

Avaliação de óleo e gordura vegetal de soja submetidos a ciclos de fritura através de espectroscopia UV-Vis e MCR-ALS

RESUMO

A fritura é um dos processos mais populares para finalidade de preparação de alimentos dado que promove rapidez e agilidade na cocção, além de permitir um ganho significativo referente as propriedades sensoriais, como sabor, aparência, textura e odor. As reações que ocorrem nos óleos e gorduras vegetais, induzidas pela presença de oxigênio, e especialmente acelerado por aquecimento, têm um impacto sobre a qualidade nutricional dos óleos com implicação para a saúde humana, com isso, a preocupação com a verificação da qualidade dos alimentos que são submetidos a este processo tem se intensificado. Nesse sentido, os objetivos deste estudo foram avaliar a qualidade e estabilidade oxidativa de óleo de soja e gordura de soja parcialmente hidrogenadas através da espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e da ferramenta quimiométrica de resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes (MCR-ALS), além disso, a composição em ácidos graxos *trans* foi determinada por cromatografia gasosa. Os resultados obtidos sugerem que a gordura de soja apresenta maior resistência quando submetidos a ciclos de fritura do que o óleo de soja, porém a gordura de soja parcialmente hidrolisada também apresenta quantidade significativamente maior de ácidos graxos *trans*.

PALAVRAS-CHAVE: Estabilidade oxidativa; óleos e gorduras; separação de sinais; quimiometria.

Rhayanna Priscila Gonçalves

rhayanna_pg@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0001-8438>
Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Thays Gonçalves

thays_rapha@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-4324-393X>
Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

Renan Felicíssimo Marangoni

renanfmarangoni@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1033-2124>
Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Makoto Matsushita

mmakoto@uem.br
<http://orcid.org/0000-0001-7813-0399>
Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

Paulo Henrique Março

paulohmarco@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-8953-066X>
Departamento Acadêmico de Alimentos e Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Patrícia Valderrama

pativalderrama@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-6680-1260>
Departamento Acadêmico de Química, Programa de Pós-Graduação em Inovações Tecnológicas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

INTRODUÇÃO

Os lipídios constituem um grupo bastante complexo, sendo óleos e gorduras os compostos mais abundantes e uma importante subseção desta classe (VISENTAINER & FRANCO, 2012), são diferenciados devido suas propriedades físicas que dependem principalmente dos ácidos graxos que os compõem, podendo ser líquidos ou sólidos a temperatura ambiente (GUNSTONE, 2008). São aplicados de acordo com suas características físicas, a fim de proporcionar consistência e pontos de fusão específicos aos produtos que os contém, além de serem os principais agentes de transferência de calor em processos de fritura (YOUNG, 1985).

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

Nos últimos anos houve um aumento na produção mundial de oleaginosas. Na safra de 2016/2017 foram produzidas 573,9 milhões de toneladas de semente, somente o Brasil exportou um total de 64 milhões de toneladas de soja, correspondendo a aproximadamente 11,2% de toda movimentação relacionada à exportação mundial (USDA, 2017). A soja é um produto agrícola de grande versatilidade de sua aplicação na alimentação humana e animal, além de seu alto valor econômico nos mercados nacional e internacional.

O óleo de soja, possui em sua composição altos níveis de ácido linoleico (18:2n-6) e alfa linolênico (18:3n-3) que, quando submetido ao processo de hidrogenação, apresenta diversas aplicações para a indústria alimentícia (SANTOS *et al.*, 2017). A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) estimou que o Brasil tem capacidade de refino de óleo de soja de aproximadamente 23,2 ton/dia. Parte desse óleo é destinado ao consumo doméstico, exportado e processado para fabricação de subprodutos (ABIOVE, 2018). O processo de fritura é um dos processos culinários mais utilizados em todo o mundo, tanto no meio industrial como doméstico, constituindo-se como popular para finalidade de preparação de alimentos, e como potencial acelerador de processos oxidativos em óleos e gorduras.

A estabilidade oxidativa é conhecida como um parâmetro global de avaliação referente a qualidade, dado que fornece informações da composição química, da qualidade da matéria-prima, das condições a que foi submetido o produto durante o processamento e as condições de estocagem (LIMA, 2009). Nas reações de degradação que acontecem durante o processo de fritura estima-se que existam mais de 400 compostos químicos deteriorantes formados pelo uso prolongado de óleos e gorduras (JORGE & JANIÉRE, 2005). Parte da indicação de oxidação dos óleos se dá pela degradação dos triglicerídeos formando hidroperóxidos, compostos polares, polímeros, dímeros, ácidos graxos livres, diglicerídeos e ácidos graxos livres oxidados (FRITSCH, 1981).

Para estimativa e garantia da qualidade de óleos e gorduras órgãos reguladores como o Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA), estabelece a

qualidade baseada em parâmetros físico-químicos (índice de acidez, ponto de fumaça, índice de peróxido, umidade, sabões, etc) com limites previamente definidos e determinados por métodos de referência (BORRÁS, 2016). Além das análises clássicas, a cromatografia gasosa também pode trazer informações acerca da qualidade dos óleos e gorduras, sendo amplamente utilizada.

Diversos estudos foram elaborados para que se obtenha conhecimento das reações que ocorrem em óleos e gorduras durante altas temperaturas, como a fritura, e como isso pode influenciar sua qualidade, baseando-se em: análises físico-químicas de óleos e gorduras submetidas a fritura por imersão (CAMILO *et al.*, 2010; FREIRE *et al.*, 2013; UDOMKUN *et al.*, 2018); análises cromatográficas (SANIBAL & MANCINI-FILHO, 2006; MACHADO *et al.*, 2008; VAN RUTH *et al.*, 2010; MACHADO *et al.*, 2014; BELKOVA *et al.*, 2018); análise de antioxidantes (JORGE & JANIÉRE 2005; ARSLAN *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2017; KARIMI; WAWIRE; MATHOOKO, 2017).

A busca por métodos mais rápidos e eficientes para determinação da qualidade de óleos e gorduras tem se intensificado, destacando-se, deste modo, as ferramentas espectroscópicas, que podem prover informações qualitativas, quantitativas e estruturais que estão contidas nos comprimentos de onda ou na frequência espectral de energia que é absorvida ou emitida (MALASPINA *et al.*, 2018). O uso da espectroscopia para análise de óleos e gorduras vem aumentando, devido ao custo, rapidez e simplicidade, sem a necessidade de preparo de amostra. Neste sentido destacando-se como alternativas às análises clássicas a espectroscopia UV-Vis (ZHANG *et al.*, 2015; MILANEZ *et al.*, 2017; CAYUELA-SÁNCHEZ & PALAREA-ALBALADEJO, 2018); e a espectroscopia NIR (BÁZÁR; SZABÓ; ROMVÁRI, 2010; NÚÑEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2016; BASRI *et al.*, 2017; CASCANT *et al.*, 2018; PICOUET *et al.*, 2018). O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de óleos e gorduras submetidos a sucessivos ciclos de frituras através da espectroscopia UV-Vis com o uso de procedimentos multivariados, e a avaliação dos ésteres metílicos de ácidos graxos *trans* através da análise cromatográfica.

MATERIAIS E MÉTODOS

AMOSTRAGEM

Para o estudo foram utilizadas amostras de óleo e gordura parcialmente hidrogenadas, obtidas sem adição de antioxidantes sintéticos sendo sua dosagem controlada e conhecida. Os antioxidantes sintéticos TBHQ e BHT foram adicionados as amostras de acordo com a legislação disposta na RDC nº 23 de 2005, conforme apresentado na Tabela 1.

As quantidades de TBHQ e BHT indicadas acima, foram adicionadas em aproximadamente 7 kg das matrizes lipídicas. Para execução dos ciclos de fritura utilizou-se quatro alimentos industrializados, adquiridos em mercado local: batata palito pré-processada, salgado de festa empanado, hambúrguer de carne bovina e *steak* de frango. Os parâmetros para os ciclos de fritura foram padronizados e estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 1. Quantidade adicionada de TBHQ e BHT no óleo e gordura de soja

MATÉRIA-PRIMA (7 kg)	TBHQ + 1% de ácido cítrico	BHT
Óleo de soja refinado	100 ppm	Não adicionado
Gordura de soja parcialmente hidrogenada	100 ppm	100 ppm

FONTE: Adaptado de RDC Nº 23 de 2005.

Tabela 2. Parâmetros para os testes de fritura por imersão

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

FONTE: Autoria própria

Os ciclos de fritura foram realizados em uma fritadeira da marca Metal Cubas, modelo FRCE, com duas cubas isoladas, nas quais foram adicionados inicialmente 4,5 kg de óleo ou gordura e a quantidade de alimento industrializado descrito na Tabela 2. A cada ciclo de fritura estabeleceu-se um tempo de descanso de 3 minutos, mantendo-se a fritadeira aquecida à aproximadamente 180 °C. O procedimento foi realizado até que se completasse quinze ciclos de frituras consecutivos empregando a seguinte ordem dos alimentos por ciclo: 1 e 2 batata, 3 salgado empanado, 4 a 6 batata, 7 salgado empanado, 8 e 9 batata, 10 salgado empanado, 11 e 12 batata, 13 Hambúrguer industrializado, 14 salgado empanado, 15 *steak* de frango. Uma alíquota de aproximadamente 150 mL foi coletada antes do início da fritura e, após cada 5 ciclos de fritura. As amostras foram refrigeradas a temperatura de -18 °C e estocadas para análise.

ANÁLISES ESPECTOFOTOMÉTRICAS

Medidas espectrais na região do UV-Vis (200 – 800 nm) foram obtidas com um espectrofotômetro UV-Vis portátil da marca *Ocean Optics*, utilizando o software de integração *SpectraSuite*. Os espectros foram coletados com o auxílio de uma cubeta de quartzo de 1 mm. O primeiro espectro foi coletado antes do início dos testes e após cada ciclo de fritura. Para a amostra de gordura de soja, antes da obtenção dos espectros, devido ao ponto de fusão superior a temperatura ambiente, as alíquotas analisadas foram aquecidas em banho maria a 50 °C durante 2 minutos. Os resultados foram analisados através do método quimiométrico de Resolução Multivariada com Mínimos Quadrados Alternantes (MCR-ALS) com o uso do software Matlab versão R2007b.

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Ésteres metílicos de ácidos graxos foram preparados de acordo com a metodologia proposta pela *The American Oil Chemists' Society* (AOCS) Ce 1f-96 (AOCS 2009). Brevemente, aproximadamente 50 mg de amostra foi pesada em um tubo de ensaio com tampa rosqueável. Adicionou-se 4 mL de solução de saponificação de NaOH 0,5 mol L⁻¹. O tubo de ensaio foi colocado em banho maria

por 5 minutos e depois resfriado até temperatura ambiente. Adicionou-se 5 mL do agente de esterificação, seguindo para o banho maria onde permaneceu por 5 minutos, sendo em seguida resfriada até temperatura ambiente. Adicionou-se 4 mL de solução salina e o tubo foi centrifugado para homogeneização da solução. Acrescentou-se 5 mL de éter de petróleo e centrifugou-se novamente por 30 segundos. O tubo de ensaio permaneceu em repouso em banho de 0°C até a separação de fases. A fase superior, contendo os ésteres metílicos, foi cuidadosamente coletada e transferida para um frasco *vials* de 2 mL os quais foram separados e identificados por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados pelo cromatógrafo a gás (CG) Varian 3900 usando: coluna de sílica capilar fundida Agilent (CP-7420 com comprimentos de 0,25 µm x 100 m x 0,25 mm), utilizando hélio como gás de arraste (taxa de fluxo: 1,0 mL/min) e hidrogênio com gás para combustão, com detector de ionização de chama (DIC). Parâmetros cromatográficos descritos a seguir: temperatura do injetor 250 °C, temperatura do detector 250 °C; programação da temperatura da coluna 160 °C mantido por 5 min, com elevação para 180 °C, com duração de 7 min, rampa de aquecimento de 180 °C para 250 °C, durante 15 min e temperatura final do forno de 250 °C mantido por 8 min. As injeções foram realizadas em duplicata e os tempos de retenção e porcentagem de área foram computadas automaticamente. A identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos foi realizada de acordo com a metodologia da AOCS citada anteriormente.

FERRAMENTA QUIMIOMÉTRICA – RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS COM MÍNIMOS QUADRADOS (MCR-ALS)

A resolução de curva multivariada (MCR) foi introduzida pela primeira vez com a denominação de “Self Modeling Curve Resolution” (SMCR). Resolução de curvas multivariada, são ferramentas que permitem a descrição, identificação de espécies e compreensão do sistema, de processos e reações químicas, onde as espécies não podem ser facilmente isoladas e onde espécies intermediárias desconhecidas podem estar presentes, podendo ser empregado também em modelagem e calibração (AHMADIA; TAULER; ABDOLLAHI, 2015).

O método de “Resolução Multivariada de Curvas com Mínimos Quadrados Alternantes” (MCR-ALS) é um método bilinear que pressupõe que os espectros observados são combinações lineares dos espectros de componentes puros no sistema. A partir de restrições, os dados sofrem uma otimização iterativa através do algoritmo ALS (*Alternating Least Squares*), fornecendo assim espectros puros e perfis de concentração relativa específicos (GONÇALVES et al., 2018). O sinal instrumental (**D**) é separado no perfil espectral puro (**S^T**) e seu perfil de concentração relativa (**C**) (MARÇO et al., 2014) (Equação 1).

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros UV-Vis do óleo de soja e da gordura de soja passaram pelo mesmo tipo de pré-processamento antes da execução do MCR-ALS. O algoritmo *savgol* (janela de 5 pontos e o polinômio de primeira ordem) foi utilizado para a suavização dos dados, auxiliando na obtenção de uma boa razão sinal/ruído (SAVITZKY & GOLAY, 1964). A correção da linha de base foi feita com o algoritmo disponível no PLS-Toolbox 5.2.

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

Os espectros UV-Vis do óleo e gordura de soja que foram submetidos a ciclos de fritura foram organizados no formato de uma matriz aumentada conforme Figura 1. A partir da matriz aumentada, o pseudo posto, um *rank* matemático na ausência de ruído experimental, foi considerado como igual a dois, estando de acordo com estudos anteriores sobre a degradação de óleos vegetais (GONÇALVES *et al.* 2015; GONÇALVES *et al.* 2018). Além disso, levou-se em consideração a porcentagem da variação explicada através da análise de componentes principais (PCA) (MARÇO *et al.*, 2011). Os dados espectrais foram centrados na média e os dois primeiros componentes principais (PCs) apresentaram uma porcentagem de variância explicada consideravelmente maior que os demais (GONÇALVES *et al.*, 2014), obtendo-se mais de 99% da variância explicada para os espectros de óleo de soja e de gordura de soja.

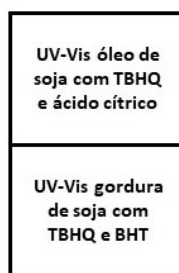


Figura 1. Organização dos dados espectrais em matrizes aumentadas.

O MCR-ALS foi aplicado para recuperar os perfis de espectros puros e concentrações para dois componentes diferentes nas amostras de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de frituras. As restrições aplicadas durante a otimização ALS foram a não-negatividade para os perfis de espectros e concentração e o fechamento (*closure*) para o perfil de concentração. As estimativas iniciais para S^T foram obtidas pelo algoritmo PURE (GONÇALVES *et al.*, 2014). Os espectros UV-Vis referentes ao óleo de soja e a gordura de soja podem ser observados conforme Figura 2.

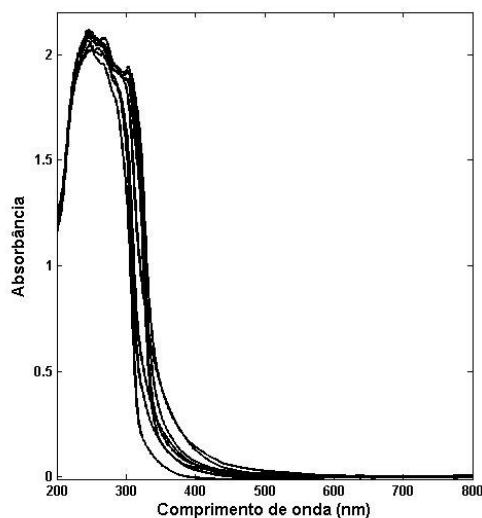


Figura 2. Espectros UV-Vis da matriz aumentada de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de fritura.

Os espectros recuperados (Figura 3) mostram um perfil espectral com absorção entre 200 e 350 nm que pode ser atribuído aos antioxidantes naturais (tocoferóis e tocotrienóis) presentes nos óleos e gorduras vegetais. O tocoferol apresenta uma banda de absorção máxima no comprimento de onda de 325 nm, sendo a absorção inicial de α -tocoferol em 292 nm (GONÇALVES; MARÇO; VALDERRAMA, 2015; DIMENSTEIN *et al.*, 2010). Os tocotrienóis absorvem no comprimento de onda entre 290 a 300 nm (EUROPEAN STANDARD, 2000).

Na região entre 200 e 350 nm ocorre absorção dos antioxidantes TBHQ e BHT adicionados às matrizes lipídicas utilizadas no estudo (OOI *et al.* 2013). A absorção molecular do TBHQ foi estudada por Ooi et al. (2013) e dois picos foram reconhecidos como relacionados ao TBHQ nos comprimentos de onda de 252 e 290 nm. A faixa de absorção do BHT ocorre entre 278 a 290 nm (NEIVA, 2015). Considerando que a presença de íons metálicos como o cobre e o ferro catalisam a oxidação lipídica, agentes quelantes como o ácido cítrico são adicionados objetivando a complexação desses íons que possam estar presentes. Além disso, o ácido cítrico e TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais (RAMALHO & JORGE, 2006), e de acordo com Seraghni *et al.* (2012), a banda de absorção do ácido cítrico pode ser observada entre 200 e 230 nm.

Na Figura 3 observa-se também um perfil espectral recuperado que pode ser atribuído aos produtos de oxidação. Produtos de oxidação primários e secundários exibem absorção entre 220-234 nm, e em 265 nm, respectivamente (VIEIRA & D'ARCE, 1998). Em pesquisas anteriores utilizando-se a espectroscopia UV-Vis e o método MCR-ALS com óleos comestíveis, os produtos de oxidação apresentaram absorvância entre 390-550 nm (GONÇALVES *et al.*, 2014; GONÇALVES *et al.*, 2015). A absorção em comprimentos de onda entre 232 e 270 nm está diretamente relacionada à formação de dienos e trienos conjugado em óleos e gorduras (KRITSAKIS *et al.*, 2002; WAN, 2000). Os produtos secundários de oxidação, em particular as cetonas ou as cetonas insaturadas, apresentam um máximo de absorção a 270 nm (FERRARI & SOUZA, 2009).

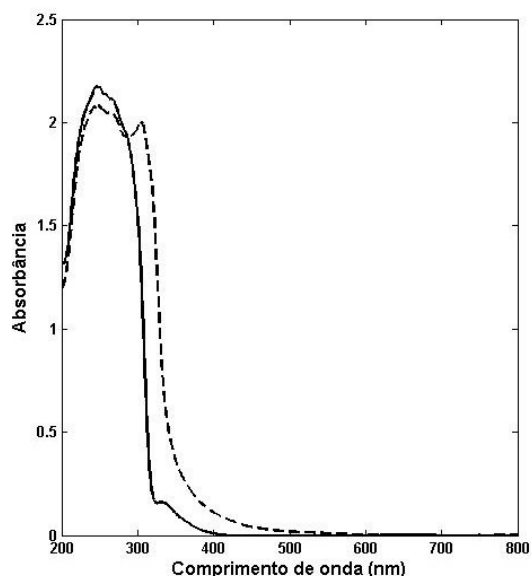


Figura 3. Espectros recuperados da matriz aumentada de óleo e gordura de soja submetidos a ciclos de fritura. (----) produtos de oxidação; (—) antioxidantes.

O perfil de concentração relativa, Figura 4, muda e evolui de acordo com os ciclos de frituras, mas para ambos os casos, a concentração dos antioxidantes diminui enquanto a concentração dos produtos de oxidação aumenta. Verifica-se que, inicialmente, a concentração dos antioxidantes no óleo de soja é menor do que na gordura de soja, fato esse que pode ser justificado devido à presença do antioxidante BHT na gordura.

Ainda na Figura 4, verifica-se que no óleo de soja desde o início do estudo já apresentava presença de produtos de oxidação. Ressaltando que as amostras foram adquiridas e utilizadas no dia exato de sua respectiva produção industrial. De acordo com os resultados obtidos, pode-se sugerir que a gordura de soja parcialmente hidrogenada apresenta maior resistência quando submetida a ciclos de fritura. Isso ocorre devido à sua maior quantidade adicionada de antioxidantes conforme estabelecido pela legislação vigente e apresentado na Tabela 1, a estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando a molécula de acilglicerol e interrompendo as reações de oxidação (RAMALHO & JORGE, 2006). Ainda, TBHQ quando utilizado em combinação com BHT aumenta a estabilidade térmica de gorduras e óleos (ALLAM & MOHAMED, 2002). Entretanto, vale ressaltar a composição em ácidos graxos em cada matriz lipídica influencia em sua estabilidade oxidativa, durante o processo de hidrogenação parcial parte das ligações duplas com configuração *cis* são isomerizadas para forma *trans*, os ácidos graxos *trans* resultantes se assemelham mais aos ácidos graxos saturados do que aos insaturados, conferindo, deste modo, um aumento da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras (PETRAUSKAITE *et al.*, 1998; MORRIS & VAISEY-GENSER, 2003; FARR *et al.*, 2020). A formação de isômeros *trans*, era considerada uma reação lateral vantajosa, visto que, proporciona um maior ponto de fusão e maior estabilidade que ácidos graxos *cis*. Todavia, diversos estudos comprovaram que ácidos graxos *trans* causam diversos malefícios a saúde (KUIPER *et al.*, 2018; MAZIDI *et al.*, 2018; ISLAM *et al.*,

2019). Entretanto, estes fatores combinados conferem a gordura parcialmente hidrogenada uma maior resistência durante a degradação térmica, conforme resultados apresentados na Tabela 3.

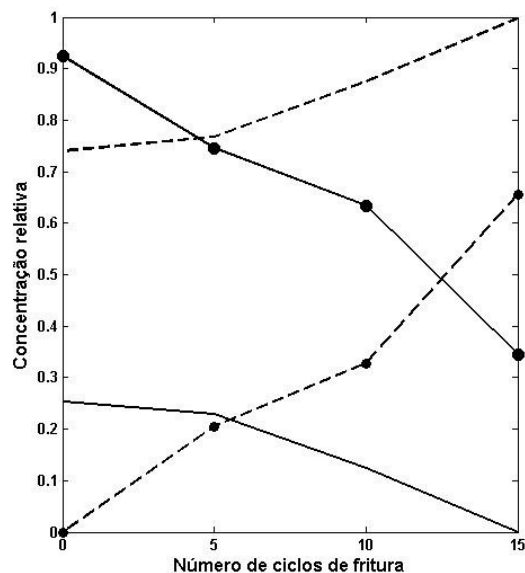


Figura 4. Concentração relativa dos constituintes antioxidantes e dos produtos de oxidação. (—) antioxidantes no óleo de soja; (—●—) antioxidantes na gordura de soja. (----) produto de oxidação no óleo de soja; (---●---) produto de oxidação na gordura de soja.

Tabela 3- Composição em ácidos graxos *trans* (% área) determinado por CG-DIC

Ciclos de fritura	Óleo de soja	Gordura de soja
início	3,35	25,41
5	3,05	24,15
10	3,31	23,37
15	3,54	22,83

CONCLUSÕES

O emprego da ferramenta MCR-ALS aos espectros UV-Vis, através da estratégia de matrizes aumentadas, proporcionou a visualização da degradação dos antioxidantes e da formação dos produtos de oxidação, oriundos de ciclos de frituras. Os resultados sugerem que a gordura de soja parcialmente hidrogenada apresenta menor quantidade de produtos de oxidação e é mais resistente à degradação térmica, porém, possui em sua constituição uma quantidade muito maior de ácidos graxos *trans*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de mestrado fornecida a T. R. Gonçalves. Os autores agradecem a indústria que forneceu as amostras para o estudo.

Evaluation of soybean oil and vegetable fat subjected to frying cycles using UV-Vis and MCR-ALS spectroscopy

ABSTRACT

Frying is one of the most popular processes for food preparation as it promotes quickness and agility in cooking as well as allowing a significant gain in sensory properties such as taste, appearance, texture, and odor. Reactions that occur in vegetable oils and fats, induced by the presence of oxygen, and especially accelerated by heating, have an impact on the nutritional quality of oils with implications for human health, with concern for checking food quality. has intensified. In this sense, the objectives of this study were to evaluate the quality and oxidative stability of soybean oil and partially hydrogenated soybean fat by ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) and the multivariate resolution chemometrics of least squares curves. Alternators (MCR-ALS), besides, the fatty acids composition was determined by gas chromatography. The results suggest that soybean fat has higher resistance when submitted to frying cycles than soybean oil, but partially hydrolyzed soybean fat also presents a significantly higher amount of trans fatty acids.

KEYWORDS: Oxidative stability; oils and fats; signal separation; chemometrics.

REFERÊNCIAS

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. Pesquisa de Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais – 2017, 2018. – Disponível 2017 <<http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE> => Acesso em 04 de janeiro de 2018.

AHMADIA, G.; TAULER, R.; ABDOLLAHI, H. Multivariate Calibration of First Order Data with the correlation constrained MCR-ALS method. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v. 142, p. 143-150, 2015.

ALLAN, S. S. M.; MOHAMED H. M. A. Thermal stability of some commercial natural and synthetic antioxidant and their mixture. **Journal of Food Lipids**, v. 9, p. 277-293, 2002.

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 2009. [AOCS Official Method Ce 1f-96].

ARSLAN, F. N.; KARA, H.; TALPUR, M. Y.; SHERAZI, S. T. H. A Chemometric approach to assess the frying stability of cottonseed oil blends during deep frying Process: Fatty acid composition and tocopherol analyses. **International Journal of Food Properties**, v. 18, p. 2776-2790, 2015.

BASRI, K. N.; HUSSAIN, M. N.; BAKAR, J.; SHARIF, Z.; FARED, M.; KHIR, A.; ZOOLFAKAR, A. S. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 173, p. 355-342, 2017.

BÁZÁR, G.; SZABÓ, A.; ROMVÁRI, R. NIR based quality control of frying fat samples by means of Polar Qualification System. **Food Control**. v. 21, p. 992-997, 2010.

BELKOVA, B.; HRADECKY, J.; HURKOVA, K.; FORSTOVA, V.; VACLAVIK, L.; HAJSLOVA, J. Impact of vacuum frying on quality of potato crispy and frying oil. **Food Chemistry**. v. 241, p. 51-59, 2018.

BORRÀS, E., FERRÉ, J., BOQUÉ, R., MESTRES, M., ACEÑA, L., CALVO, A., & BUSTO O. Prediction of olive oil sensory descriptors using instrumental data fusion and partial least squares (PLS) regression. **Talanta**, v. 155, p. 116-123, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Resolução RDC nº 23, de 15 de fevereiro de 2005**. Diário Oficial da União. Brasília, p.1, 15 de fevereiro de 2005.

CASCANT, M. M.; BREIL, C.; FABIANO-TIXIER, A. S.; CHEMAT, F.; GARRIGUES, S.; de la GUARDIA, M. Determination of fatty acids and lipid classes in salmon oil by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**. v. 239, p. 865-871, 2018.

CAYUELA-SÁNCHEZ, J. A.; PALAREA-ALBALADEJO, J. Olive oil nutritional labeling by using Vis/NIR spectroscopy and compositional statistical methods. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. 2018.

CAMILO, V. M. A.; ALMEIDA, D. T.; ARAUJO, M. P. N.; CARDOSO, L. A.; ANDRADE, J. C.; BONELLI, M. Avaliação da qualidade de óleos e gorduras de fritura em bares, restaurantes e lanchonetes. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, p. 91-98, 2010.

DANMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª Edição. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DIMENSTEIN, R., MEDEIROS, A.C.P., CUNHA, L.R.F., ARAÚJO, K.F., DANTAS, J.C.O., MACEDO, T.M.S., STAMFORD, T.L.M. Vitamin E in serum and human colostrum under fasting and postprandial conditions. **Journal of Pediatrics**, v. 86, p. 345-348, 2010.

EUROPEAN STANDARD. Foodstuffs - determination of vitamin E by high performance liquid chromatography - measurement of alpha-, beta-, gamma-, and delta-tocopherols. **European Committee for Standardization**, EN 12822, Brussels, Belgium, 2000.

FARR, W. E.; GHAZANI, S. M.; MARANGONI, A. G. Hydrogenation: Processing Technologies. In **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 7th edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2020.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**. V..32, p. 106-111, 2009.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de nutrição**. v. 26, 2013.

FRITSCH, C. W. Measurements of frying fat deterioration: A Brief Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 58, p. 272-274, 1981.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics. **Food Chemistry**. v. 163, p. 83-86, 2014.

GONÇALVES R. P.; MARÇO P. H.; VALDERRAMA P. Thermal degradation of tocopherol and oxidation products in different olive oil classes using UV-Vis spectroscopy and MCR-ALS. **Química Nova**. v. 38, p. 864-867, 2015.

GONÇALVES, T. R.; ROSA, L. N.; GONÇALVES, R. P.; TORQUATO, A. S.; MARÇO, P. H.; GOMES, S. T. M.; MATSUSHITA, M.; VALDERRAMA P. Monitoring the Oxidative Stability of Monovarietal Extra Virgin Olive Oils by UV-Vis Spectroscopy and MCR-ALS. **Food Analytical Methods**, p. 1-8, 2018.

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

ISLAM, M. A.; AMIN, M. N.; SIDDIQUI, S. A.; HOSSAIN, M. P.; SULTANA, F.; KABIR, M. R. Trans fatty acids and lipid profile: A serious risk factor to cardiovascular disease, cancer and diabetes. **Diabetes & Metabolic Syndrome: Clinical Research & Reviews**, v. 13, p. 1643-1647, 2019.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. **Ciência e agrotecnologia**, v. 29, 2005.

KARIMI, S.; WAWIRE, M.; MATHOOKO, F. M. Impact of frying practices and frying conditions on the quality and safety of frying oils used by street vendors and restaurants in Nairobi, Kenya. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 62, p. 239-244, 2017.

KUIPER, H. C.; WEI, N.; MCGUNIGALE, S. L.; VESPER, H. W. Quantification of trans-fatty acids in human blood via isotope dilution-gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**. v. 1076, p. 35-43, 2018.

KRITSAKIS, A., KANAVOURAS, A., KRITSAKIS, K. Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 104, p. 628-638, 2002.

LIMA, L. M. R. **Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, 2009.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. D. C. D.; ABRANTES, S. M. P. Alteração dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 28, p. 786-792, 2008.

MACHADO, T. L. S.; PRIETO, T. A. LUZIA, D. M. M.; COSTA-SINGH, T.; JORGE, N. Avaliação da qualidade de óleos de fritura utilizados em restaurante universitário. **Ciência em Extensão**, v.10, n.3, p.163-172, 2014.

MAZIDI, M.; KATSIKI, N.; MIKHAILIDIS, D. P.; BANACH, M. Link between plasma *trans*-fatty acid and fatty acid liver is moderated by adiposity. **International Journal of Cardiology**, v. 272, p. 316-322, 2018.

MALASPINA, P.; CASALE, M.; MALEGORI, C.; HOOSHYARI, M., DI CARRO, M.; MAGI, E.; GIORDANI, P. Combining spectroscopic techniques and chemometrics for the interpretation of lichen biomonitors of air pollution. **Chemosphere**, v. 123, p. 417-424, 2018.

MARÇO, P. H.; POPPI R. J.; SCARMINIO, I. S.; TAULER, R. Investigation of the pH effect and UV radiation on kinetic degradation of anthocyanin mixtures extracted from *Hibiscus acetosella*. **Food Chemistry**. v. 125, p. 1020-1027, 2011.

MARÇO P.H.; VALDERRAMA P.; ALEXANDRINO G.L.; POPPI R.J.; TAULER R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química Nova**, v. 37, p. 1525-1532, 2014.

MILANEZ, K. D. T. M.; NÓBREGA, T. C. A.; NASCIMENTO, D. S.; INSAUSTI, M.; BAND, B. S. F.; PONTES, M. J. C. Multivariate model for detection adulteration of extra virgin olive oil with soybean using fluorescence and UV-Vis spectroscopies: A preliminary approach. **LWT – Food Science and Technology**. v. 85, p. 9-15, 2017.

MORRIS, D. H.; VAISEY-GENSER, M. Margarine – Dietary Importance in **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, Second Edition**. Academic Press, 2003.

NEIVA, A. M. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos para determinação de analitos em amostras de interesse ambiental, alimentício e farmacêutico utilizando espectrofotometria derivativa e espectrofluorimetria**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Grande Dourados, 2015.

NÚÑEZ-SÁNCHEZ, N.; MARTÍNEZ-MARÍN, A. L.; POLVILLO, O.; FERNÁNDEZ-CABANÁS, V. M.; CARRIZOSA, J.; URRUTIA, B.; SERRADILLA, J. M. Near Infrared Spectroscopy (NIRS) for the determination of the milk fat fatty acids profile of goats. **Food Chemistry**. v. 190, p. 244-252, 2016.

OOI, N.; CHOPRA, I.; EADY, A.; COVE, J.; BOJAR, R.; O'NEILL, A. J. Antibacterial activity and mode of action of tert-butylhydroquinone (TBHQ) and its oxidation

product, tert-butylbenzoquinone (TBBQ). **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 68, p. 1297-1304, 2013.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils - formulating and processing for applications**, Technomic Publishing Company: Lancaster, 2009.

PETRAUSKAITE, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M.; HUYGHEBAERT, A. Physical and Chemical Properties of *trans*-Free Fats Produced by Chemical Interesterification of Vegetable Oil Blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 489-493, 1998.

PICOUET, P.; GOU, P.; HYYPIÖ, R.; CASTELLARI, M. Implementation of NIR technology for at-line rapid detection of sunflower oil adulteration with mineral oil. **Journal of Food Engineering**. v. 230, p. 18-27, 2018.

RAMALHO, V.C., JORGE N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura. **Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas**, p. 48-54, 2006.

SANTOS, M. E.; NAGATA, N. Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazine and sunset yellow via principal component regression. **UEPG, Revista Ciências Exatas e da Terra**. Ponta Grossa, v.11, n.1, p. 51-60, 2005.

SANTOS, G. M.; BRITO, M. M.; SOUSA, P.V. L.; BARROS, N.V. A. Determinação do índice de acidez em óleos de soja comercializados em supermercados varejistas. **Ciência e Saúde**, v. 2, p. 11-14, 2017.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**. v. 36, p. 1627-1636, 1964.

SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. **International Journal of Photoenergy**, v. 662, p. 1110-11120, 2012.

SONG, J.; KIM, MI-JÁ.; KIM, YOUNG-JUM; LEE, J. Monitoring changes in acid value, total polar material, and antioxidant capacity of oils used for frying chicken. **Food Chemistry**, v. 220, p. 306-312, 2017.

USDA – United States Department of Agriculture. FAS. Office of Global Analysis. **Oilseeds: World markets and trade**. Circular Series. Washington, DC. v.5, p.38, 2017.

UDOMKUN, P.; INNAWONG, B.; SIAKUL, C.; OKAFOR, C. Utilization of mixed adsorbents to extend frying oil life cycles in poultry processing. **Food Chemistry**. v. 248, p. 225-229, 2018.

VALDERRAMA, L.; GONÇALVES, R.P.; MARÇO, P.H.; RUTLEDGE, D.N.; VALDERRAMA, P. Independent components analysis as a mean to have initial estimates for multivariate curve resolution-alternating least squares. **Journal of Advanced Research**. v. 7, p. 795-802, 2016.

VAN RUTH, S. M.; ROZIINA, M.; KOOT, A.; GARCIA, R. P.; VAN DER KAMPA, H.; CODONY, R. Authentication of feeding fats: Classification of animal fats, fish oils and recycled cooking oils. **Animal Feed Science and Technology**, v. 155, p. 65–73, 2010.

VIEIRA, T. M. F. S.; D'ARCE, M. A. B. R. Stability of oils heated by microwave: UV spectrophotometric evaluation. **Food Science and Technology**, v. 18, p. 433-437, 1998.

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

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

YOUNG, F. V. K.; Interchangeability of fats and *oils*. **Journal American Oil Chemistry Society**, v.62, p. 372, 1985.

ZHANG, W.; LI, N.; SU, S.; LI, T.; LIANG, B. A unique quantitative method of acid value of edible oils and studying the impact of heating on edible oils by UV-Vis spectrometry. **Food Chemistry**. v. 185, p. 326-332, 2015.

ZHANG, J.; ZHANG, X.; DEDIU, L.; VICTOR, C. Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China. **Food Control**, v. 22, p. 1126-1135, 2011.

Recebido: 01 ago. 2019.

Aprovado: 29 mai. 2020.

DOI: 10.3895/rebrapa.v10n2.10430

Como citar:

GONÇALVES, R. P. et al. Avaliação de óleo e gordura vegetal de soja submetidos a ciclos de fritura através de espectroscopia UV-Vis e MCR-AL. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 10 n. 3, p. 15-31, jul./set. 2019. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rebrapa>

Correspondência:

Patrícia Valderrama

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão, Via Rosalina Maria dos Santos, 1233, CEP 87301-899, Caixa Postal 271, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

