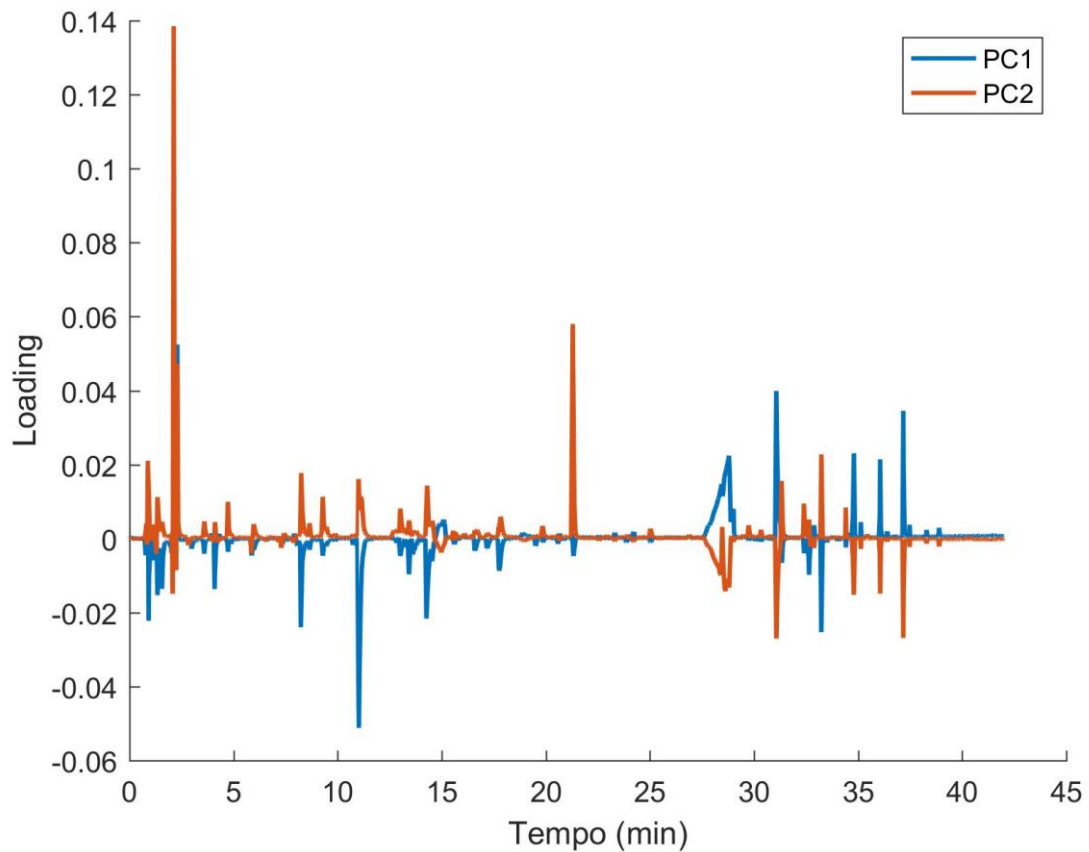
**Figura 8 – Gráfico de Scores**



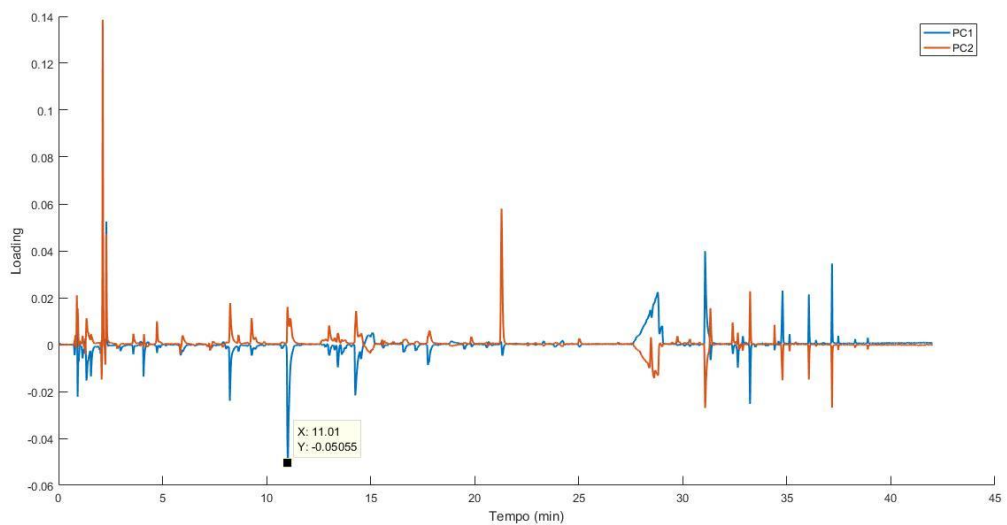
A partir da figura 8 foi possível observar que as amostras de óleo de coco tendem a formar um grupo distante dos outros óleos analisados, o qual pode se justificar por sua composição. Todas as amostras de óleo de coco se comportaram semelhantes, demonstrando poucas alterações.

Para o Azeite observou-se que as amostras iniciais ficaram próximas, entretanto a amostra aquecida por 60 minutos distanciou-se, certificando-se que houve grande alterações. No óleo de soja houve um crescimento quase linear em relação a CP2, apresentando alterações de acordo com o aquecimento.

Deste modo verificou-se quais foram as principais variáveis envolvidas e seus respectivos pesos pelo Gráfico de Loading.

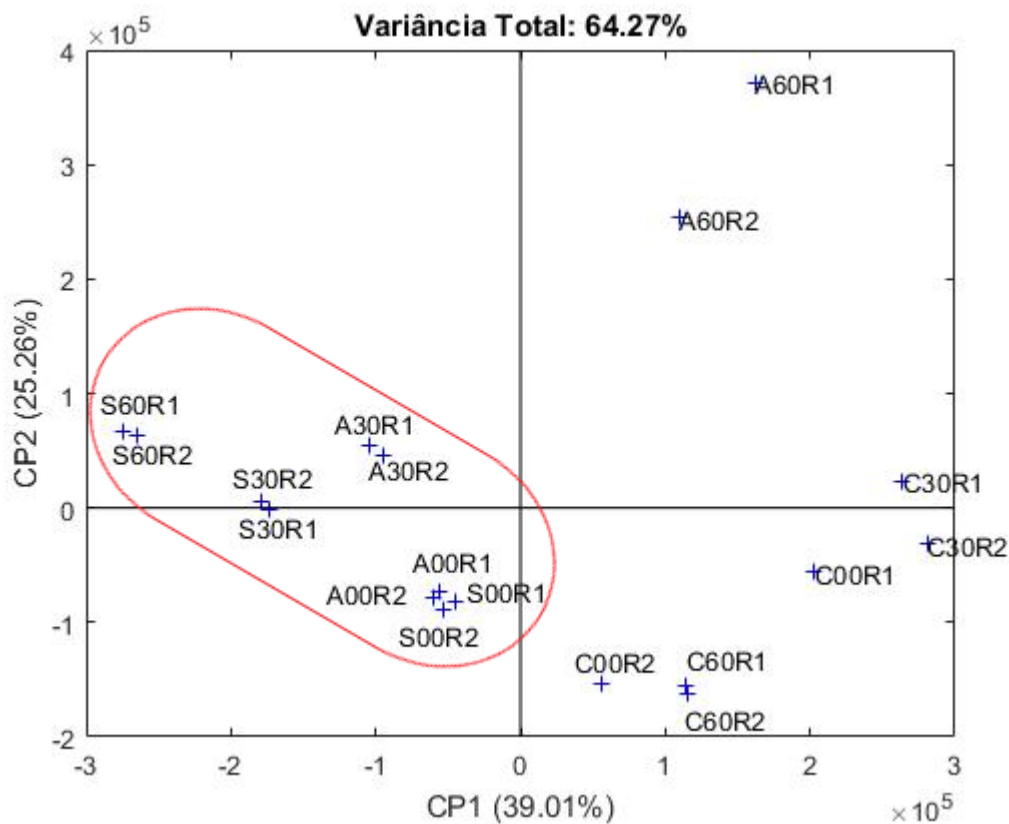
**Figura 9 – Gráfico de Loading**

As variáveis mais importantes apresentam maiores valores de Loading, dessa maneira foi possível constatar qual a variável de maior peso (pico), verificar em cada PC e certificar-se em qual amostra ela apareceu (Gráfico de Scores).

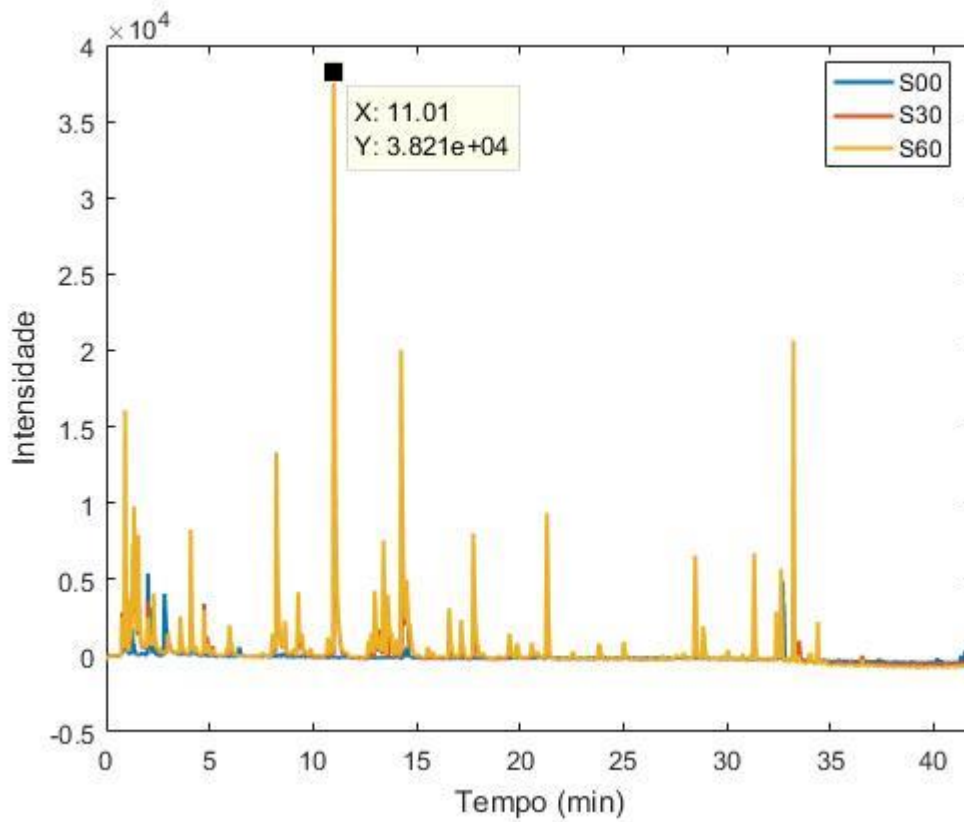
**Figura 10 – Amostras no gráfico de Loading**

Com o valor da PC1 negativo, selecionou-se algumas amostras no gráfico de Scores.

**Figura 11 – Seleção no gráfico de Scores**

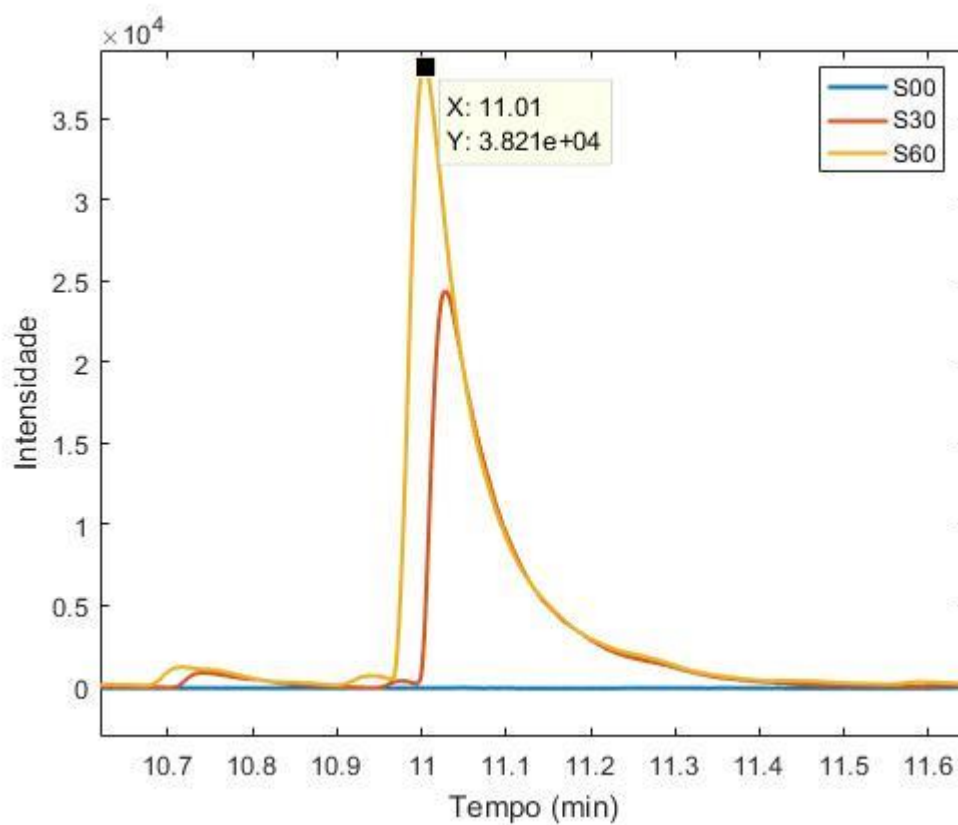


Assim verificou-se através da Figura 11 que esse componente principal apareceu nas amostras de Azeite e Óleo de soja. Verificou-se primeiro o aparecimento nas amostras de óleo de soja.

**Figura 12 – Cromatograma do Óleo de Soja**

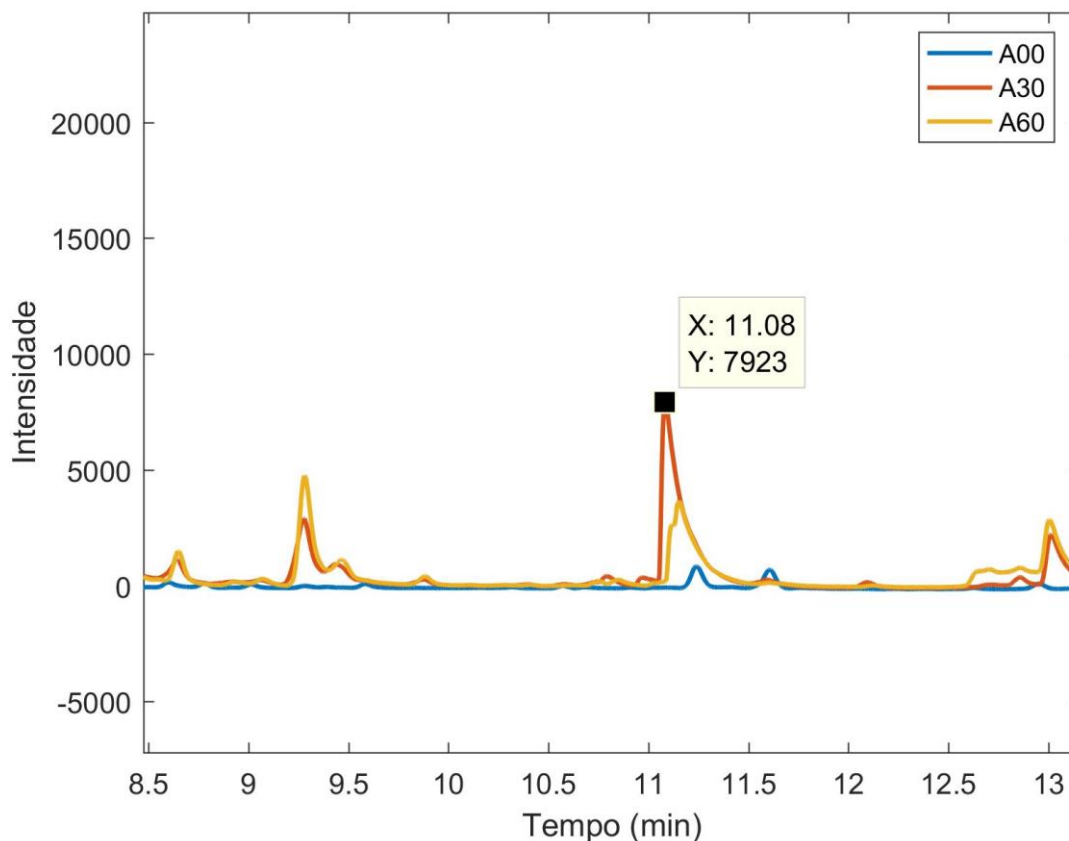
Através do tempo de retenção identificou-se o componente 1-Octen-3-ol presente no óleo de soja e que com o aquecimento houve aumento.

**Figura 13** – Cromatograma do Óleo de soja ampliado no tempo 11,01 min



Para o Azeite extra virgem de oliva obteve-se uma variação na área.

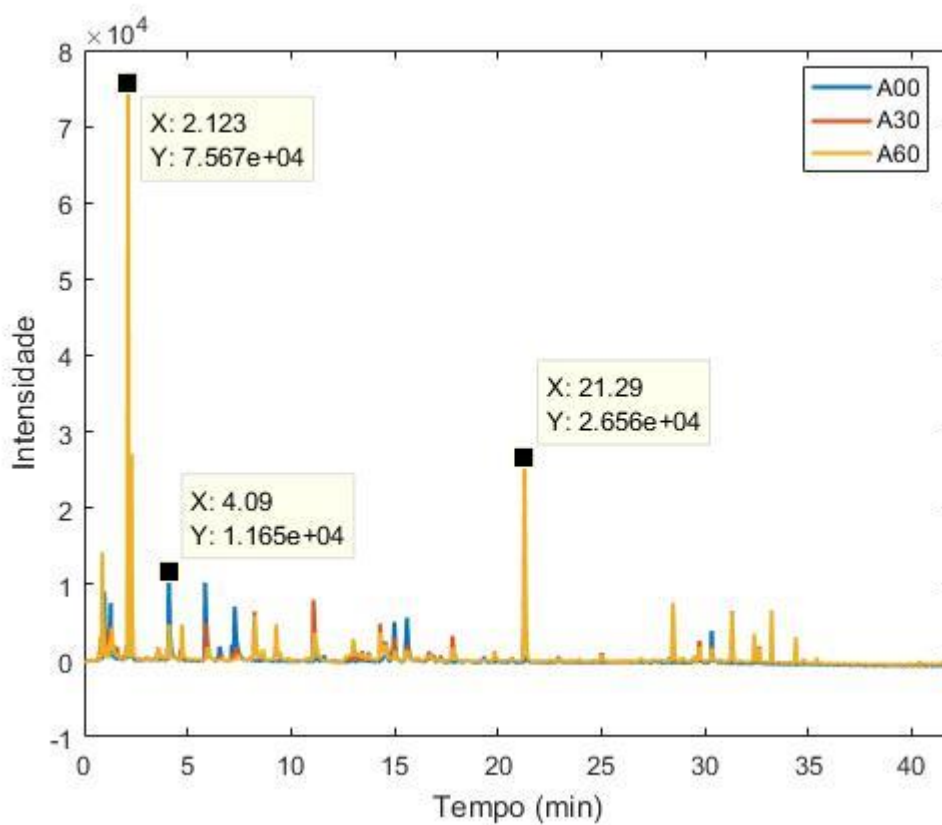
**Figura 14** – Cromatograma do Azeite extra virgem de oliva ampliado no tempo 11,08 min



A variação do composto 1-Octen-3-ol é devido a auto-oxidação que ocorre nos AGPI. Estas possuem duplas ligações, na qual ocorre a abstração de um átomo de hidrogênio para formar um novo radical. Nesse novo radical ocorre a adição de um oxigênio, dando origem a um radical peróxi (ROO), que pode a seguir retirar um átomo de hidrogênio de um carbono de outro ácido graxo insaturado, produzindo um hidroperóxido (ROOH) e outro radical livre. (KANAVOURAS; HERNANDEZ, 2006. SILVA *et al.* 2005). Sendo assim, os aldeídos alifáticos saturados, insaturados e os dienais são originários da auto-oxidação lipídica e sucessivamente o álcool insaturado 1-octen-3-ol é oriundo da oxidação lipídica, conseqüentemente derivam de AGPI (VELOSO, 2005).

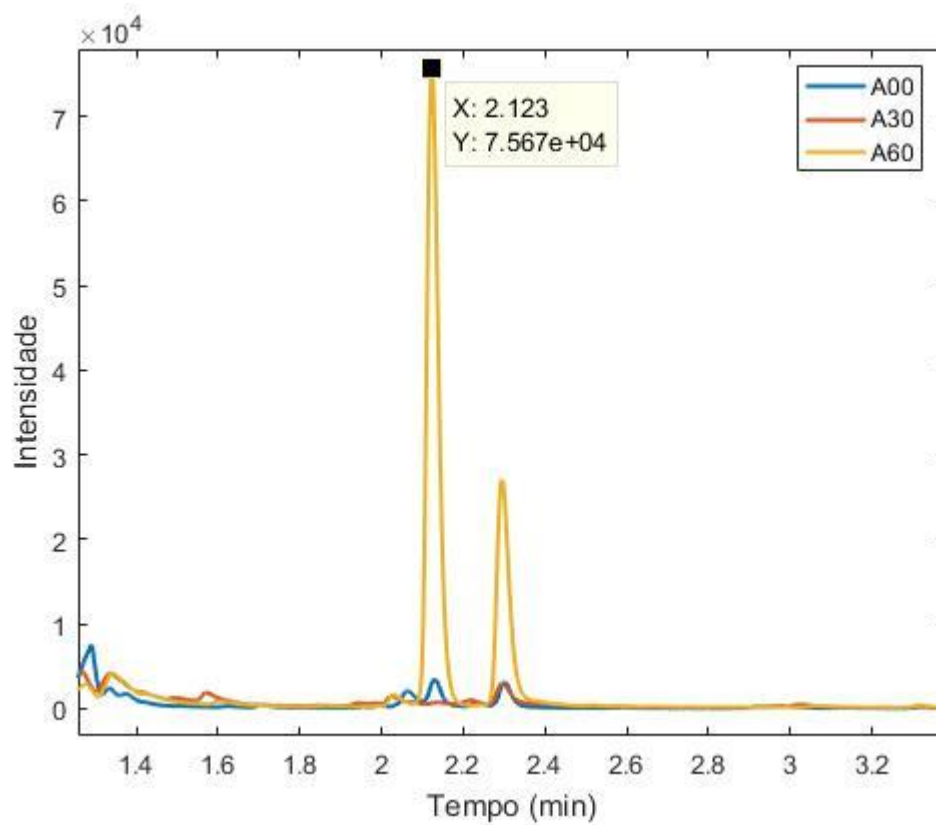
Foram feitas as análises das variáveis com maiores pesos de Loading para as amostras de Azeite extra virgem de oliva e obteve-se maiores picos nos tempos 2,123, 4,09 e 21,29 min.

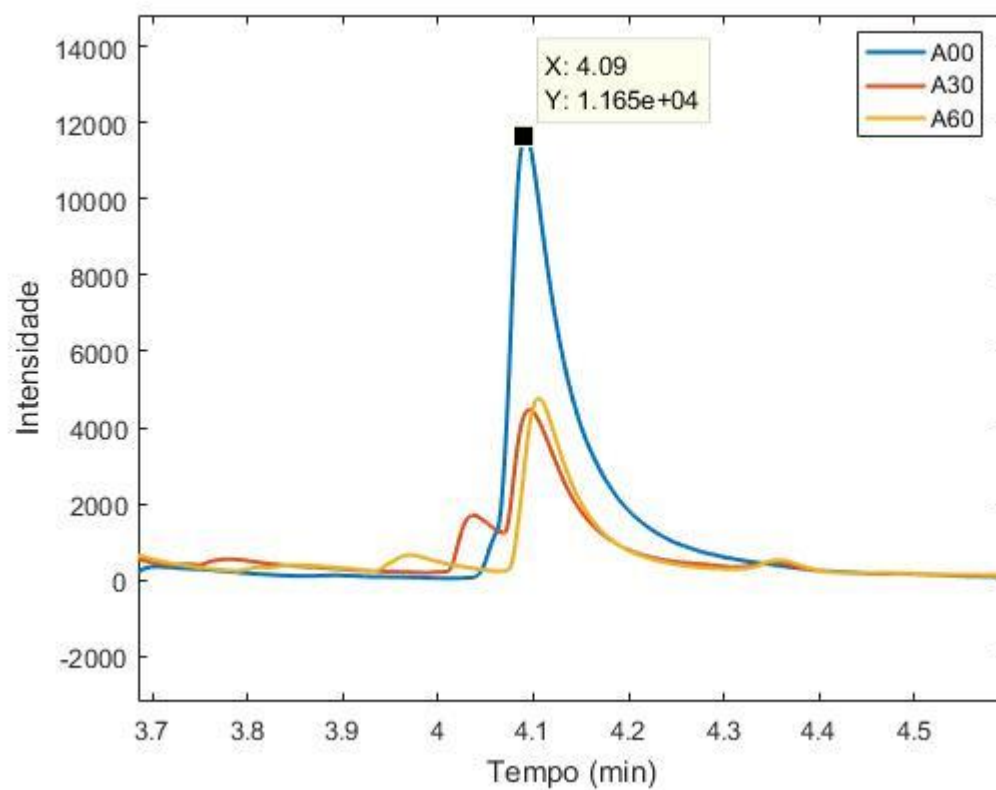


**Figura 15** – Cromatograma Geral do Azeite extra virgem de oliva

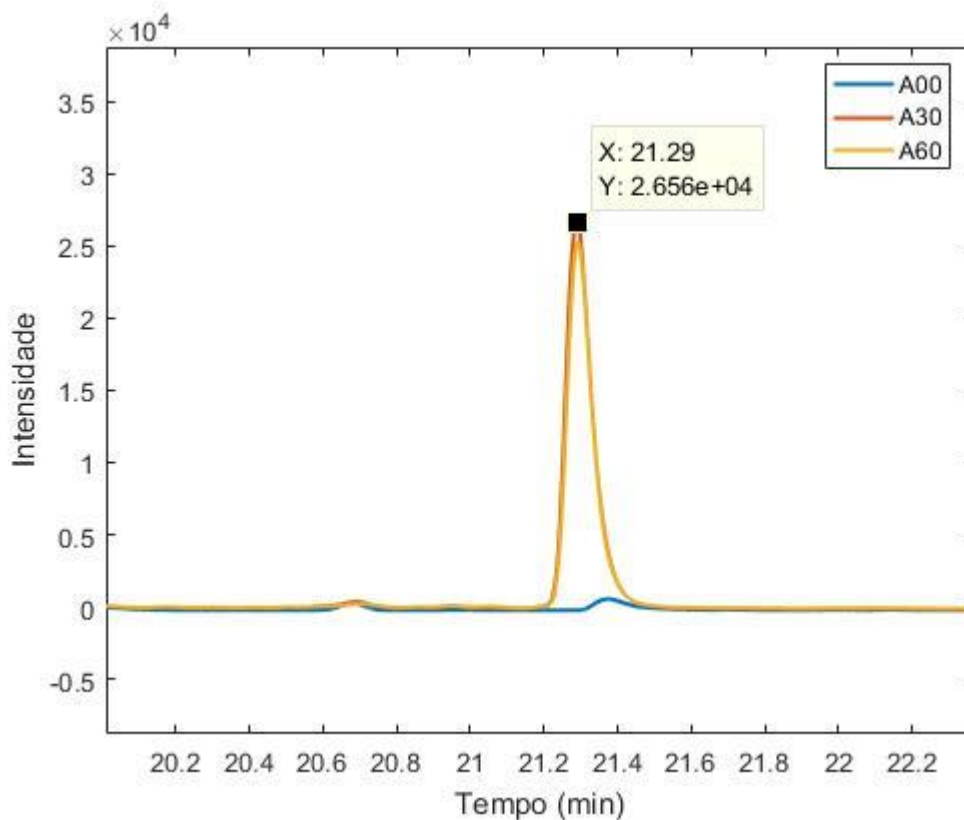
Para o tempo de retenção 2,123 min foi identificado o composto volátil Pentanal, 4,09 min o Hexanal e 21,29 min Nonanal.

**Figura 16** – Pico do Pentanal no cromatograma de Azeite extra virgem de oliva



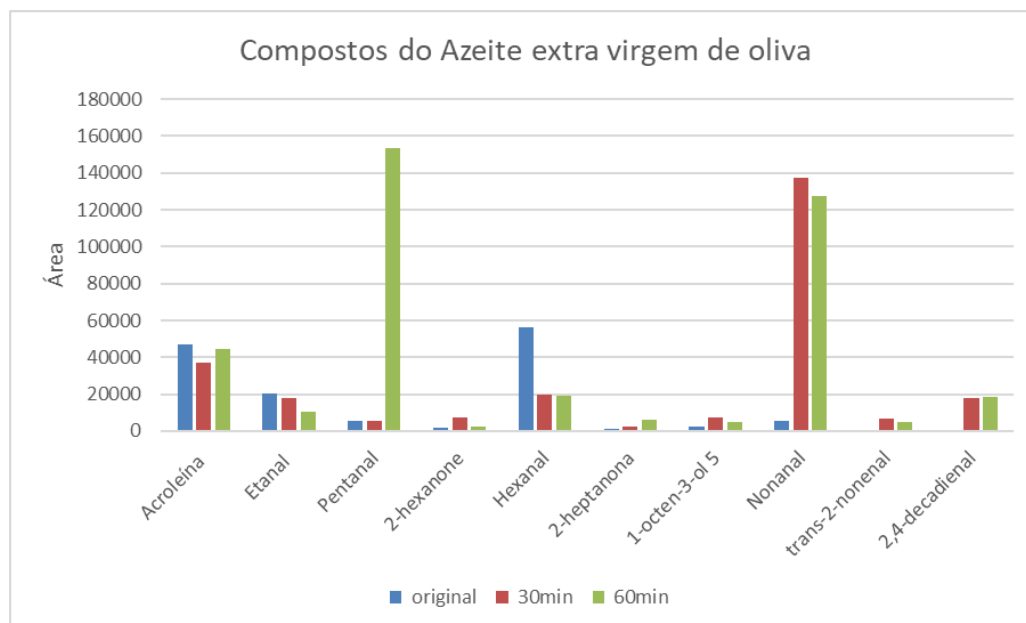
**Figura 17** - Pico do Hexanal no cromatograma de Azeite extra virgem de oliva

**Figura 18** - Pico do Nonanal no cromatograma de Azeite extra virgem de oliva



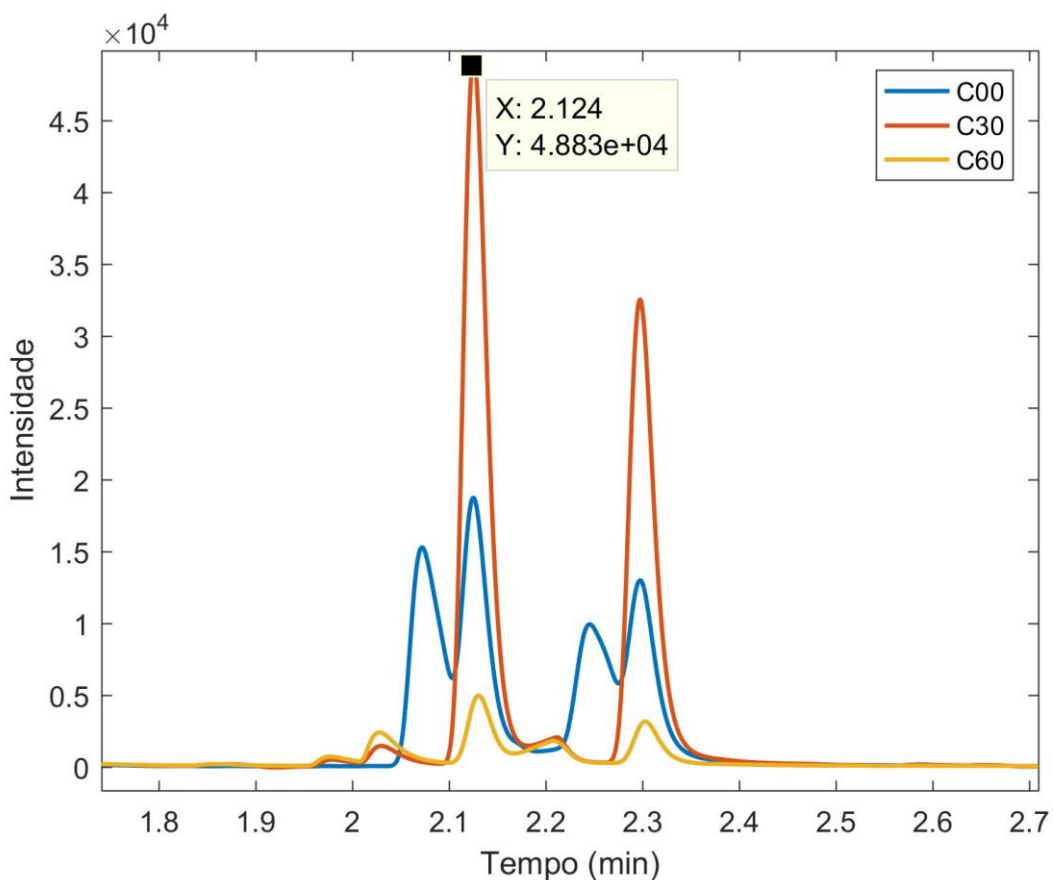
Através da Figura 16 foi possível verificar que em 2,123 min do Azeite sem aquecimento o Pentanal aumentou sua área 6 vezes em relação ao aquecido por 60 min e no tempo 4,09 min obteve-se uma redução na área do Hexanal. Para melhor certificação as áreas dos compostos voláteis foram integradas manualmente no programa CGsolution, em seguida foi feita as médias, e expressas na Figura 18

**Figura 18** –Área dos compostos voláteis do Azeite extra virgem de oliva.

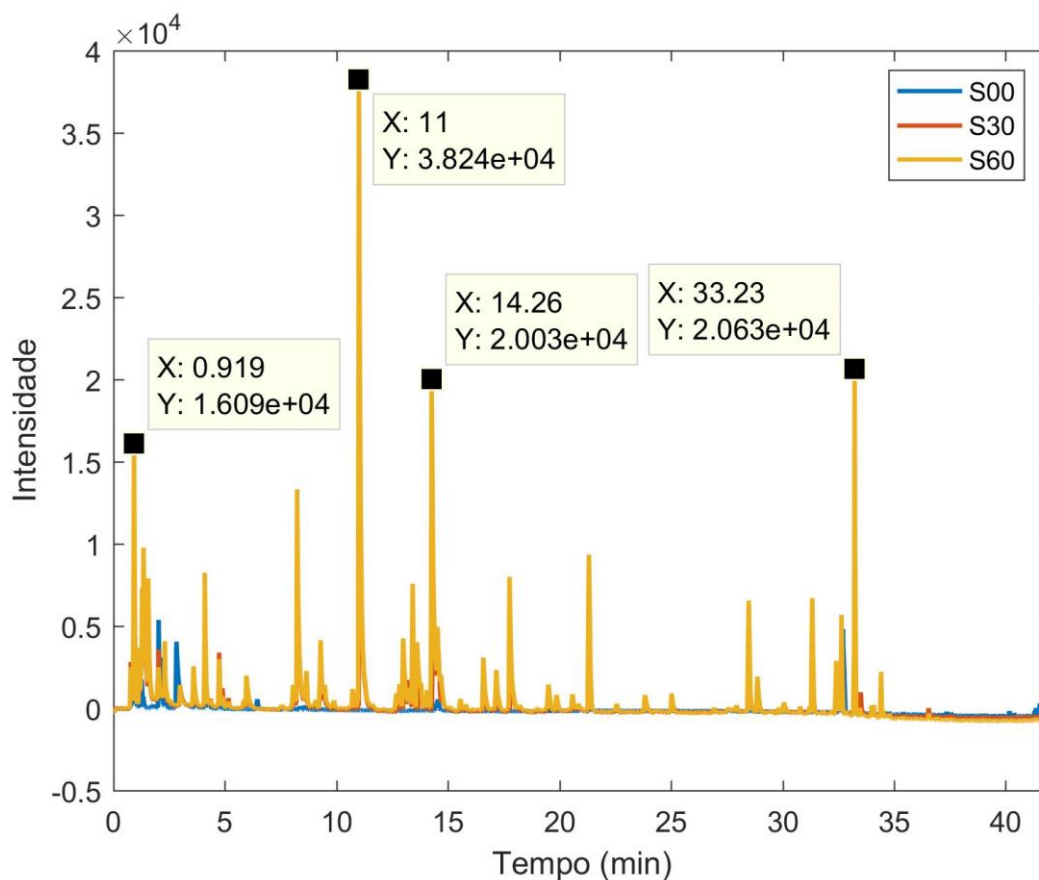


A partir da Figura 18 evidenciou que as áreas dos compostos voláteis do Azeite extra virgem de oliva não ficou distante dos descritos por Kanavouras; Hernandez, (2006) que analisou azeite virgem de oliva durante 24 horas submetido ao aquecimento no forno convencional a 135 °C pela técnica de microextração de fase, com a fibra de poldimetilsiloxano-divinilbenzeno. Observou que o 2,4-decadienal no azeite original não era presente e que ao longo do tempo surgiu, contendo no final de 24 horas uma área de 7465900, o mesmo aconteceu com o Nonanal, que teve uma área final de 7091800. Para o Pentanal obteve no início um valor de 190440 e no final 1595879,1, uma área 8 vezes maior que a sem aquecimento. Para o Hexanal, o processo foi reverso, no início observou um valor de 7790000, durante o aquecimento os valores ficaram instáveis e após 24 horas houve uma redução, a área foi de 2196900.

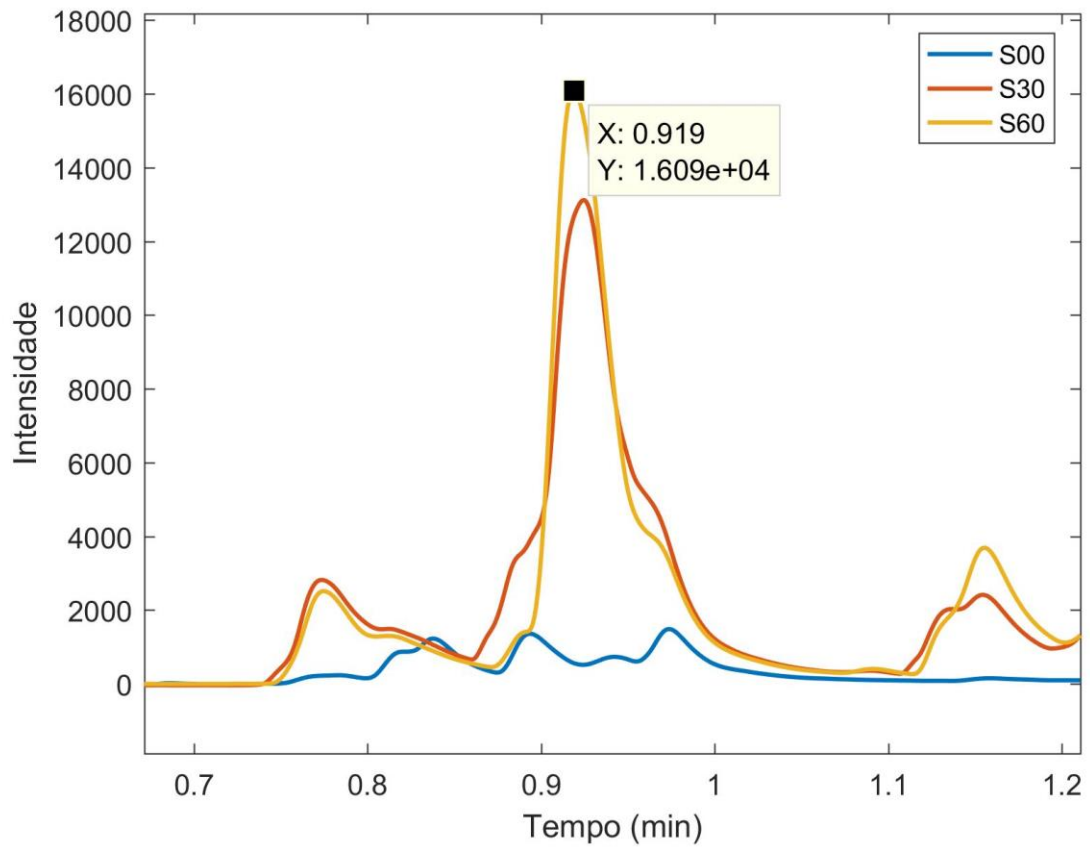
Para o Óleo de coco o processo do composto volátil Pentanal foi reverso, inicialmente apresentou uma área de 33409,15 após 30 min de aquecimento foi para 89548,55 e caiu para 9349,0 com 60 min de aquecimento.

**Figura 19** - Pico do Pentanal no cromatograma do Óleo de coco.

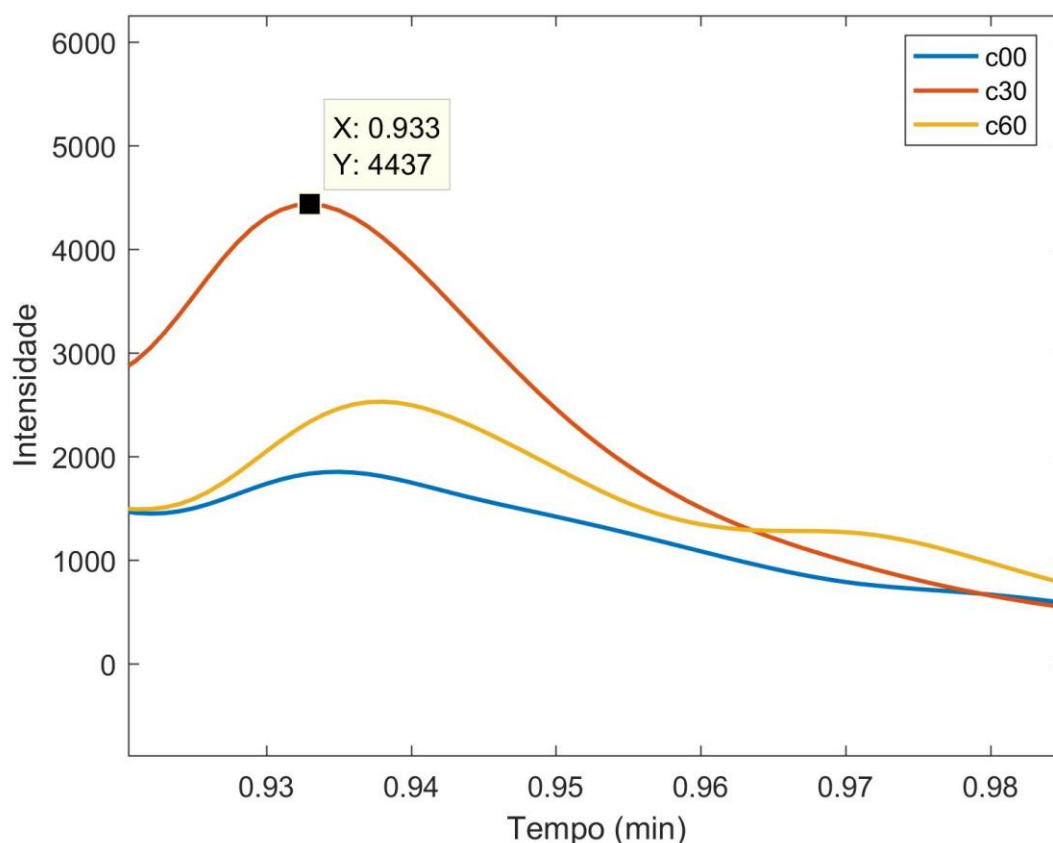
Snyder *et al.*, (1988) observou que a composição percentual volátil é alterada de acordo com o método de micro extração, e que o método de headspace estático favorece a proporção relativa de compostos de baixo peso molecular, como a acroleína, propanal e pentanal.

**Figura 20 - Cromatograma do Óleo de soja**

Para o cromatograma do Óleo de soja no tempo de retenção 0,919 min foi identificado a Acroleína, 11 min o 1-octen-3-ol, 14,26min não identificado e 33,23 min o composto 2,4-Decadienal.

**Figura 21** - Pico da Acroleína no cromatograma do Óleo de soja.



**Figura 22** - Pico da Acroleína no cromatograma do Óleo de coco.

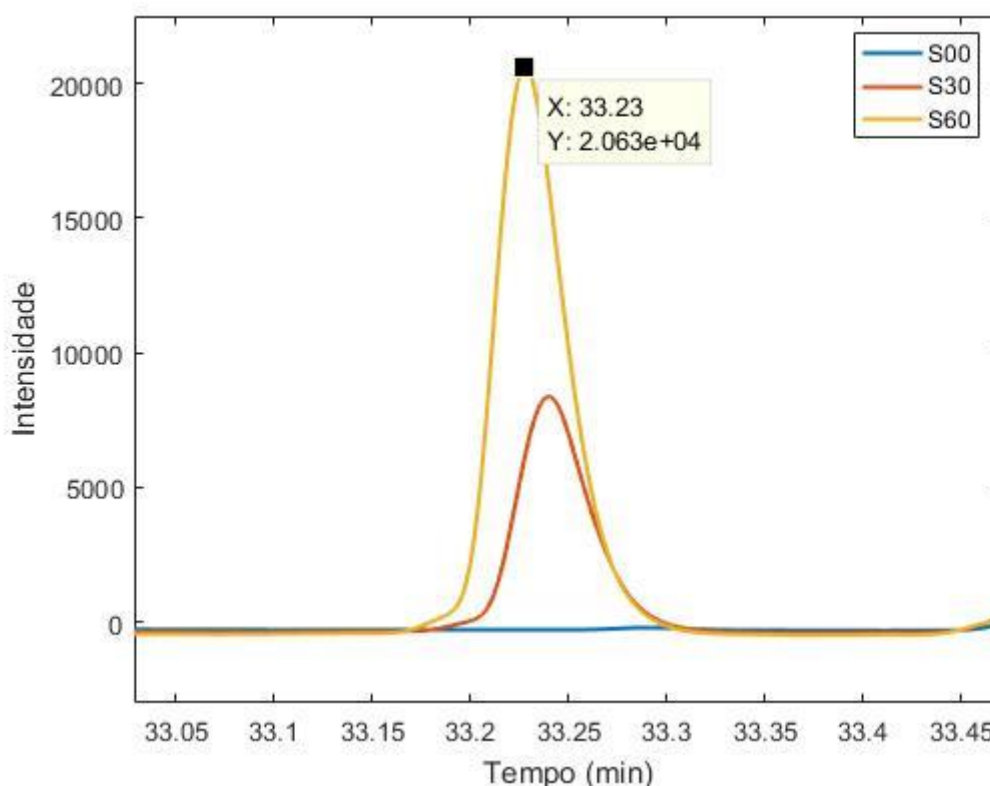
Em relação a Acroleína, Osório e Cardeal (2012), realizou um estudo da emissão de Acroleína em batata frita em óleo de soja e oliva, e verificou que em óleo de soja a média de concentração foi de 1,44 ng/g, já para a batata frita em óleo de oliva a média foi de 3,41 ng/g. De acordo com o autor, o óleo que possui uma maior quantidade de ácidos graxos saturados pode diminuir sua absorção pelo alimento justificando a menor concentração de Acroleína encontrada no Óleo de coco.

A diminuição observada nas emissões de Acroleína do óleo de coco pode estar relacionada com as descrições feitas por Fullana *et al.*, (2004) que provavelmente poder ser devido ao fato do reagente do qual a Acroleína foi formada se esgotou ou algum outro canal de formação de produto se tornou mais dominante que a formação de Acroleína.

Vários estudos destacam a alta toxicidade da Acroleína, estando entre os 28 poluentes mais perigosos. Esta é muito irritante para os olhos, nariz e garganta, e tem sido associada a várias doenças, tais como arteriosclerose, carcinogênese e

doença de Alzheimer (BASTOS, 2014). Seaman, Bennett e Cahill 2009, estimou um limite de exposição crônica da Acroleína e o tempo de meia vida, em torno de 14,4 horas, o qual ressalta a preocupação para pessoas que fazem frituras diariamente.

**Figura 23** - Pico da 2,4-Decadienal no cromatograma do Óleo de soja.



Com o tempo o composto 2,4-Decadienal aumentou, próximo aos resultados descrito por Silva (2007), que realizou um estudo com óleos de dendê e soja e constatou que a classe predominante identificada foi a dos aldeídos. Para o óleo de dendê obteve após 1h, 7hs e 24hs de aquecimento contínuo a 180 °C, compostos voláteis como o Nonanal, 2,4- Decadienal e 1-Octen-3-ol. Para o óleo de soja foram os mesmos compostos com adição do Hexanal. Conseqüentemente, constatou que a presença do ácido palmítico (C16:0) no headspace do óleo de dendê e ácido oléico no óleo de soja mostram reações hidrolíticas durante o aquecimento. Dessa maneira Silva (2007), concluiu que as maiores taxas de emissão nos dois óleos estudados foi de Acroleína, porém com o tempo houve um decréscimo, o qual justifica em razão da dupla ligação presente no composto insaturado, participando

de reações com o oxigênio, consumindo assim esses compostos e competindo com a formação dos mesmos.

Steenson, Lee e Min (2002) identificou os compostos voláteis de óleo de soja, o qual obteve concentrações relativas de hexanal e pentano de 23,50% e 3,65%, respectivamente. Para o óleo oxidado a 60 °C por 1 hora e não detectou o composto 2,4 – decadienal, mas após 12 horas de aquecimento os compostos estavam presentes. Ao comparar o composto 2,4 – Decadienal presente no óleo de milho, observou que apareceu com mais abundância, justificando que, pode ser em parte devido ao alto conteúdo de ácido linoléico no óleo de milho comparado ao óleo de soja e às diferenças qualitativas e quantitativas em minerais, pró-oxidantes ou antioxidantes entre os óleos de soja e milho.

Para o 2,4–Decadienal e a Acroleína, Bastos (2014) também constatou que no óleo de soja aquecido a 180°C as concentrações máximas foram nos tempos de 2 e 4 horas, seguida houve uma diminuição da concentração, então sugeriu o intervalo entre 2 e 4 horas de aquecimento como o período crítico para a oxidação térmica dos óleos vegetais. Assim, demonstrou que as diminuições da concentração dos compostos podem indicar que estejam ocorrendo reações de degradação ou polimerização, uma vez que o 2,4-Decadienal é um composto que possui duas insaturações, o que o torna mais suscetível a oxidação, formando outros compostos que podem ter maior toxicidade que os compostos de origem.

De acordo com Boskou *et al.*, (2006) o consumo em excesso do composto 2,4-Decadienal leva a oxidação da LDL, gerando a uma modificação na estrutura da LDL, fazendo com que ocorre a formação da placa aterosclerótica, proporcionando problemas cardiovasculares.

## 6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Todos os óleos analisados apresentaram ácidos graxos de acordo com o permitido pela legislação da ANVISA.

O índice de acidez não apresentou variação significativa ( $P < 0,05$ ) ao longo do tempo de aquecimento, assim, apenas o índice de acidez isolado não é suficiente para classificar um óleo degradado. Entretanto, o azeite e o óleo de coco apresentaram valores acima do permitido para sua qualidade.

Para o índice de peróxido toda as amostras estavam dentro do permitido e com o aquecimento houve variação significativa ( $P < 0,05$ ) em todas as amostras, constatando uma mudança do estado da oxidação, a qual é um sinal de que há deterioração no sabor e odor.

Na Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta verificou-se que todos os resultados obtidos para 232 nm deram dentro do padrão, mas para 270 nm apenas o azeite sem aquecimento se encontrou dentro do permitido, verifica-se que houve um aumento significativo na porcentagem de dienos conjugados com o decorrer do aquecimento.

Nos compostos voláteis foi possível observar que no óleo de soja se destacou a formação de Acroleína, 1-octen-3-ol e 2,4-Decadienal, no Azeite extra virgem de oliva o Pentanal, Hexanal e Nonanal, e no óleo de coco o Pentanal. Embora a degradação dependa de outros fatores, é possível observar que mesmo com pouco tempo são formados compostos tóxicos a saúde.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, C.; ROSÁRIO, P.; NOGUEIRA, J.M.F. **Novas Perspectivas na Preparação de Amostras para Análise Cromatográfica**. Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 2004. Vol.95.

ALMEIDA-DORIA, R. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Ação antioxidante de extratos etanólicos de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e orégano (*Origanum vulgare* L.) em óleo de soja submetido à termoxidação**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2000, vol.20, n.2, pp.197-203. ISSN 0101-2061.

ALVES, G. Ana Catarina. **Técnicas analíticas de controlo de qualidade de azeites**. Relatório de Estágio, Instituto Politécnico de Tomar, Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Tomar, 2007.

ANJOS, Raoni Batista dos. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal -RN. 2012**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2008, 4ª Edição.

AUED-PIMENTEL, Sabria; TAKEMOTO, Emy; KUMAGAI, Edna Emy; CANO, B. Cristiane. Determinação da diferença entre o valor real e o teórico do triglicerídeo ecn 42 para a detecção de adulteração em azeites de oliva comercializados no Brasil. **Revista Química Nova**, Vol. 31, No. 1, 31-34, 2008

AZEITE de oliveira. **Revista italian food**. Editora Insumos, Artigo especial: azeites, 2015 - Nº 21.

BARCZA, V. Marcos. **Hidrogenação: Óleos e Gorduras**. Disponível em: <<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/HidrogOleoseGorduras.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2017

BARRIONUEVO, R. Wilma; e LANÇAS, M. Fernando. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos-SP. **Revista Química Nova** vol.24 no.2 São Paulo Mar./Apr. 2001

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

BECKER, S.F. Denise. **Quantificação de fitosteróis em azeite de oliva (*olea europaea*) por cromatografia em fase gasosa**. Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2004.

BONTEMPO, Marcio. O Poder Medicinal do Coco e do Óleo de Coco Extra Virgem. **Editora Alaúde, 1ª Ed. Agosto de 2008**.

BOSKOU, George; SALTA, N. Fotini; CHIOU, Antonia; TROULLIDOU, Elena; ANDRIKOPOULOS, K. Nikolaos. **Content of trans,trans-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes**. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 108 (2006) 109–115.

CARAPINHA, P; CORREIA, A.C; FERREIRA-DIAS, S. **Avaliação da qualidade do azeite durante o processo de fritura**. VI Simpósio Nacional de Olivicultura, Mirandela, 15 a 17 de novembro de 2012. Atas Portuguesas de Horticultura, n.o 21 (2012) 343.

CARVALHO, Ana Maria. Benefícios do azeite para a saúde. Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (INIAV). **Revista In Oleavitis**, p.10-13, abril/maio/junho 2017. Disponível em: <[http://www.iniaiv.pt/fotos/editor2/beneficios\\_do\\_azeite\\_para\\_a\\_saude.pdf](http://www.iniaiv.pt/fotos/editor2/beneficios_do_azeite_para_a_saude.pdf)>. Acesso em: 19 de outubro de 2018.

CARVALHO, N.; BRASIL, L. de CASTRO; ANDRADE, J.C; MOREIRA, M.E. **Comparação da qualidade físico-química do azeite de oliva in natura e após sofrer aquecimento, análise do produto submetido ao processo de fritura**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Campus Sobral, Ceara, 2009.

CASA NOVA, M. A.; MEDEIROS, F. Recentes evidências sobre os ácidos graxos poli-insaturados da família ômega-3 na doença cardiovascular. **Revista do Hospital Universitário Pedro Ernesto**, v.1, n.11, p.74-80, 2011.

CODEX ALIMENTARIUS. **Standard for olive oils and olive pomace oils codex stan 33-1981**. Revision 2015.

CORSINI, S. Mara.; JORGE, Neuza. **Alterações oxidativas em óleos de algodão, girassol e palma utilizados em frituras de mandioca palito congelada**. Alim. Nutr, vol. 17. Araraquara-SP, jan/mar, 2006.

CURI, Rui; POMPEIA, Celine; MYASAKA, K. Kenji; PROCOPIO, Joaquim. **Entendendo a gordura – os ácidos graxos**. 1ª ed. Editora Manole. São Paulo, 2002.

DAMY, P. C. **Alterações físico-químicas de óleo de soja e da gordura hidrogenada durante o processo de fritura descontínua de batatas**. 2001. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2001.

ENIG, Mary G. **Health and nutritional benefits from coconut oil and its advantages over competing oils.** Paper Presented at the AVOC Lauric Oils Symposium, Ho Chi Min City; Vietnam. 25 April 1996.

ENING, G. Mary.; FALLON, Sally; PhD; *The Skinny on Fats.* The weston A. Price foundation. Januray, 2000.

ESTERBAUER, H. **Cytotoxicity and genotoxicity of lipid-oxidation products.** American Journal of Clinical Nutrition, Bethesda, v.57, n.5, p.779-786, 1993.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. O Óleo Vegetal. **Revista fi**, Nº 31, pág. 38, 2014.

GIOVACCHINO, L.; SOLINAS, M. & MICCOLI, M. Effect of Extraction Systems on the Quality of Virgin Olive Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.11, p.1189-1194, 1994.

HANDAYANI, Rini; SULISTYO, Joko; RAHAYU, D. Rita. **Extraction of Coconut Oil (*Cocos nucifera* L.) through Fermentation System.** BIODIVERSITA, volume 10, Number 3, Pages:151-157. July 2009.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. **Laboratory Practice**, London, v.22, p.475-476, 1973.

IMETRO. **Relatório de análise de azeite de oliva extravirgem.** Divisão de Orientação e Incentivo à Qualidade (DIVIQ), Diretoria de Avaliação da Conformidade (DOCONF). Dezembro de 2015.

JORGE, Neuza; JANIERI, Camila. **Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos.** Ciênc. agrotec., Lavras, v. 29, n. 5, p. 1001-1007, set./out., 2005.



KANAVOURAS, A.; HERNANDEZ, R. J.; **The analysis of volatiles from thermally oxidized virgin olive oil using dynamic sorption-thermal desorption and solid phase micro-extraction techniques.** *International Journal of Food Science & Technology*, **2006**, 41, 743-750

KIRITSAKIS, A. & MARKAKIS, P. **Olive Oil: A Review.** *Advances in Food Research*, vol. 31, p.453-483, 1987.

LOLO, M.; OREOPOULOU, V.; TZIA C.; **Oxidative stability potato chips effect of frying oil type, temperature and antioxidants.** *Journal of the Science Food and Agriculture*. 1999, v.79.

LOPES, R. V. Maria; PIMENTEL, Sabria; CARUSO, S. F. Miriam; JORGE, Neuza; RUVIER, Valter. **Fatty acids composition in frying fats and oils.** *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 63(2):168-76, 2004

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

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

MARTIN, Clayton Antunes et al. **Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos.** *Revista Nutri*, Campinas, v. 19, n. 6, p. 761-770, Dec. 2006. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/rn/v19n6/10.pdf>>. Acesso em: 09 outubro de 2018.

MERÇON, Fabio. **O que é uma gordura trans?** *Química nova na escola*, Vol. 32, N° 2, 2010.

MILHOMEM, V. Alzirene. **O consumo de óleo de soja no brasil**. Universidade Federal de Lavras e Prefeitura Municipal de Varginha, MG, 2005.

MOGHARBEL, D. I. Assuan; FREITAS, S. João Renato. Influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e índice de iodo. **Revista BRASIL ALIMENTOS** - nº 20 - Julho de 2003.

MOREIRA, N.X.; CURI, R.; MANCINI Filho, J. **Fatty acids: a review**. Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr. J. Brazilian Soc. Food Nutr., São Paulo, SP., v.24, p.105-123, dez., 2002

NICOLLI, P. Karine. **Novo revestimento de fibra de SPME sintetizada pelo método sol-gel para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Porto Alegre-RS, novembro de 2009.

OSAWA, Cibele Cristina; GONCALVES, Lireny Ap. Guaraldo; RAGAZZI, Sidnei. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 593-599, junho 2006.

OSÓRIO, M. Vanessa; CARDEAL, Zenilda de Lourdes. **Estudo da emissão de acroleína em batata frita em óleos de soja e oliva**. Resumo, 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis – SC, 2012.

PAUL, S.; MITTAL G. S; Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Crit Rev Food Sci Nutr. 1997. Nov;37(7):635-62.**

PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice**. Wiley-VHC; New York-NY, 1997.

PEIXOTO, Eliane R.M.; SANTANA, Djalva M.N.; ABRANTES, Shirley. **Avaliação dos índices de identidade e qualidade do azeite de oliva - proposta para atualização da legislação brasileira**. Ciênc. Technol. Aliment., Campinas, v. 18, n. 4, p. 444-452, outubro 1998.

PENTEADO, José Carlos P.; MAGALHAES, Dulce; MASINI, Jorge C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Revista Química Nova** [online]. 2008, vol.31, n.8, pp.2190-2193.

PESTANA-BAUER, V.R.; GOULARTE-DUTRA, F.L.; ZAMBIAZI, R.C.; **Caracterização do fruto da oliveira (variedade *Carolea*) cultivada na região sul do Brasil**. Alimentos e Nutrição, Araraquara, 2011 Vol.22, nº1. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/view/1352>>. Acesso em 4 out. 2017.

PINHEIRO, Denise Maria; PORTO, A. R. Karla; MENEZES, S. Maria Emília. **A Química dos Alimentos: carboidratos, lipídeos, proteínas, vitaminas e minerais**. Conversando sobre ciências em Alagoas, Editora EDUFAL, Maceió - Alagoas, 2005.

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

RAMALHO, C. Valéria; JORGE, Neuza. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Revista Química Nova**, Vol. 29, No. 4, 755-760, 2006.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Química Nova**, São Paulo, Rev. Virtual Quim., 2013, Volume 5, No. 1, 2-15. Publicada em 9 de novembro de 2012.

RIBEIRO, D. Joelkson. **Estudo analítico e avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial da espécie *Pimenta dioica Lindl.*** Tese do título de Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB - Brasil Maio/2009.

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

ROQUE, V. DANIELY. **Avaliação do efeito da temperatura, ciclos de aquecimento e adição de metais na estabilidade oxidativa de óleos vegetais.** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química. Ponta Grossa-PR, 2017.

SALES, R. L. **Efeitos dos óleos de amendoim, açafraão e oliva na composição corporal, metabolismo energético, perfil lipídico e ingestão alimentar de indivíduos eutróficos normolipidêmicos.** Rev. Nutr., Campinas, v. 18, n. 4, p. 499-511, jul./ago. 2005.

SANIBAL, A. A. Elaine.; FILHO, M. Jorge. **Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura.** Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental - Fac. Ciências farmacêuticas – Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://hygeia.fsp.usp.br/~eatorres/gradu/frituras.pdf>. 2002>. Acesso em: 16 out. 2017.

SANIBAL, A. A. Elaine; FILHO, M. Jorge. **Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 24, n. 1, p. 27-31, Mar. 2004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0101-20612004000100006&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612004000100006&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 17 de outubro de 2018.

SCHERR, Carlos; RIBEIRO, Jorge Pinto. **Colesterol e gorduras em alimentos brasileiros: implicações para a prevenção da aterosclerose.** Arq. Bras. Cardiol., São Paulo , v. 92, n. 3, p. 190-194, Mar. 2009.

SILVA, Jassayre Nayara. **Propriedades nutricionais e funcionais do óleo de coco.** Artigo científico do Curso de Nutrição na Universidade Católica de Brasília, Brasília, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ucb.br/jspui/bitstream/123456789/9490/1/JassayreNayaraSilva.pdf>>. Acesso em: 19 de outubro de 2018.

SILVA, O. Luiz Fernando; *Et.al.* **Varição na qualidade do azeite em cultivares de oliveira.** Fitotecnia, Artigo. Bragantia, Campinas, v. 71, n. 2, p.202-209, 2012.

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

SILVA, V. M.; VELOSO, M. C. C.; OLIVEIRA, A. S. de; SANTOS, G. V.; PEREIRA, P. A. de P.; de ANDRADE, J. B.; **Determination of simple bromophenols in marine fishes by reverse – phase high performance liquid chromatography (RP.HPLC).** Talanta, v.68, p.323, 2005.

SNYDER, J.M; FRANKEL, E.N.; SELKE, E; WARNER, K. **Comparison of Gas Chromatographic Methods for Volatile Lipid Oxidation Compounds in Soybean Oil.** Northern Regional Research Center, ARS/USDA, 1815 N. University St., Peoria, IL 61604. JAOCS. Vol. 65. no. 10. October 1988.

SOARES, M. Juliana. **Avaliação da oxidação lipídica e protéica em linguiças calabresa e toscana.** Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI, Campus de Erechim. Erechim, RS, Brasil 07 de março de 2012.

STACKE, Juliani; GRÄFF, Tania; REMPEL, Claudete; DAL BOSCO, M. Simone. Perfil de ácidos graxos no óleo de soja, após diferentes tempos de uso, no processo de fritura. **Revista Destaques Acadêmicos**, ano 1, n. 3, 2009.

STEENSON, D.F; LEE, J.H; MIN, D.B. **Solid Phase Microextraction of Volatile Soybean Oil and Corn Oil Compounds.** JFS: Food Chemistry and Toxicology, Vol. 67, Nr. 1, Journal of food Science, 2002.

TOFANIN, Aldo José. **Controle da qualidade de óleos comestíveis**. Relatório de Estágio. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química. Florianópolis-SC, Junho de 2004.

VELOSO, M. C. C. **Compostos Orgânicos Voláteis e Ácidos Graxos em Peixes Marinhos**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2005.

VIEIRA, G. Daniela. **Avaliação da estabilidade oxidativa de azeite de oliva extra virgem após adição de trans-resveratrol**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Nutrição, Instituto de Nutrição Josué de Castro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Agosto de 2008.

VIEIRA, T. M. F. S.; D'ARCE, M. A. B. R. Stability of oils heated by microwave: Uv spectrophotometric evaluation. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 18 n. 4 Campinas out./dez, 1998.

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

WOOLLEY, P.; PETERSEN, S. B **Lipases: Their Structure, Biochemistry and Application**. Cambridge University Press: Great Britain, 1994.

ZANELA, Juliano; LORENZETTI, Elidiane; HULLER; T. Christiane; RODRIGUES, B. Márcio. **Avaliação da influência da luz no índice de peróxido em óleo de soja degomado**. *Synergismus scyentifica UTFPR*, Pato Branco, 03 (4). 2008.