

---

Carolina Médici Veronezi  
Ana Carolina da Silva  
Irene Rodrigues Freitas  
Neuza Jorge  
**Organizadoras**



**ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES  
FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E  
ANTIOXIDANTES**

Carolina Médici Veronezi  
Ana Carolina da Silva  
Irene Rodrigues Freitas  
Neuza Jorge  
**Organizadoras**



**ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES  
FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E  
ANTIOXIDANTES**

# Sobre as Organizadoras

## **Carolina Médici Veronezi**

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.  
São José do Rio Preto, SP, Brasil.

## **Ana Carolina da Silva**

Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM.  
Uberaba, MG, Brasil.

## **Irene Rodrigues Freitas**

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.  
São José do Rio Preto, SP, Brasil.

## **Neuza Jorge**

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.  
São José do Rio Preto, SP, Brasil.





**Venda proibida**



**Open access**

## **EDITOR-CHEFE**

Jackson Andson de Medeiros  
Agron Food Academy

## **CORPO EDITORIAL**

Carolina Médici Veronezi  
Ana Carolina da Silva  
Irene Rodrigues Freitas  
Neuza Jorge

## **REVISÃO FINAL**

Neuza Jorge

## **CAPA**

Carolina Madazio Niro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Óleos vegetais [livro eletrônico] : propriedades físico-químicas, bioativas e antioxidantes / organização Carolina Médici Veronezi... [et al.]. -- 1. ed. -- Jardim do Seridó, RN : Agron Food Academy, 2022.  
PDF.

Outros organizadores: Ana Carolina da Silva, Irene Rodrigues Freitas, Neuza Jorge.

Bibliografia.  
ISBN 978-65-85062-02-2

1. Alimentos 2. Óleos e gorduras - Produção  
3. Óleos vegetais 4. Plantas oleaginosas  
I. Veronezi, Carolina Médici. II. Silva, Ana Carolina da. III. Freitas, Irene Rodrigues.  
IV. Jorge, Neuza.

22-133788

CDD-664

Índices para catálogo sistemático:

1. Tecnologia de alimentos 664

Aline Grazielle Benitez - Bibliotecária - CRB-1/3129

 [doi.org/10.53934/9786585062022](https://doi.org/10.53934/9786585062022)

Todas as opiniões e textos presentes neste livro são de inteira responsabilidade de seus autores e coautores.

## PREFÁCIO

O tema do livro reflete a importância da qualidade dos óleos vegetais para a saúde do consumidor. O conhecimento sobre as propriedades físico-químicas, bioativas e antioxidantes dos óleos vegetais tem papel fundamental tanto na Tecnologia de Alimentos, bem como na Nutrição, uma vez que apresentam compostos bioativos e antioxidantes naturais, como carotenoides, ácidos graxos essenciais, compostos fenólicos, fitosteróis, vitaminas entre outros. Estes compostos, provindos de uma alimentação equilibrada, fortalecem o sistema endógeno, o que reduz o estresse oxidativo e o risco de patologias, principalmente câncer e aterosclerose, já que podem neutralizar radicais livres resultantes de processos oxidativos intracelulares.

Diante das informações supracitadas, os editores deste livro procuraram unir trabalhos científicos de autores do grupo de pesquisa com produções relevantes envolvendo a caracterização de diferentes óleos vegetais. A narrativa dos capítulos aborda aspectos físico-químicos, bioativos e antioxidantes de vários óleos vegetais provindos de diversas regiões e/ou extraídos de diversas fontes. Os elementos científicos são apresentados em capítulos com os seguintes tópicos: 1. Óleo de licuri; 2. Óleo de pupunha; 3. Óleos brutos de soja, canola, milho e girassol; 4. Óleo de abacate; 5. Azeite de pequi I; 6. Óleos compostos por soja e mamão; 7. Óleos compostos de soja, girassol e coco; 8. Óleo de buriti; 9. Óleos de frutos de palmáceas amazônicas; 10. Óleos de chia, gergelim e linhaça; 11. Azeite de pequi II e 12. Óleos de mamão e melão.

### **Organizadoras**

Carolina Médici Veronezi

Ana Carolina da Silva

Irene Rodrigues Freitas

Neuza Jorge

**SUMÁRIO**

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>6</b>
<b>AUTENTICIDADE E QUALIDADE DO ÓLEO DE LICURI (<i>Syagrus coronata</i>)</b> Luciene Mendes da Silva; Ana Carolina da Silva; Susana Isabel Pereira Casal Vicente; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>27</b>
<b>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANTIOXIDANTES DE ÓLEO DE PUPUNHA (<i>Bactris gasipaes</i>)</b> Tainara Costa; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>45</b>
<b>CARATERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS BRUTOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E GIRASSOL</b> Irene Rodrigues Freitas; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>60</b>
<b>PROPRIEDADES QUÍMICAS E BIOATIVAS DOS ÓLEOS DE ABACATE (<i>Persea americana</i> Mill), VARIEDADES MARGARIDA E HASS</b> Tamara de Souza Jorge; Javier Telis Romero; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>86</b>
<b>AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E DOS COMPOSTOS BIOATIVOS DO AZEITE DE PEQUI (<i>Caryocar brasiliensis</i> Camb.) TERMOXIDADO</b> Mara Lina Rodrigues; Ana Carolina da Silva; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>112</b>
<b>QUALIDADE DE ÓLEOS COMPOSTOS POR SOJA (<i>Glycine max</i> L.) E MAMÃO (<i>Carica papaya</i> L.) SUBMETIDOS À ESTOCAGEM ACELERADA EM ESTUFA</b> Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	

<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>126</b>
<b>AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE SOJA (<i>Glycine max</i> L.), GIRASSOL (<i>Helianthus annus</i> L.) E COCO (<i>Cocos nucifera</i> L.) SOB AQUECIMENTO</b>	
Andressa Alves Pinheiro; Débora Maria Moreno Luzia; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 8</b>	<b>141</b>
<b>COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE BURITI (<i>Mauritia flexuosa</i> L.) EM CONDIÇÕES DE TERMOXIDAÇÃO</b>	
Pedro Alberto Pavão Pessôa; Ana Carolina da Silva ; João da Paixão Soares, Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 9</b>	<b>156</b>
<b>ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA, BIOATIVA E ANTIOXIDANTE DOS ÓLEOS DE FRUTOS DE PALMÁCEAS AMAZÔNICAS</b>	
Tainara Costa; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 10</b>	<b>177</b>
<b>INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANTIOXIDANTES DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA</b>	
Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 11</b>	<b>202</b>
<b>CARACTERIZAÇÃO DO AZEITE DE PEQUI (<i>Caryocar brasiliensis</i> Camb.) SOB AQUECIMENTO</b>	
Mara Lina Rodrigues; Irene Rodrigues Freitas; Neuza Jorge	
<b>CAPÍTULO 12</b>	<b>216</b>
<b>SEMENTES DE MAMÃO (<i>Carica papaya</i> L.) E MELÃO (<i>Cucumis melo</i> L.) COMO FONTE PROMISSORA DE ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE</b>	
Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	

# AUTENTICIDADE E QUALIDADE DO ÓLEO DE LICURI (*Syagrus coronata*)

## Capítulo 1

Luciene Mendes da Silva<sup>1</sup>; Ana Carolina da Silva<sup>2</sup>;  
Susana Isabel Pereira Casal Vicente<sup>3</sup>; Neuza  
Jorge<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

<sup>4</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br

## RESUMO

A Caatinga é um bioma estritamente brasileiro e, em particular, destaca-se por apresentar diversas espécies ainda pouco estudadas, a exemplo do licuri (*Syagrus coronata*), que possui elevado teor de lipídios na amêndoa. O óleo de licuri costuma ser extraído por prensagem a frio e é comercializado, principalmente, para saboarias e para fins alimentícios. Atrai o público devido à similaridade com o óleo de coco e a alta estabilidade. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar óleos brutos de licuri advindos de diferentes localidades do estado da Bahia, comparando-os ao óleo de coco. Como resultado observou-se que o óleo de licuri, independente da localidade, época do ano e pré-tratamento, possui boa estabilidade oxidativa, boas características de qualidade e similaridade com o óleo de coco. Os óleos de licuri apresentaram baixos índices de peróxidos, *p*-anisidina, ácidos graxos livres e totosx quando comparados com a legislação, sinalizando a sua boa qualidade, indicando que este óleo pode ser explorado para uso alimentício. Os óleos de licuri independente da localidade, forma de tratamento dado à amêndoa antes da extração do óleo e da época da colheita, apresentaram similaridade entre si e com o óleo de coco, principalmente na composição de ácidos graxos, tocotrienóis e triacilgliceróis.

Palavras-chave: compostos polares; óleos láuricos; tocoferóis; tocotrienóis; triacilgliceróis



## INTRODUÇÃO

Os biomas brasileiros são caracterizados por uma elevada biodiversidade e riqueza em espécies nativas únicas, que nas últimas décadas, vêm sendo intensamente investigadas. Segundo Giuliatti (2003), a Caatinga dentre os biomas brasileiros, provavelmente, é o mais desvalorizado e mal conhecido botanicamente, decorrente de uma crença injustificada, mas que não deve mais ser aceita, de que seria o resultado da modificação de uma outra formação vegetal, associada a uma diversidade muito baixa de plantas, sem espécies endêmicas e altamente modificada pelas ações antrópicas.

Porém, levantamentos mostram que este ecossistema possui um considerável número de espécies endêmicas e remanescentes de vegetação ainda bem preservada que devem ser consideradas como um patrimônio biológico de valor incalculável (CAVALCANTE, 2009; SANTOS, 2011).

*Syagrus coronata* é uma dessas espécies nativas de regiões semiáridas, e possui diversas potencialidades para as comunidades da Caatinga. O licuri é um dos produtos mais importantes das áreas mais típicas da Caatinga, explorado quase que exclusivamente na Bahia, principalmente nas microrregiões dos municípios de Jacobina, Itaberaba e Euclides da Cunha (GIULIETTI, 2003). O licuri possui coloração verde, laranja e marrom, de acordo com o estágio de maturação (Figura 1).

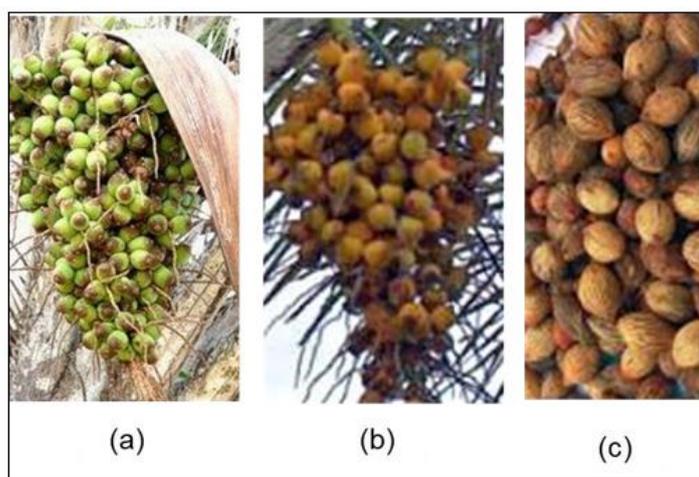


Figura 1 - Frutos do licuri em diferentes estádios de maturação: verde (a), maduro (b) e seco (c).

Fonte: Imagens originais de Silva, L. M.

Aroucha e Aroucha (2013) afirmam que todas as partes do licurizeiro podem ser aproveitadas: raízes, caule, folhas por completo (bainhas, talos, palhas, fibras, talinhos, cera dos folíolos e capembas) e todo o coquinho (polpa, endocarpo e amêndoa). As aplicações são diversas: as folhas são usadas para construções, artesanatos diversos (chapéus, bolsas, esteiras, abanadores, vassourase espanadores); os coquinhos são usados na alimentação humana e animal (ainda verdes cozidos ou secos ao sol) e para fabricação de artesanatos, sabões e óleos.

O licuri é fonte de renda para as comunidades das regiões que o possuem largamente. Os usos mais frequentes são da própria amêndoa (Figura 2) que pode ser consumida *in natura*, torrada ou cozida; na fabricação de doces, cocadas, licores, sorvetes, iogurtes, cervejas; sendo ainda possível a extração de óleo, o qual é destinado em sua maior parte para a saboaria.



Figura 2 - Amêndoas do licuri.  
Fonte: Imagens originais de Silva, L. M.

Como ainda não foi encontrado nas bases de dados consultadas um estudo mais detalhado do óleo extraído da amêndoa do licuri, este trabalho fornecerá dados mais precisos do seu uso em alimentos, além de ampliar o conhecimento científico em relação à produção de óleos vegetais no Brasil, uma vez que, ainda, não foram publicados dados a respeito da composição de fitosteróis, tocoferóis e tocotrienóis e da estabilidade oxidativa do óleo de licuri bruto.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Os óleos de licuri foram fornecidos, de acordo com a disponibilidade, por três cooperativas localizadas em cidades diferentes da Bahia: Caldeirão Grande (11°02'15.5"S 40°15'18.9"W), Monte Santo (10°26'45.5"S 39°29'28.6"W) e Capim Grosso (11°22'58.0"S 40°00'27.3"W). As três cidades estão localizadas em regiões de clima semiárido. As amêndoas destinadas à extração do óleo passaram por processo de secagem ao sol ou por secagem em fornos artesanais, cujos parâmetros tempo e temperatura são desconhecidos.

Os óleos de licuri foram codificados como: LIC1, LIC2, LIC3, LIC4, LIC5, LIC6 e LIC7. Os óleos LIC1, LIC2, LIC3 e LIC4 foram procedentes de Caldeirão Grande. Para todos os casos, as amêndoas passaram por processo de secagem ao sol. Os óleos LIC5 e LIC6 foram obtidos de amêndoas que passaram por secagem em fornos artesanais, e vieram das cidades de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente. Já o LIC7 foi obtido da cooperativa localizada em Monte Santo. Os cooperados afirmam que o óleo é destinado para a produção de sabões. Para comparação foram realizadas algumas análises para o óleo de coco comercial, o qual foi adquirido no comércio do Porto, em Portugal.

### Métodos

As medidas de índice de refração, ponto de fusão, densidade, índices de iodo e de saponificação, matéria insaponificável, ácidos graxos livres, índice de peróxidos,  $\rho$ -anisidina e coeficientes de extinção,  $K_{232}$  e  $K_{268}$ , foram determinados segundo métodos da AOCS (2009). O valor total de oxidação (Totox) foi calculado utilizando a equação:  $\text{Totox} = 2$  (índice de peróxidos) + (valor de  $\rho$ -anisidina).

A estabilidade oxidativa foi conduzida pelo método proposto pela AOCS (2009), utilizando o Rancimat (modelo 982, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland). A determinação foi realizada a  $120 \pm 1,6^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de 20 L/h. O período de indução foi expresso em horas.

O parâmetro de cor foi mensurado em colorímetro (Minolta CR-400, Konica Minolta Optics, Toquio, Japão) pelo método CIELAB calibrado com uma placa branca, estimando

os valores de  $a^*$  (variação de cor do vermelho ao verde),  $b^*$  (variação de cor do amarelo ao azul) e  $L^*$  (luminosidade). As amostras foram analisadas em copo medidor de 7 mm de altura.

A composição de ácidos graxos foi realizada a partir do extrato lipídico transesterificado com solução metanólica de hidróxido de potássio (2 M) de acordo com ISO 2966-2 (2011). O perfil de ácidos graxos foi determinado usando cromatógrafo gasoso (Chrompack CP 9001, Middelburg, Holanda), com injetor *split-splitless*, detector de ionização de chama e amostrador automático (Chompack CP-9050). Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 (50 m x 0,25 mm). As temperaturas do detector e injetor foram 250 e 230°C, respectivamente. A razão de divisão foi de 1:50 e o volume injetado 1  $\mu$ L. O gás de arraste foi o hélio. A identificação dos picos cromatográficos foi realizada por comparação com uma mistura comercial de ésteres metílicos (supelco-37 FAME MIX), e os resultados foram expressos em porcentagem.

Os triacilgliceróis dos óleos de licuri foram separados usando cromatografia líquida de alta performance (CLAE), com base no método de Laureles et al. (2002). Uma solução foi preparada com 300-350 mg óleo dissolvido em 10 mL de tetrahidrofurano, 20  $\mu$ L desta solução foram submetidos, a temperatura ambiente, a CLAE (Jasco, Toquio, Japão) com uma coluna Germini-NX 5  $\mu$ m, 150 x 4,6 mm (Phenomenex Column) e um detector de índice de refração, usando propionitrilo como fase móvel a uma taxa de fluxo de 1 mL/min. Os números de carbono dos principais picos foram identificados usando o tempo de retenção de padrões saturados de triacilgliceróis tricaprilina (C24), tricaprina (C30), trilaurina (C36), trimiristina (C42) e tripalmitina (C48). Os resultados foram expressos em porcentagem relativa.

A separação dos isômeros de tocotrienóis e a sua quantificação foram realizadas em cromatógrafo líquido, equipado com uma bomba profusora modelo PU-980, uma câmara de mistura HG-980-30 e injetor automático AS2057 Plus. A detecção foi efetuada num detector de fluorescência (modelo FP2020 Plus, Jasco, Japão). As amostras foram preparadas de acordo com o método padrão ISO 9936 (2006), com pequenas modificações. Resumidamente, preparou-se uma solução diluindo o óleo em *n*-hexano com adição precisa do padrão interno e homogeneizou-se por agitação. Para a separação de diferentes compostos de vitamina E, 20  $\mu$ L de amostra foram injetadas. Foi usada uma coluna de sílica de fase

normal (SupelcosilTMLC-SI, 7,50 cm x 3 mm x 3 mm) (Supelco, EUA), condicionada a 25°C (ECOM, ECO 2000, República Checa) e eluída com fase móvel de hexano: dioxano (97:3, v/v), a um fluxo de 0,70 mL/min. A detecção foi programada para excitação em 290 nm e emissão em 330 nm. Os diferentes compostos de vitamina E foram identificados comparando os tempos de retenção com autênticos padrões e quantificados por curvas de calibração individuais, sendo expressos em mg/kg. Para os tocotrienóis foi utilizado como padrão apenas o  $\alpha$ -tocotrienol.

Os esteróis foram determinados com base no Regulamento de Execução (UE) N° 1348 (2013). Inicialmente, separou-se o extrato insaponificável presente na amostra e posteriormente, separou-se os esteróis e diálcoois triterpênicos dos compostos restantes através de cromatografia em camada delgada (CCD) utilizando placa de sílica (Merck). Os esteróis e diálcoois triterpênicos foram derivatizados e, seguidamente, foram analisados por GC-FID (Thermo Finnigan, Milão, Itália) usando coluna Zebron-5HT (15 x 0,25 x 0,10  $\mu$ m) J & W Scientific, com gradiente de temperatura de 200°C durante 1 min; 20°C/min até 260°C; 10°C/min até 280°C durante 5 min. O hélio (Gasin, Lessa da Palmeira, Portugal) foi utilizado como gás de arraste, com uma vazão de 0,8 mL/min. A injeção foi realizada por injetor automático (Thermo Scientific AI 1310, Itália), usando *split* de 1:100, volume de 0,20  $\mu$ L e temperatura no injetor igual a 280°C. A identificação de esteróis e dos diálcoois triterpênicos foi realizada por meio da comparação do tempo de retenção com padrões comerciais e por referências bibliográficas. Os resultados dos esteróis individuais foram relatados em percentagem relativa, enquanto, os esteróis totais foram representados em mg/kg. Nesta análise, utilizou-se o  $\alpha$ -colestanol (0,20%) como padrão interno.

## **Análise estatística**

Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste Tukey para comparação entre médias (ao nível de 5% de probabilidade) para os diferentes tipos de óleos (LIC1, LIC2, LIC3, LIC4, LIC5, LIC6, LIC7 e coco) utilizando o Software SAS 9.0. As variáveis-resposta estudadas foram os parâmetros de identidade e qualidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O índice de refração de óleos e gorduras está diretamente relacionado com o comprimento da cadeia do ácido graxo e com as insaturações, podendo ser concatenado com o índice de iodo, que permite conhecer o grau de insaturação das moléculas (JORGE, 2009). No presente estudo, os valores de índice de refração variaram de 1,450 a 1,451 e o índice de iodo apresentou valores pertencentes ao intervalo 14,5 a 17,8 g I<sub>2</sub>/100 g (Tabela 1). Damodaran, Parkin e Fennema (2010) afirmam que óleos líquidos costumam ter valores de índices de refração entre 1,430 e 1,450, o que condiz com os resultados obtidos nesse trabalho que também é semelhante ao valor determinado pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009), para o óleo de coco. Dentre os óleos estudados, o que apresentou maior índice de iodo foi o LIC4, e todos tiveram valores superiores aos estabelecidos para o óleo de coco e inferiores ao encontrado por Salles et al. (2010), 18,5 g I<sub>2</sub>/100 g. Essa diferença pode estar associada ao método de análise e às condições de extração do óleo e condições de armazenamento das amêndoas antes da extração do óleo.

O ponto de fusão depende da estrutura e do tamanho das moléculas dos triacilgliceróis puros. Os óleos são uma mistura de ácidos graxos, sendo que o ácido graxo majoritário terá mais influência nas características do ponto de fusão da mistura (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Os óleos analisados que têm em sua composição maior percentual de ácidos graxos saturados não apresentaram diferença significativa no ponto de fusão e o valor foi em torno de 21°C.

A densidade de um óleo depende da cadeia dos ácidos graxos que o compõe, óleos com maiores teores de ácidos graxos saturados e de cadeias lineares tendem a ter uma maior densidade, pois terão maior facilidade de ocorrência de interações intermoleculares (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Na Tabela 1, pode-se observar que os valores de densidade encontrados para os óleos de licuri variaram de 0,93 a 0,96 g/cm<sup>3</sup>, valores semelhantes aos encontrados por Salles et al. (2010) ao analisar óleo de licuri com pretensão de usá-lo na produção de biodiesel, que obteve 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

Os valores de índice de saponificação variaram entre 244,8 e 248,7 mg KOH/g. Ponte et al. (2017), em estudo com óleos de babaçu (*Orbinya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*), encontraram valores de índice de saponificação de 281,80 e 272,60 mg KOH/g,

respectivamente, superiores aos preconizados pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009) e também aos valores encontrados nessa pesquisa. Essa diferença pode estar associada ao método utilizado para análise, à composição dos ácidos graxos, dentre outros fatores.

Quanto ao teor de matéria insaponificável, não houve diferença significativa nas porcentagens encontradas, para todos os óleos, cujo teor foi de 2,5%. Como a matéria insaponificável inclui substâncias naturais como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, os óleos podem conter quantidades consideráveis desses compostos.

Quanto aos ácidos graxos livres, os óleos LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 não apresentaram diferença estatística e tiveram valores inferiores aos encontrados para LIC5, LIC6 e LIC7. Essa diferença pode ter sido causada porque as amêndoas de LIC5 e LIC6 foram torradas antes da extração; desta forma, pode ter ocorrido a decomposição dos glicerídeos por hidrólise, liberando ácidos graxos livres.

O óleo LIC7, por ser destinado à saboaria, pode não ter tido controle de qualidade durante o processamento e armazenamento. Além disso, as amêndoas podem ter sofrido injúrias por exposição à luz, oxigênio, dentre outros fatores que podem ter acelerado a formação dos ácidos graxos livres. Dentre os óleos estudados, LIC5 e LIC6 foram os que apresentaram maiores valores de ácidos graxos livres, 0,9% de ácido láurico. Esse valor ao ser convertido em % de ácido oleico resulta em 1,3, e, mesmo sendo valor mais alto com relação aos demais óleos analisados, ainda se encontra dentro do permitido pelo *Codex Alimentarius Commission* que admite o máximo de 5% em ácido oleico para óleos e/ou gorduras de coco brutos.

O índice de peróxidos está relacionado com a formação de compostos primários de oxidação. Os óleos estudados apresentaram valores de peróxidos dentro do intervalo de 0,2 a 0,5 meq/kg, abaixo do limite adotado pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009), que estabelece até 15 meq/kg para óleos brutos, assim como para o óleo de coco. Srivastava e Semwal (2015) encontraram valor de peróxidos de 3,25 meq/kg para óleo de coco, superior aos encontrados para o óleo de licuri. Porém, de acordo com Damodaran, Parkin e Fennema (2010), um nível baixo de peróxidos não indica garantia de estabilidade oxidativa, uma vez que estes compostos são voláteis e ao longo do processo oxidativo podem ser decompostos a produtos que não seriam quantificados como peróxidos.

Tabela 1 - Determinações analíticas dos óleos de licuri comparadas ao óleo de coco.

Determinações	LIC1	LIC2	LIC3	LIC4	LIC5	LIC6	LIC7	Coco*
Refração (a 25°C)	1,451 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,451 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,450 ± 0,00 <sup>ab</sup>	1,451 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,451 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,451 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,450 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,448 - 1,450
Ponto de fusão (°C)	21,1 ± 0,0 <sup>b</sup>	21,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,2 ± 0,2 <sup>a</sup>	21,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	-
Densidade (g/cm <sup>3</sup> a 25°C)	0,94 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,95 ± 0,02 <sup>a</sup>	0,94 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,93 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,96 ± 0,03 <sup>a</sup>	0,93 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,93 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,908 - 0,921
Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	14,5 ± 0,4 <sup>c</sup>	17,5 ± 0,3 <sup>a</sup>	17,3 ± 0,6 <sup>a</sup>	17,8 ± 2,0 <sup>a</sup>	16,6 ± 0,1 <sup>ab</sup>	15,0 ± 0,2 <sup>bc</sup>	16,7 ± 0,2 <sup>ab</sup>	6,3 - 10,6
Saponificação (mg KOH/g)	247,9 ± 1,0 <sup>ab</sup>	244,9 ± 0,4 <sup>c</sup>	244,8 ± 0,9 <sup>c</sup>	248,7 ± 2,1 <sup>a</sup>	244,8 ± 0,2 <sup>c</sup>	246,3 ± 0,4 <sup>bc</sup>	246,1 ± 0,4 <sup>bc</sup>	248 - 265
Matéria insaponificáveis (%)	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	≤ 15
Ácidos graxos livres (% láurico)	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	-
Peróxidos (meq/kg)	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	≤ 15
<i>p</i> -anisidina	0,3 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,2 ± 0,00 <sup>d</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>d</sup>	-
Totox	1,0 ± 0,0 <sup>bc</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>bc</sup>	2,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>bc</sup>	-
Extinção específica K <sub>233</sub>	0,12 ± 0,006 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,002 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,004 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,005 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,005 <sup>a</sup>	-
Extinção específica K <sub>268</sub>	0,003 ± 0,00 <sup>e</sup>	0,010 ± 0,00 <sup>b</sup>	0,006 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,004 ± 0,00 <sup>de</sup>	0,007 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,011 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,005 ± 0,00 <sup>d</sup>	-
Estabilidade oxidativa (h)	58,5 ± 2,1 <sup>c</sup>	59,7 ± 0,1 <sup>c</sup>	54,4 ± 0,8 <sup>c</sup>	81,7 ± 2,5 <sup>b</sup>	97,5 ± 1,0 <sup>a</sup>	101,9 ± 1,5 <sup>a</sup>	56,3 ± 1,6 <sup>c</sup>	-

LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 - óleos providos de Caldeirão Grande; LIC5, LIC6 - óleos obtidos de amêndoas secas em fornos artesanais providos de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente; LIC7- óleo provindo de Monte Santo.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste Tukey (p > 0,05).

\*Codex Alimentarius Commission (2009).

Os produtos da oxidação secundária como aldeídos insaturados, principalmente 2-alquenais e 2,4-alcadienos, foram quantificados como índice de *p*-anisidina. O óleo de licuri mostra uma baixa formação desses compostos (0,2-1,1) indicando boa estabilidade oxidativa. A legislação não estabelece limite para o valor de *p*-anisidina, mas em conjunto com o índice de peróxidos, pode ser calculado o valor total de oxidação ou Totox, que não deve ser superior a 10. Assim, quanto menor o valor de Totox, melhor a qualidade do óleo analisado (SILVA, 2015). Dentre as amostras, os valores totox foram baixos, indicando que os óleos estudados possuem boa estabilidade.

Os coeficientes específicos de extinção são também índices relacionados com os produtos da oxidação, e complementam os resultados obtidos para o índice de peróxidos, indicando a formação de compostos primários ( $K_{232}$ ) e a presença de compostos carboxílicos e secundários de oxidação ( $K_{268}$ ), respectivamente (MALHEIRO et al., 2012). Os óleos tiveram baixos valores para os coeficientes de extinção específica. Embora não existam valores máximos de  $K_{232}$  e  $K_{268}$  para óleos brutos, Casal et al. (2010) alegam que para azeites extra virgens, os valores limites são 2,50 e 0,20, respectivamente, o que indica que os óleos estudados apresentam boa qualidade, uma vez que os valores máximos foram 0,12 e 0,011 para  $K_{232}$  e  $K_{268}$ , respectivamente.

A estabilidade do óleo de licuri bruto variou de 54,4 a 101,9 h, enquanto para o óleo de coco não existe valor pré-estabelecido. Por se tratar de índice de qualidade, os valores variaram independente da localidade e da época do ano. O óleo de licuri tem em sua composição majoritariamente ácidos graxos saturados, o que pode justificar a alta estabilidade oxidativa. Porém, as diferenças encontradas entre os óleos podem ser associadas ao tipo de tratamento e armazenamento das amêndoas antes do processo de extração.

Conforme Tabela 2, os resultados mostram que há tendência ao escurecimento maior nas amêndoas torradas e maior luminosidade nos óleos obtidos de amêndoas secas ao sol, o parâmetro  $L^*$  tem maior valor para o óleo de coco.

Tabela 2 - Cor para óleos de licuri e coco.

Óleos	L*	a*	b*
LIC1	45,9 ± 0,2 <sup>c</sup>	-1,1 ± 0,0 <sup>c</sup>	4,2 ± 0,0 <sup>e</sup>
LIC2	46,2 ± 0,1 <sup>c</sup>	-1,9 ± 0,0 <sup>e</sup>	7,1 ± 0,0 <sup>b</sup>
LIC3	43,0 ± 0,4 <sup>d</sup>	-1,1 ± 0,0 <sup>c</sup>	5,5 ± 0,1 <sup>d</sup>
LIC4	50,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	-0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,1 ± 0,1 <sup>f</sup>
LIC5	41,6 ± 0,2 <sup>e</sup>	-1,1 ± 0,0 <sup>c</sup>	7,3 ± 0,1 <sup>b</sup>
LIC6	39,8 ± 0,3 <sup>f</sup>	-1,0 ± 0,1 <sup>c</sup>	12,5 ± 0,5 <sup>a</sup>
LIC7	40,7 ± 0,2 <sup>ef</sup>	-1,6 ± 0,0 <sup>d</sup>	6,5 ± 0,0 <sup>c</sup>
Coco	53,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	-0,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>g</sup>

LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 - óleos provindos de Caldeirão Grande; LIC5, LIC6 - óleos obtidos de amêndoas secas em fornos artesanais provindos de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente; LIC7- óleo provindo de Monte Santo.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A coloração mais escura para os óleos obtidos de amêndoas torradas se deve ao processo de torrefação em que os açúcares redutores e aminoácidos reagem formando melanoidinas, produtos de cor castanha. Essa reação, conhecida como reação de Maillard, tem grande influência nos dados obtidos, principalmente visto pelo parâmetro L\* (GÖKMEN; ŞENYUVA, 2006; WALL; GENTRY, 2007). Todos os óleos avaliados apresentaram tonalidades verdes e amarelas, verificadas pelos valores de a\* (negativo) e b\* (positivo) e tiveram baixa saturação indicando fraca coloração.

De acordo com a Tabela 3, o ácido láurico (C12:0) é o ácido graxo majoritário nos óleos de licuri, com teores que variam de 42,6 a 44,6%, seguidos de mirístico (C14:0) que representa entre 13,2 e 14,8% e oleico (C18:1n9) com valores de 10,9 a 13,1%. Outras frações consideráveis são ácidos caprílico (C8:0) com valores de 9,1 a 11,6% e palmítico (C16:0) com teor de 6,6 a 7,1%. Os óleos de licuri apresentaram perfis de ácidos graxos semelhantes, porém, como houve diferenças significativas entre os ácidos avaliados, há um indicativo de que a época do ano, a localidade e o tratamento dado às amêndoas podem interferir nas características dos óleos.

Comparando-se o perfil de ácidos graxos dos óleos de licuri ao de coco, essa diferença é ainda mais notada. Tomando como exemplos os ácidos mirístico e oleico, observa-se que o coco teve valor aproximadamente 7% a mais e 6% a menos, respectivamente, com relação ao óleo de licuri.

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos dos óleos de licuri bruto e coco.

Ác. graxos (%)	LIC1	LIC2	LIC3	LIC4	LIC5	LIC6	LIC7	Coco
Capróico (C6:0)	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>a</sup>
Caprílico (C8:0)	10,1 ± 0,7 <sup>b</sup>	9,3 ± 0,4 <sup>c</sup>	9,1 ± 0,5 <sup>c</sup>	11,6 ± 0,6 <sup>a</sup>	9,1 ± 0,2 <sup>c</sup>	9,4 ± 0,5 <sup>c</sup>	10,5 ± 0,5 <sup>b</sup>	7,6 ± 0,1 <sup>d</sup>
Cáprico (C10:0)	6,5 ± 0,2 <sup>ab</sup>	6,1 ± 0,1 <sup>c</sup>	6,0 ± 0,2 <sup>c</sup>	6,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,1 <sup>c</sup>	6,2 ± 0,2 <sup>bc</sup>	6,3 ± 0,1 <sup>bc</sup>	5,5 ± 0,0 <sup>d</sup>
Laurico (C12:0)	44,6 ± 0,4 <sup>b</sup>	43,4 ± 0,5 <sup>bc</sup>	43,5 ± 0,4 <sup>bc</sup>	42,6 ± 1,4 <sup>c</sup>	43,5 ± 0,3 <sup>bc</sup>	44,2 ± 0,6 <sup>b</sup>	43,2 ± 0,6 <sup>bc</sup>	46,4 ± 0,1 <sup>a</sup>
Mirístico (C14:0)	14,3 ± 0,2 <sup>b</sup>	14,2 ± 0,3 <sup>b</sup>	14,4 ± 0,3 <sup>b</sup>	13,2 ± 0,4 <sup>c</sup>	14,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	14,8 ± 0,3 <sup>b</sup>	13,9 ± 0,2 <sup>bc</sup>	20,4 ± 0,1 <sup>a</sup>
Palmítico (C16:0)	6,6 ± 0,1 <sup>c</sup>	7,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	7,0 ± 0,2 <sup>b</sup>	6,5 ± 0,5 <sup>c</sup>	7,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	6,9 ± 0,1 <sup>bc</sup>	6,8 ± 0,0 <sup>bc</sup>	8,3 ± 0,1 <sup>a</sup>
Esteárico (C18:0)	3,6 ± 0,1 <sup>bc</sup>	3,1 ± 0,1 <sup>cd</sup>	3,3 ± 0,3 <sup>cd</sup>	3,0 ± 0,1 <sup>d</sup>	3,7 ± 0,0 <sup>ab</sup>	3,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	3,3 ± 0,1 <sup>cd</sup>	3,5 ± 0,0 <sup>c</sup>
Oleico (C18:1n9c)	10,9 ± 0,3 <sup>c</sup>	13,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	12,9 ± 0,5 <sup>a</sup>	11,4 ± 1,2 <sup>bc</sup>	12,3 ± 0,1 <sup>ab</sup>	11,1 ± 0,2 <sup>c</sup>	12,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	5,2 ± 0,1 <sup>d</sup>
Linoleico (C18:2n6c)	2,5 ± 0,1 <sup>c</sup>	3,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	3,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	3,9 ± 0,4 <sup>a</sup>	3,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,7 ± 0,0 <sup>bc</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>bc</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>c</sup>
Outros	0,5	0,4	0,4	0,5	0,3	0,4	0,1	0
Σ Monoinsaturados	10,9 ± 0,3 <sup>c</sup>	13,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	12,9 ± 0,5 <sup>a</sup>	11,4 ± 1,2 <sup>c</sup>	12,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	11,1 ± 0,2 <sup>c</sup>	12,7 ± 0,2 <sup>ab</sup>	5,2 ± 0,1 <sup>d</sup>
Σ Poli-insaturados	2,5 ± 0,1 <sup>c</sup>	3,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	3,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	3,9 ± 0,5 <sup>a</sup>	3,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,7 ± 0,0 <sup>bc</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>bc</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>d</sup>
Σ Saturados	86,1 ± 0,2 <sup>b</sup>	83,5 ± 0,3 <sup>d</sup>	83,7 ± 0,6 <sup>cd</sup>	84,2 ± 1,8 <sup>c</sup>	84,4 ± 0,1 <sup>bc</sup>	85,8 ± 0,1 <sup>b</sup>	84,4 ± 0,2 <sup>c</sup>	92,3 ± 0,1 <sup>a</sup>

LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 - óleos provindos de Caldeirão Grande; LIC5, LIC6 - óleos obtidos de amêndoas secas em fornos artesanais provindos de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente; LIC7- óleo provindo de Monte Santo.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste Tukey (p > 0,05).

O óleo de licuri, como observado, é uma fonte rica de ácidos graxos de cadeia média e, dessa forma, pode ser adequado para aplicações biomédicas (indústrias cosmética e farmacêutica), como mostrado por Leal et al. (2013); para produção de biodiesel (SALLES et al., 2010; IHA et al., 2014); como um importante antimicrobiano com ação comprovada para *Staphylococcus aureus* (KITAHARA et al., 2006; LEAL et al., 2013) e como potencial uso para alimentos (BAUER et al., 2013). No óleo da amêndoa do jerivá, outra palmeira encontrada no Cerrado, também predominam os ácidos láurico e oleico (JORGE; SILVA; VERONEZI, 2021).

Os óleos de licuri e coco apresentaram 12 espécies de triacilgliceróis (C26 a C48), predominando os de C32 (20,8-21,6%) em todos os óleos de licuri analisados, enquanto para o óleo de coco, o triacilglicerol de C36 foi maior (22,5%), conforme Tabela 4 e Figura 3.

Nota-se que para os triacilgliceróis de C30, C34, C36, C38 e C46 não houve variação significativa entre os óleos de licuri, sendo observado a variação somente entre estes e o óleo de coco. Dessa forma, a composição de triacilgliceróis pode servir como um bom parâmetro de autenticidade do óleo de licuri. Os valores de triacilgliceróis aqui relatados são similares ao encontrados por Laureles et al. (2002) quando estudaram a composição de triacilgliceróis de óleos de diferentes cultivares de coco e híbridos.

O  $\alpha$ -tocotrienol ( $\alpha$ -T3) foi predominante para todos os óleos analisados com valores que vão do 61,2 a 64,9% (Tabela 5). Segundo o *Codex Alimentarius Commission* (2009), o óleo de coco também tem o  $\alpha$ -T3 como isômero predominante (nd-44 mg/kg). O  $\gamma$ -tocotrienol ( $\gamma$ -T3) apresentou quantidades relevantes para todos os óleos estudados, nos óleos de licuri (21,8-29,3%), e no de coco este valor foi de 17,9%.

Segundo Qureshi et al. (2000), tocotrienóis são encontrados em cereais e vegetais, como óleos de palma, farelo de arroz, coco, gérmen de cevada, gérmen de trigo e urucum. Óleos de palma e farelo de arroz contêm quantidades particularmente altas de tocotrienóis, 940 e 465 mg/kg, respectivamente (AGGARWAL et al., 2010). Outras fontes de tocotrienóis incluem óleos de aveia, avelã, milho, azeite, baga de espinheiro, centeio, sementes de uva, linho, papoula e girassol (KANNAPPAN et al., 2012).

Tabela 4 - Composição de triacilgliceróis dos óleos de licuri e coco.

Nº Carbonos	LIC1	LIC2	LIC3	LIC4	LIC5	LIC6	LIC7	Coco
26	0,3 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,3 ± 0,1 <sup>ab</sup>	0,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
28	2,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,7 ± 0,4 <sup>ab</sup>	1,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	1,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	1,7 ± 0,1 <sup>ab</sup>	1,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>c</sup>
30	6,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	5,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,5 <sup>a</sup>	5,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	6,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	6,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	6,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,6 ± 0,0 <sup>b</sup>
32	21,1 ± 0,2 <sup>b</sup>	20,8 ± 0,2 <sup>c</sup>	20,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	21,2 ± 0,2 <sup>b</sup>	21,6 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	21,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	14,4 ± 0,0 <sup>d</sup>
34	19,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	20,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	20,0 ± 0,4 <sup>a</sup>	20,0 ± 0,3 <sup>a</sup>	20,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	20,0 ± 0,2 <sup>a</sup>	20,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	19,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
36	18,7 ± 0,4 <sup>b</sup>	19,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	19,0 ± 0,5 <sup>b</sup>	19,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	18,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	18,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	19,4 ± 0,1 <sup>b</sup>	22,5 ± 0,1 <sup>a</sup>
38	14,0 ± 0,6 <sup>b</sup>	13,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	13,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	13,8 ± 0,1 <sup>b</sup>	13,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	13,8 ± 0,2 <sup>b</sup>	13,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	18,9 ± 0,1 <sup>a</sup>
40	9,4 ± 0,0 <sup>cd</sup>	10,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	9,3 ± 0,3 <sup>cd</sup>	9,7 ± 0,2 <sup>bc</sup>	9,2 ± 0,1 <sup>d</sup>	9,7 ± 0,1 <sup>bc</sup>	9,6 ± 0,1 <sup>bc</sup>	13,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
42	4,7 ± 0,3 <sup>ab</sup>	4,4 ± 0,1 <sup>c</sup>	5,0 ± 0,2 <sup>ab</sup>	4,3 ± 0,1 <sup>c</sup>	4,9 ± 0,2 <sup>ab</sup>	5,0 ± 0,2 <sup>ab</sup>	4,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	5,1 ± 0,0 <sup>a</sup>
44	1,6 ± 0,2 <sup>ab</sup>	2,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	2,0 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,2 <sup>a</sup>	2,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
46	0,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
48	0,3 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,4 ± 0,1 <sup>ab</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
Outros	0,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,1 ± 0,3 <sup>a</sup>	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	1,0 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>b</sup>

LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 - óleos providos de Caldeirão Grande; LIC5, LIC6 - óleos obtidos de amêndoas secas em fornos artesanais providos de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente; LIC7- óleo provido de Monte Santo.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste Tukey ( $p > 0,05$ ).

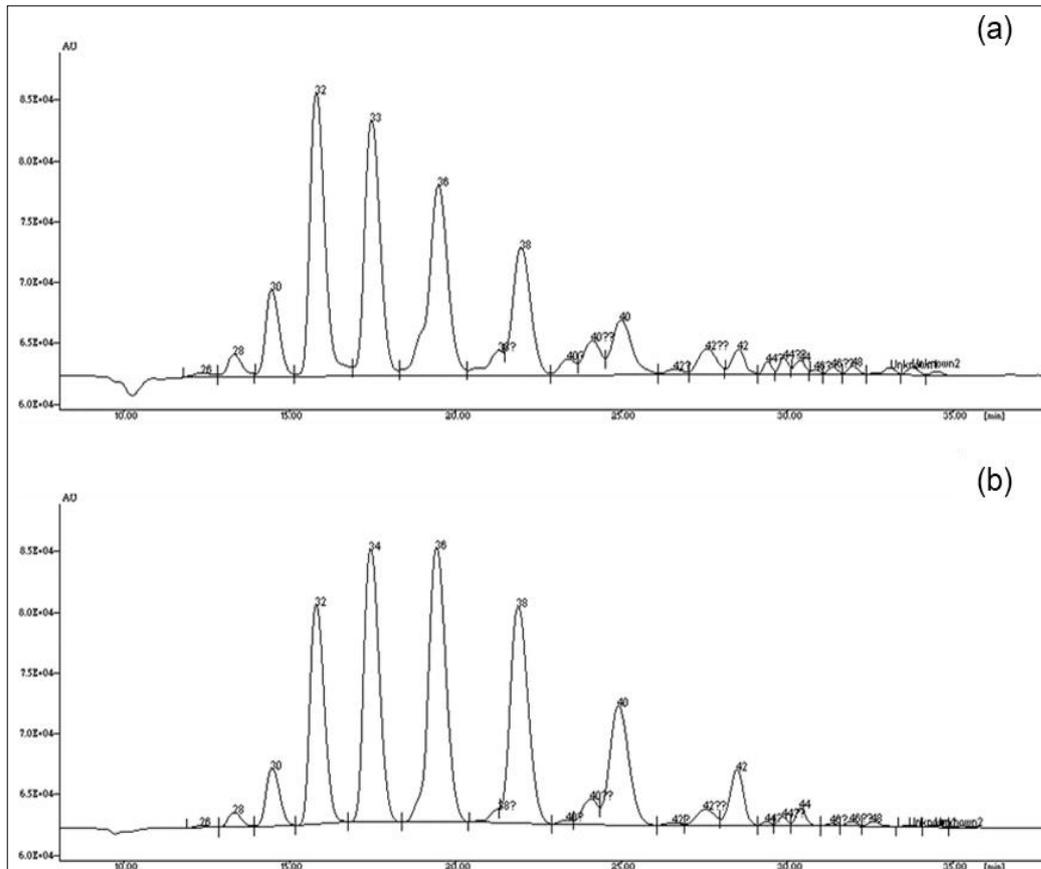


Figura 3 - Cromatogramas da composição de triacilgliceróis dos óleos de licuri LIC4 (a) e coco (b)

Os tocotrienóis têm excelentes propriedades antioxidantes e são capazes de prevenir o processo de peroxidação lipídica autocatalítica (SERBINOVA; PACKER, 1994). Segundo Sen, Khanna e Roy (2007), os seus isômeros possuem poderosas propriedades hipocolesterolêmicas, anticancerígenas e neuroprotetoras, que, muitas vezes, não são exibidas pelos tocoferóis. Afirmam, ainda, que os tocotrienóis são capazes de inibir a biossíntese de colesterol, além de possuírem importante ação antioxidante.

Os valores de esteróis totais variaram de 756,3 mg/kg (LIC1) até 912,32 mg/kg (LIC4); o óleo de coco foi o que obteve menor valor 708,6 mg/kg, conforme Tabela 6. Ngampeerapong, Chavasit e Durst (2018) determinaram o perfil de fitosteróis do leite de coco, óleo de coco centrifugado e óleo de coco fermentado e, para esses dois últimos, os fitosteróis totais foram superiores, 89,89 e 95,12 mg/100 g, respectivamente, aos encontrados neste estudo. Esses valores podem ser justificados devido ao processo de obtenção e forma de conservação do óleo, entre outros fatores.

Tabela 5 - Composição de tocotrienóis para óleos de licuri e coco.

Óleos	Totais (mg/kg)	Tocotrienóis (%)			
		$\alpha$ -T3	$\beta$ -T3	$\gamma$ -T3	$\delta$ -T3
LIC1	52,1 ± 1,0 <sup>c</sup>	64,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	27,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	7,9 ± 0,2 <sup>a</sup>
LIC2	56,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	64,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	3,8 ± 0,0 <sup>d</sup>	27,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,4 ± 0,0 <sup>c</sup>
LIC3	56,1 ± 0,5 <sup>b</sup>	64,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	3,8 ± 0,0 <sup>d</sup>	27,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,0 ± 0,0 <sup>c</sup>
LIC4	100,3 ± 0,8 <sup>a</sup>	63,3 ± 0,6 <sup>b</sup>	8,0 ± 3,2 <sup>b</sup>	21,8 ± 4,7 <sup>b</sup>	4,0 ± 0,1 <sup>c</sup>
LIC5	51,9 ± 0,9 <sup>c</sup>	62,9 ± 0,1 <sup>bc</sup>	4,3 ± 0,1 <sup>c</sup>	28,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	6,9 ± 1,1 <sup>b</sup>
LIC6	47,8 ± 0,6 <sup>d</sup>	61,2 ± 0,2 <sup>d</sup>	4,8 ± 0,1 <sup>c</sup>	29,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,4 ± 0,0 <sup>c</sup>
LIC7	52,1 ± 3,0 <sup>c</sup>	62,5 ± 0,1 <sup>c</sup>	4,7 ± 0,1 <sup>c</sup>	27,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,7 ± 0,1 <sup>c</sup>
Coco	31,7 ± 0,6 <sup>e</sup>	63,5 ± 0,5 <sup>b</sup>	10,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	17,9 ± 0,3 <sup>c</sup>	4,9 ± 0,1 <sup>c</sup>

LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 - óleos provindos de Caldeirão Grande; LIC5, LIC6 - óleos obtidos de amêndoas secas em fornos artesanais provindos de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente; LIC7- óleo provindo de Monte Santo.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste Tukey ( $p > 0,05$ ).

De acordo com o *Codex Alimentarius Commission* (2009), o valor médio de  $\beta$ -sitosterol em óleos vegetais é de 60%. Nos óleos de licuri, o  $\beta$ -sitosterol tem prevalência confirmada (61,7-63,9%), seguidos pelo campesterol (14,3-16%),  $\Delta$ 5-avenasterol (10,9-12,1%) e estigmasterol (5,6-7%), com pequenas quantidades de outros esteróis.

Os principais esteróis presentes nos óleos de licuri também foram observados para o óleo de coco, porém, as quantidades foram diferentes apresentando 70,4; 7,4; 29,4 e 21,3% para  $\beta$ -sitosterol, campesterol,  $\Delta$ 5-avenasterol e estigmasterol, respectivamente, e, neste caso, também apresenta  $\beta$ -sitosterol como predominante entre os esteróis na fração insaponificável.

Tabela 6 - Fitosteróis dos óleos de licuri e coco.

Esteróis (%)	LIC1	LIC2	LIC3	LIC4	LIC5	LIC6	LIC7	Coco
Colesterol	1,1 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,9 ± 0,1 <sup>de</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>e</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>f</sup>	1,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,0 ± 0,1 <sup>cd</sup>	0,0 ± 0,0 <sup>cd</sup>
Brassicasterol	0,1 ± 0,0 <sup>cd</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>cd</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>cd</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,0 ± 0,0 <sup>e</sup>
Campesterol	15,1 ± 0,0 <sup>c</sup>	15,1 ± 0,1 <sup>bc</sup>	15,0 ± 0,0 <sup>c</sup>	14,3 ± 0,1 <sup>d</sup>	15,1 ± 0,0 <sup>c</sup>	15,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	16,0 ± 0,1 <sup>a</sup>	7,4 ± 0,1 <sup>e</sup>
Estigmasterol	6,9 ± 0,0 <sup>bc</sup>	5,8 ± 0,0 <sup>e</sup>	5,6 ± 0,1 <sup>e</sup>	6,6 ± 0,2 <sup>c</sup>	6,3 ± 0,1 <sup>d</sup>	7,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	6,9 ± 0,1 <sup>bc</sup>	21,3 ± 0,2 <sup>a</sup>
7-Campesterol	1,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>e</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>f</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,2 ± 0,1 <sup>e</sup>
Clerosterol	0,8 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>bc</sup>	0,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>c</sup>	0,9 ± 0,1 <sup>ab</sup>
β-Sitosterol	62,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	63,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	63,6 ± 0,1 <sup>a</sup>	63,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	62,4 ± 0,1 <sup>b</sup>	61,7 ± 0,1 <sup>c</sup>	62,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	70,4 ± 0,1 <sup>e</sup>
Δ5-Avenasterol	11,4 ± 0,1 <sup>c</sup>	11,3 ± 0,0 <sup>cd</sup>	12,1 ± 0,0 <sup>b</sup>	11,5 ± 0,2 <sup>c</sup>	12,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	11,2 ± 0,1 <sup>de</sup>	10,9 ± 0,0 <sup>e</sup>	29,4 ± 0,2 <sup>a</sup>
5,24-Estigmastadienol	0,9 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,1 <sup>c</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,6 ± 0,1 <sup>d</sup>
Δ7-Estigmastenol	0,5 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>cd</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>bc</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>a</sup>
Totais (mg/kg)	756,3 ± 1,5 <sup>d</sup>	903,2 ± 3,9 <sup>a</sup>	811,2 ± 5,0 <sup>c</sup>	912,3 ± 1,4 <sup>a</sup>	775,8 ± 0,7 <sup>d</sup>	767,3 ± 3,6 <sup>d</sup>	868,9 ± 3,3 <sup>b</sup>	708,6 ± 2,5 <sup>e</sup>

LIC1, LIC2, LIC3, LIC4 - óleos provindos de Caldeirão Grande; LIC5, LIC6 - óleos obtidos de amêndoas secas em fornos artesanais provindos de Caldeirão Grande e Capim Grosso, respectivamente; LIC7 - óleo provindo de Monte Santo.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste Tukey (p > 0,05).

## CONCLUSÕES

Os óleos de licuri possuíram baixos índices de peróxidos, *p*-anisidina, ácidos graxos livres e totox quando comparados com a legislação, sinalizando a sua boa qualidade, indicando que este óleo pode ser explorado para uso alimentício. Os óleos de licuri independente da localidade, forma de tratamento dado à amêndoa antes da extração do óleo e da colheita, apresentaram similaridade entre si e com o óleo de coco, principalmente na composição de ácidos graxos, tocotrienóis e triacilgliceróis.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de doutorado e produtividade em pesquisa, respectivamente, e ao Programa *Erasmus Mundus - Projeto Euroinka*.

## REFERÊNCIAS

- AGGARWAL, B. B.; SUNDARAM, C.; PRASAD, S.; KANNAPPAN, R. Tocotrienols, the vitamin e of the 21st century: its potential against cancer and other chronic diseases. **Biochemical Pharmacology**, New York, v. 80, p. 1613-1631. 2010.
- AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.
- AROUCHA, E. P. L.; AROUCHA, M. L. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do licuri** – Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza. 2013. 92 p.
- BAUER, L. C.; DAMÁSIO, J. M. A.; SILVA, M. V.; SANTANA, D. A.; GUALBERTO S. A.; SIMIONATO, J. I. Chemical characterization of pressed and refined licuri (*Syagrus coronata*) oils. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 35, p. 771-776, 2013.
- CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 48, n. 10, p. 2972-2979, 2010.
- CAVALCANTE, M. B. Ecoturismo no Bioma Caatinga: O Caso do Parque Estadual da Pedra da Boca, Paraíba. **Revista Nordestina de Ecoturismo**, São Paulo, v. 2, n. 1, p. 25-38, 2009.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex standart for named vegetable oils: codex stan 210-1999**. *Codex Alimentarius*, Rome, v. 10, 2009.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4ª ed, Porto Alegre: Artmed, 2010.

GÖKMEN, V.; ŞENYUVA, H. Z. S. Study of colour and acrylamide formation in coffee, wheat flour and potato chips during heating. **Food Chemistry**, London, v. 99, n. 2, p. 238-243, 2006.

IHA, O. K.; ALVES, F. C. S. C.; SUAREZ, P. A. Z.; OLIVEIRA, M. B. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; SANTOS, B. P. T.; SOLETTI, J. I. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 62, p. 318-322, 2014.

ISO 9936. **Animal and vegetable fats and oils - Determination of tocopherol and tocotrienol contents by high performance liquid chromatography**. Geneva. 2006.

ISO 12966-2. **Animal and vegetable fats and oils - Gas chromatography of fatty acid methyl esters - Part 2: Preparation of methyl esters of fatty acid**. Geneva. 2011.

GIULIETTI, A. M. Diagnóstico da vegetação nativa do bioma Caatinga. In: SILVA, J. M. C.; TABARELLI, M.; FONSECA, M. T.; LINS, L. V. (Org.). **Biodiversidade da caatinga: áreas e ações prioritárias para a conservação**. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente, Universidade Federal de Pernambuco, 2003, 382 p.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009, 165p.

JORGE, N.; SILVA, A. C.; VERONEZI, C. M. *Syagrus romanzoffiana*. In: LIMA, F. F.; LESCANO, C. H.; OLIVEIRA, I. P. (org.). **Fruits of the Brazilian Cerrado: composition and functional benefits**. Gewerbestrasse: Springer Nature, 2021, p. 141-159.

KANNAPPAN, R.; GUPTA, S. C.; KIM, J. H.; AGGARWAL, B. B. Tocotrienols fight cancer by targeting multiple cell signaling pathways. **Genes & Nutrition**, Easton, v. 7, n. 1, p. 43-52, 2012.

KITAHARA, T.; AOYAMA, Y.; HIRAKATA, Y.; KAMIHIRA S.; KOHNO S.; ICHIKAWA N.; NAKASHIMA, M.; SASAKI, H.; HIGUCHI, S.; In vitro activity of lauric acid or myristylamine in combination with six antimicrobial agents against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). **International Journal of Antimicrobial Agents**, Oxford, v. 27, p. 51-57, 2006.

LAURELES, L. R.; RODRIGUEZ, F. M.; REANO, C. E.; SANTOS, G. A.; LAURENA, A. C.; MENDOZA, E. M. T. Variability in Fatty Acid and Triacylglycerol

Composition of the Oil of Coconut (*Cocos nucifera* L.) Hybrids and Their Parentals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 1581-1586, 2002.

LEAL, L. B.; SOUSA, G. D.; SEIXAS, K. B.; DE SOUZAI, P. H. N.; SANTANA, D. P. Determination of the critical hydrophile-lipophile balance of licuri oil from *Syagrus coronata*: Application for topical emulsions and evaluation of its hydrating function. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 49, p. 167-173. 2013.

MALHEIRO, R.; CASAL, S.; LAMAS, H.; BENTO, A.; PEREIRA, J. A. Can tea extracts protect extra virgin olive oil from oxidation during microwave heating? **Food Research International**, Barking, v. 48, n. 1, p. 148-154, 2012.

NGAMPEERAPONG, C.; CHAVASIT, V.; DURST, R. W. Bioactive and nutritional compounds in virgin coconut oils. **Malaysian Journal of Nutrition**, Selangor, v. 24, n. 2, p. 257-267, 2018.

PONTE, F. A. F.; RODRIGUES, MALVEIRA, J. S.; J. Q.; RAMOS FILHO, J. S.; ALBUQUERQUE, M. C. G. Avaliação físico-química dos óleos de babaçu (*Orbignya speciosa*) e coco (*Cocos nucifera*) com elevado índice de acidez e dos ácidos graxos (C6 a C16). **Scientia Plena**, São Cristovão, v. 13, p. 085301, 2017.

QURESHI, A. A.; QURESHI N. HALSER-RAPACZ, J. O. WEBER, F. E.; CHAUDHARY, V.; CRENSHAW, T. D.; GAPOR, A.; ONG, A. S.; CHONG, Y. H.; PETERSON, D. Dietary tocotrienols reduce concentrations of plasma cholesterol, apolipoprotein B, thromboxane B2, and platelet factor 4 in pigs with inherited hyperlipidemias. **The American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 53, p. 1042S-1046S, 2000.

Regulamento de Execução (UE) n.º 1348/2013 da Comissão, de 16 de Dezembro de 2013, que altera o Regulamento (CEE) n.º 2568/91, relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos de análise relacionados. **Jornal Oficial da União Europeia**, L338, 17 de Dezembro de 2013.

SALLES, T. S., K; MENEGHETTI, S. M. P.; SALLES, W.F. L.; MENEGHETTI, M. R.; SANTOS, I. C. F.; SILVA C. J. P. V.; SOLETTI, S.H.V. J. I. Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 32, n. 3, p. 518-521, 2010.

SANTOS, J. A. R. **Avaliação das propriedades físico-químicas, fluidodinâmicas e oxidativas do biodiesel de licuri (*Syagrus coronata*) e das blendas (Licuri/Soja)**. 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

SEN, C. K.; KHANNA, S.; ROY, S. Tocotrienols in health and disease: the other half of the natural vitamin E family. **Molecular Aspects of Medicine**, Elmsford, v. 28, n. 5-6, p. 692-728, 2007.

SERBINOVA, E. A.; PACKER, L. Antioxidant properties  $\alpha$ -tocopherol and  $\alpha$ -tocotrienol. **Methods in Enzymology**, New York, v. 234, p. 354-366, 1994.

SILVA, S. A. **Óleos vegetais extraídos a frio comercializados na cidade de São Paulo: avaliação das características de identidade e qualidade e da ocorrência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2015. 129 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SRIVASTAVA, Y.; SEMWAL, A. D. Study on monitoring of frying performance and oxidative stability of virgin coconut oil (VCO) during continuous/prolonged deep fat frying process using chemical and FTIR spectroscopy. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 2, p. 984-991, 2015.

WALL, M. M.; GENTRY, T. S. Carbohydrate composition and color development during drying and roasting of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*). **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 40, p. 587-593, 2007.

# PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANTIOXIDANTES DE ÓLEO DE PUPUNHA (*Bactris gasipaes*)

## Capítulo 2

Tainara Costa<sup>1</sup>; Carolina Médici Veronezi<sup>2</sup>; Neuza Jorge<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

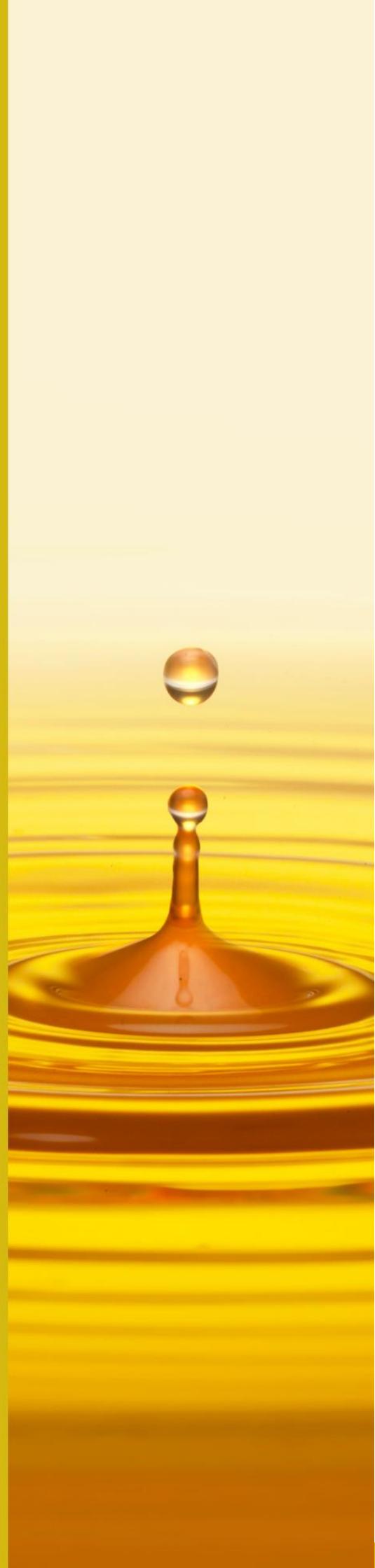
<sup>2</sup>Pós-doutoranda do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

Os frutos amazônicos têm elevados potenciais econômico, nutricional e funcional contribuindo para a ingestão diária de nutrientes e compostos bioativos. Assim, o trabalho teve como objetivos avaliar a composição nutricional da polpa e amêndoa de pupunha (*Bactris gasipaes*), bem como as propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante de suas frações lipídicas. O teor de lipídios das duas frações foi superior a 15%, porém os principais macronutrientes encontrados foram as fibras alimentares e os carboidratos disponíveis. Houve significativa presença de minerais, especialmente, sódio, magnésio, fósforo, potássio, ferro e cálcio. As propriedades físico-químicas comprovaram a boa qualidade das frações lipídicas. O índice de estabilidade oxidativa pode ter sido influenciado pela composição de ácidos graxos, atingindo valor de 112,9 h para a fração lipídica da polpa de pupunha. Os compostos bioativos mais abundantes foram o  $\alpha$ -tocoferol, carotenoides e compostos fenólicos totais para a polpa, e o  $\beta$ -sitosterol para a amêndoa. As frações lipídicas mostraram ter significativa capacidade antioxidante. Por fim, essas frações lipídicas podem apresentar benefícios quando consumidas, combatendo radicais livres *in vivo* e, ainda, servirem como matéria-prima para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética.

Palavras-chave: amêndoa; compostos bioativos; polpa; qualidade



## INTRODUÇÃO

O Brasil, graças a sua localização geográfica e dimensão territorial, possui uma grande diversidade de espécies de pequenos frutos distribuídos pelos seis biomas. A região amazônica é o maior ecossistema tropical remanescente do mundo e abrange cerca de 12.000 espécies de plantas medicinais e terapêuticas (TER STEEGE et al., 2019).

Entre essas plantas encontram-se as palmeiras da família *Arecaceae* que, no Brasil, representam cerca de 390 espécies, sendo a maior parte nativa da Amazônia. Entre os 41 gêneros pertencentes a essa família destacam-se de forma regional, nacional e internacional os *Euterpe*, *Bactris*, *Astrocaryum*, *Oenocarpus* e *Jessenia* (SOUZA; LIMA, 2019). Os frutos dessas palmeiras possuem quantidades importantes de amido, proteínas, vitaminas e lipídios, em diferentes proporções. Além disso, altos níveis de pigmentos lipossolúveis, que correspondem aos carotenoides, principalmente o  $\beta$ -caroteno, são encontrados também nesses frutos (SOUZA et al., 2020).

A pupunha, *Bactris gasipaes*, é um fruto tropical comum nas Américas Central e do Sul (NERI-NUMA et al., 2018). Os frutos são de formatos e tamanhos variados e organizados em cachos. Possuem uma fina casca, de coloração amarela, vermelha ou laranja, dependendo da variedade e estágio de maturação, além de uma polpa comestível com elevado conteúdo de carboidratos, lipídios e carotenoides. Os frutos são consumidos principalmente após o cozimento em água salgada, porém podem ser utilizados para a produção de farinha, semelhante ao fubá de milho (COSTA et al., 2019).

Estudos demonstraram que a pupunha pode ser considerada fonte de pró vitamina A, a qual apresenta papéis fisiológicos importantes, como modulação óptica, reprodutiva, funções imunológicas e queratinização da pele (SANTOS; ALVES; ROCA, 2015; HU et al., 2020). Matos et al. (2019) encontraram carotenoides tanto na casca (33,69 mg/100 g), quanto na polpa (3,18 mg/100 g) de pupunha, e concluíram que este fruto tem um elevado potencial para ser utilizado como fonte de carotenoides em indústrias alimentícias e farmacêuticas como corantes e/ou ingredientes bioativos.

A pupunha tem sido usada pelos ameríndios na medicina tradicional para combater hepatite, malária, vermes, parasitas e para aliviar dores no estômago e ouvido (CABALLERO-SERRANO et al., 2019). Além disso, pesquisas mostraram que o extrato da

polpa de pupunha possui atividades antimicrobiana contra *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*, antioxidante e efeito antiobesogênico (MELHORANÇA FILHO; PEREIRA, 2012; CARVALHO et al., 2013; SANTOS et al., 2015).

Considerando os potenciais econômico, nutricional e funcional dos frutos amazônicos, os objetivos deste trabalho foram avaliar a composição nutricional da polpa e amêndoa de pupunha (*Bactris gasipaes*), bem como as propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante de suas frações lipídicas.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

#### Preparação das amostras

Foram utilizados frutos de *Bactris gasipaes* maduros, provenientes de região Norte do Brasil (01°27'21"S e 48°30'16"W). Os frutos que apresentavam rachaduras, danificações por insetos, animais e/ou aves foram desprezados. Após a seleção, a polpa e a amêndoa foram retiradas manualmente e secas em estufa com circulação de ar forçada a 40°C.

### Óleos

As frações lipídicas da polpa e amêndoa, separadamente, foram obtidas por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando extrator Soxhlet. Em seguida, foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas a -18°C.

### Métodos

#### Composição química

As determinações analíticas de umidade, lipídios e cinzas foram realizadas de acordo com os métodos oficiais da AOCS (2009). As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl, descrito pela AOAC (2012). Fibras alimentares solúveis e insolúveis, foram determinadas pela técnica gravimétrica enzimática, segundo o método de Prosky et al. (1992); os carboidratos totais foram quantificados por diferença e o valor calórico foi

calculado utilizando fator de correção de 9 kcal/g para lipídios e 4 kcal/g para os teores de proteínas e carboidratos, segundo o método de Merrill e Watt (1973).

Os teores de minerais foram extraídos segundo método da AOAC (2012) e quantificados por espectrofotômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (modelo 720-ES, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), utilizando uma curva de calibração para cada mineral e os resultados foram expressos em mg/100 g.

## Propriedades físico-químicas e antioxidantes

Para as determinações de ácidos graxos livres, índices de peróxidos, dienos conjugados, iodo, refração, saponificação, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa foram utilizados os métodos oficiais da AOCS (2009). A estabilidade oxidativa foi realizada em Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) a 100°C e fluxo de ar de 20 L/h.

O perfil de ácidos foi realizado por cromatografia a gás dos ésteres metílicos, conforme o método da AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo (modelo CG 3900, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) com coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 µm). O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min, a temperatura da coluna de 90 a 195°C, com aumento de 10°C/min, mantida em isoterma por 16 min, as temperaturas do injetor e detector de 230 e 250°C, respectivamente e razão de divisão de 1:30. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras teste com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos. Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%. Por meio do perfil de ácidos graxos foram calculados os índices de aterogenicidade e trombogenicidade, conforme Ulbricht e Southgate (1991) e a razão hipocolerterolêmica/hipercolesterolêmica de acordo com Santos-Silva, Bessa e Santos-Silva (2002).

A composição provável de triacilgliceróis das frações lipídicas foi determinada pelo uso de programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995)

que leva em consideração o perfil de ácidos graxos. Grupos com concentração total de triacilgliceróis menor que 1% não foram considerados.

A composição de tocoferóis, utilizando o método da AOCS (2009), foi obtida em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) e comprimentos de ondas de excitação e emissão de 290 e 330 nm, respectivamente. Os teores de tocoferóis individuais foram expressos em mg/kg.

Para a análise dos teores de fitosteróis, a amostra passou por saponificação prévia, conforme metodologia descrita por Duchateau et al. (2002). Já, o perfil de fitosteróis foi determinado conforme AOCS (2009), em cromatógrafo a gás (modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) e as temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C, respectivamente. Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões de colesterol, campesterol, estigmasterol,  $\beta$ -sitosterol e estigmastanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) com grau de pureza de 99, 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente, analisados nas mesmas condições das amostras e os resultados expressos em mg/100 g.

Carotenoides totais foram medidos por espectrofotometria de varredura, segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2004). A quantificação foi calculada por intermédio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de A de 2592, em éter de petróleo e os resultados expressos em  $\mu\text{g/g}$ . Os compostos fenólicos totais foram extraídos de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005) e analisados por espectrofotometria utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico, conforme método descrito por Singleton e Rossi (1965) e os resultados expressos em mg EAG/g.

A capacidade antioxidante foi realizada em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão). O sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico foi descrito por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), e expresso em % de inibição de radicais livres. O método de captura do radical livre ABTS<sup>•+</sup> foi realizado segundo Re et al.

(1999) e o resultado expresso em  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g. A análise de DPPH<sup>\*</sup> foi realizada de acordo com o método de Kalantzakis et al. (2006), sendo os resultados expressos em porcentagem. O método FRAP empregado foi o descrito por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), cujos resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g.

## **Análise estatística**

Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, através do programa ASSISTAT, versão 7.6.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Observa-se que os teores de umidade e proteínas apresentaram diferença significativa, com destaque para as amêndoas, 5,5 e 10,3%, respectivamente. (Tabela 1). O fruto analisado pode ser considerado boa fonte de lipídios, pois ambas as frações contribuíram com mais de 15% desse macronutriente.

O teor de cinzas é indicativo da quantidade de minerais presentes, desta forma, a amêndoa pode ser considerada fonte de minerais, uma vez que o seu conteúdo de cinzas, foi de 3,2%. Em relação às fibras alimentares, solúveis e insolúveis, têm sido identificadas como importantes componentes das células vegetais que resistem às enzimas digestivas dos seres humanos. A pupunha mostrou ser importante fonte de fibra alimentar total, com destaque para a amêndoa (47,2%). Por outro lado, a polpa demonstrou maior quantidade de fibras solúveis (13,6%) e carboidratos (39,4%).

Pires et al. (2019) estudando a composição centesimal da polpa de pupunha encontraram quantidades diferentes ao deste estudo. Esses autores afirmam que a composição dos frutos pode estar relacionada com o seu tamanho. Em relação ao valor calórico, a polpa pode ser considerada excelente fonte de energia, pois seu valor é superior ao encontrado em farinhas convencionais, como trigo integral (339 kcal/100 g) e soja desengordurada (329 kcal/100 g).

Tabela 1 - Composição centesimal e mineral da polpa e amêndoa de pupunha.

<b>Centesimal (%)</b>	<b>Polpa</b>	<b>Amêndoa</b>
Umidade	5,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	5,5 ± 0,0 <sup>a</sup>
Proteínas	5,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	10,3 ± 0,1 <sup>a</sup>
Lipídios	22,1 ± 0,4 <sup>a</sup>	15,6 ± 0,3 <sup>b</sup>
Cinzas	2,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	3,2 ± 0,0 <sup>a</sup>
Fibras alimentares totais	25,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	47,2 ± 0,3 <sup>a</sup>
Fibra insolúvel	12,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	45,8 ± 0,2 <sup>a</sup>
Fibra solúvel	13,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,1 <sup>b</sup>
Carboidratos*	39,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	18,3 ± 0,2 <sup>b</sup>
Valor calórico (kcal/100 g)	379,4	254,6
<b>Mínerais (mg/100 g)</b>		
Boro	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>
Cálcio	0,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>a</sup>
Cobre	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>a</sup>
Ferro	1,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>a</sup>
Potássio	2,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>b</sup>
Magnésio	47,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	39,5 ± 0,0 <sup>b</sup>
Manganês	nd	0,4 ± 0,0
Sódio	227,8 ± 0,6 <sup>a</sup>	147,4 ± 0,7 <sup>b</sup>
Fósforo	2,2 ± 0,0 <sup>b</sup>	4,1 ± 0,0 <sup>a</sup>
Selênio	0,8 ± 0,0	nd
Zinco	1,7 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,1 <sup>a</sup>

\*Carboidratos obtidos por diferença.

nd: não detectado.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Considerando a importância nutricional do selênio e zinco como antioxidantes e os seus conteúdos limitados em alimentos vegetais, a pupunha pode ser considerada como boa fonte destes minerais. No entanto, deve-se ter cautela com a ingestão de polpa, pois a quantidade de sódio é elevada, representando cerca de 15,2% da ingestão diária adequada (1,5 g/dia). Verificou-se também, quantidades consideráveis de potássio, fósforo, magnésio e cálcio, que são benéficos para o organismo. Portanto, o seu consumo é importante para o equilíbrio hidroeletrolítico de cada indivíduo.

Conforme a Tabela 2, a fração lipídica da polpa mostrou maiores quantidade de ácidos graxos livres, peróxidos e dienos conjugados em relação a amêndoa, indicando a ocorrência de degradações hidrolíticas e oxidativas, e, conseqüentemente, um óleo de menor qualidade. Além da influência causada pela composição natural das amostras, essa diferença também pode ter ocorrido pelo fato de a polpa estar totalmente exposta à temperatura da

estufa no momento da secagem prévia, após o recebimento dos frutos. Por outro lado, a amêndoa estava envolta pelo endosperma ou caroço, que provavelmente protegeu-a da ação da temperatura e do oxigênio.

Como os índices de iodo e refração são medidas do grau de insaturação dos óleos, as análises indicaram que a fração lipídica da polpa é mais insaturada que a da amêndoa. Os baixos índices de iodo e refração da amêndoa indicam tratar-se de óleo mais saturado, o que diminui a propensão à oxidação lipídica.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas das frações lipídicas da polpa e amêndoa de pupunha.

Propriedades	Polpa	Amêndoa
Ácidos graxos livres (% oleico)	6,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>b</sup>
Índice de peróxidos (meq/kg)	2,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
Dienos conjugados (%)	0,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>b</sup>
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	60,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	20,7 ± 0,1 <sup>b</sup>
Índice de refração (40°C)	1,447 ± 0,000 <sup>a</sup>	1,444 ± 0,000 <sup>b</sup>
Índice de saponificação (mg KOH/g)	186,0 ± 0,1 <sup>b</sup>	234,9 ± 0,1 <sup>a</sup>
Matéria insaponificável (%)	2,6 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
Estabilidade oxidativa (h)	112,9 ± 0,2 <sup>a</sup>	23,3 ± 0,2 <sup>b</sup>

nd: não detectado.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. Sendo assim, pode-se inferir que a fração lipídica da amêndoa é constituída por ácidos graxos de menor peso molecular que da polpa. Como a matéria insaponificável inclui substâncias naturais como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, as frações lipídicas analisadas devem conter elevadas quantidades desses compostos, sobretudo a polpa, que apresenta maior quantidade (2,6%), diferindo significativamente da amêndoa.

A estabilidade oxidativa é um importante parâmetro para avaliar as possíveis aplicações dos óleos em alimentos e outros produtos comerciais. Observa-se que a fração lipídica da polpa apresentou estabilidade oxidativa de 112,9 h, quase 5 vezes mais em relação a amêndoa, podendo inferir que pode ser mais estável em processos de aquecimento.

Como mostra a Tabela 3, a quantidade de ácidos graxos saturados prevaleceu na fração lipídica da amêndoa de pupunha (80,79%), enquanto para o óleo da polpa, se

destacaram os ácidos graxos monoinsaturados, representado por oleico (48,65%) e os poli-insaturados, prevalecendo o linoleico (6,59%). Santos et al. (2017) encontraram em óleo extraído do mesocarpo de pupunha, os ácidos palmítico (56,5%) e oleico (43,5%) como os majoritários.

O perfil dos ácidos graxos e suas correlações exercem influência nas funções do organismo humano, vinculadas à constituição e manutenção das membranas celulares, composição dos sistemas imunológico e anti-inflamatório, entre outras funções (CÂNDIDO; SILVA; AGOSTINI-COSTA, 2015).

Tabela 3 - Perfil em ácidos graxos e índices de funcionalidade das frações lipídicas da polpa e amêndoa de pupunha.

Ácidos graxos (%)	Polpa	Amêndoa
$\Sigma$ Saturados	37,1 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	80,8 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>
Caprílico (C8:0)	nd	2,2 $\pm$ 0,0
Cáprico (C10:0)	nd	1,9 $\pm$ 0,0
Laurico (C12:0)	1,1 $\pm$ 0,0	46,6 $\pm$ 0,0
Mirístico (C14:0)	0,6 $\pm$ 0,0	20,5 $\pm$ 0,0
Palmítico (C16:0)	33,7 $\pm$ 0,0	6,9 $\pm$ 0,0
Esteárico (C18:0)	1,5 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 0,0
Araquídico (C20:0)	0,2 $\pm$ 0,0	0,1 $\pm$ 0,0
$\Sigma$ Monoinsaturados	56,3 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	14,5 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>
Palmitoleico (C16:1)	6,6 $\pm$ 0,0	nd
Oleico (C18:1n9c)	48,7 $\pm$ 0,0	14,5 $\pm$ 0,0
Cis-11-eicosenoico (C20:1)	1,0 $\pm$ 0,0	nd
$\Sigma$ Poli-insaturados	6,6 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	4,7 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>
Linoleico (C18:2n6c)	6,6 $\pm$ 0,1	4,5 $\pm$ 0,0
$\alpha$ -linolênico (C18:3n3)	nd	0,2 $\pm$ 0,0
<b>Índices de funcionalidade</b>		
Poli-insaturados/Saturados	0,2	0,1
Índice de aterogenicidade	0,6	7,1
Índice de trombogenicidade	1,1	2,9
Hipocolesterolêmica/Hipercolesterolêmica	1,6	0,7

nd: não detectado.

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A razão entre os ácidos graxos poli-insaturados e saturados em óleo vegetal expressa a funcionalidade lipídica do material e a potencialidade do óleo, sendo que, quanto menor seu valor, melhor sua ação na prevenção de doenças crônicas degenerativas (PINTO et al., 2018).

Santos et al. (2020) investigando o perfil cromatográfico do óleo de pupunha encontraram valor aproximado ao deste estudo, 0,12, na relação entre os ácidos graxos poli-insaturados e saturados, indicando elevada funcionalidade. A fração lipídica da polpa apresentou menores índices de aterogenicidade e trombogenicidade, sugerindo que, seu consumo possui uma menor chance de causar agregação plaquetária (BARROS et al., 2013). Além disso, o óleo da polpa mostrou maior valor na razão hipocolesterolêmica/hipercolesterolêmica. Esta relação está diretamente relacionada ao benefício oferecido ao metabolismo do colesterol e à formação de lipoproteínas de alta densidade, e, quanto maior for o seu valor, mais adequado será o óleo para o consumo humano (SANTOS-SILVA; BESSA; SANTOS-SILVA, 2002).

Santos et al. (2020) estudando o perfil cromatográfico e os compostos bioativos do óleo de pupunha encontraram maiores índices de aterogenicidade (1,1) e trombogenicidade (2,04) e menor razão hipocolesterolêmica/hipercolesterolêmica (0,84) do que a fração lipídica da polpa deste estudo, porém, mesmo assim, concluíram que a pupunha é um alimento com potencial para prevenir doenças coronarianas. Ainda, de acordo com estes autores, esses resultados derivados do perfil cromatográfico podem confirmar a funcionalidade das frações lipídicas da pupunha na prevenção de doenças cardiovasculares e sua importância quando adicionada à dieta habitual.

Dos lipídios disponíveis como fonte calórica, os triacilgliceróis são os maiores exemplos e se diferenciam de acordo com o tamanho de suas cadeias carbônicas. É possível observar que a fração lipídica da polpa de pupunha contém cinco tipos de triacilgliceróis (46 a 54 NCE), predominando o 52 NCE (43,2%), enquanto a fração da amêndoa apresentou dez tipos de triacilgliceróis (32 a 50 NCE), sendo o triacilglicerol 42 NCE o majoritário (17,2%) (Tabela 4). Ressalta-se que a fração lipídica da polpa de pupunha apresentou perfil de triacilgliceróis com maior número de carbono equivalente e mais insaturado quando comparado ao da amêndoa, assim como o perfil de ácidos graxos.

Nos óleos vegetais, os tocoferóis protegem os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica, e no organismo humano apresentam atividade biológica de vitamina E. O único isômero encontrado nas frações lipídicas da polpa e amêndoa de pupunha foi o  $\alpha$ -tocoferol, com destaque para a polpa (Tabela 5). O  $\alpha$ -tocoferol é a forma mais comum de vitamina E, e é predominante também em outros óleos vegetais, como os óleos de palma (98,7%),

girassol (96,13%) e azeite de oliva virgem (92%) (KAMAL-ELDIN, 2006; SCHWARTZ et al., 2008).

Ao avaliar a composição de esteróis nas frações lipídicas, verificou-se diferença significativa ( $p \geq 0,05$ ), com maiores teores de fitosteróis totais (296,3 mg/100 g) na amêndoa. Observou-se também, que o estigmasterol não foi detectado na fração lipídica da amêndoa, enquanto o  $\Delta$ -5-avenasterol e  $\Delta$ -7-avenasterol não foram encontrados na polpa. O  $\beta$ -sitosterol foi o esterol presente em maior quantidade nas frações lipídicas da polpa e amêndoa, com teores de 164,2 e 268,9 mg/100 g, respectivamente.

Tanto os teores de carotenoides totais, quanto os de compostos fenólicos totais foram maiores na fração lipídica da polpa. Estudos mostram que a ingestão frequente desses compostos tem sido associada a uma diminuição na incidência de doenças crônico-degenerativas (LUNA-GUEVARA et al., 2018; BRITTON, 2020).

Além disso, a bioacessibilidade dos carotenoides extraídos de pupunha e incorporados como corantes alimentares é maior do que os mesmos tipos de carotenoides em frutos liofilizados, conforme pesquisa realizada por Mesquita et al. (2021).

Chisté et al. (2021) avaliando a composição de carotenoides e compostos fenólicos de polpa de pupunha de coloração amarela e laranja, após o cozimento, averiguaram que os frutos da pupunha laranja exibiram uma maior porcentagem relativa de carotenoides pró-vitamina A do que os frutos amarelos, indicando o alto potencial dessa variedade. Ambas as variedades apresentaram 11 tipos de compostos fenólicos, porém em quantidades diferentes. Matos et al. (2019) sugeriram uma classificação de acordo com a quantidade de carotenoides, considerando baixa (0-100  $\mu$ g/100 g), moderada (100-500  $\mu$ g/100 g), alta (500-2000  $\mu$ g/100 g) e muito alta ( $\geq 2000$   $\mu$ g/100 g). Assim, pode-se inferir que a polpa é uma fonte bastante elevada de carotenoides, embora a amêndoa também tenha quantidade alta.

De acordo com a Tabela 6, observa-se que ambas as frações lipídicas apresentaram capacidade antioxidante, porém com comportamentos distintos entre os sistemas  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico, ABTS<sup>•+</sup>, DPPH<sup>•</sup> e FRAP.

A fração lipídica da amêndoa mostrou maiores inibição de radicais livres (71,9%) pelo método  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico e capacidade antioxidante por meio do ABTS<sup>•+</sup> (46,9  $\mu$ M Trolox/100 g); enquanto, a polpa se destacou pelos métodos DPPH<sup>•</sup> (64,2%) e FRAP

(177,3  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g). Essa diferença na capacidade antioxidante das frações lipídicas pode estar relacionada ao radical livre gerador ou oxidante utilizado nestas medidas.

Os ensaios DPPH<sup>\*</sup> e ABTS<sup>\*\*</sup> apresentam os mesmos mecanismos de reação, ou seja, agem por meio dos mecanismos de transferência de átomo de hidrogênio e de transferência de um elétron, porém, o DPPH<sup>\*</sup> não mede a capacidade antioxidante lipofílica e hidrofílica, enquanto o ABTS<sup>\*\*</sup> é responsável pelas duas medidas (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Já, o método FRAP determina a capacidade antioxidante na fração polar de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos (JARDINI et al., 2010).

Tabela 4 - Triacilgliceróis das frações lipídicas da polpa e amêndoa de pupunha.

Triacilgliceróis (%)	NCE	Polpa	Amêndoa
CLaLa	(32:0)	-	1,7
CoLaLa + CLaM	(34:0)	-	3,0
LaLaLa + CoLaM	(36:0)	-	13,7
MLaLa	(38:0)	-	16,3
PLaLa + MLaM	(40:0)	-	5,5
PLaM + SLaLa	(42:0)	-	2,1
LaOLa	(42:1)	-	11,5
LaLLa	(42:2)	-	3,6
SLaM	(44:0)	-	1,8
MOLa	(44:1)	-	10,1
MLLa	(44:2)	-	3,1
POLa + MOM	(46:1)	1,2	5,6
PPP	(48:0)	4,4	-
PPoP + POM + SOLa	(48:1)	2,5	2,8
LaOO	(48:2)	-	3,6
LaLO	(48:3)	-	2,2
POP	(50:1)	19,0	-
PPoO + PLP + MOO	(50:2)	9,9	1,6
SOP	(52:1)	1,7	-
POO	(52:2)	27,4	-
PLO + OPoO	(52:3)	12,7	-
OLPo	(52:4)	1,4	-
SOO	(54:2)	1,2	-
OOO	(54:3)	13,2	-
OLO	(54:4)	5,4	-

NCE: número de carbono equivalente.

C: caprílico; Co: cáprico; Ga: gadolênico; L: linoleico; La: láurico; M: mirístico; O: oleico; P: palmítico; Po: palmitoleico; S: esteárico

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

Tabela 5 - Compostos bioativos presentes nas frações lipídicas da polpa e amêndoa de pupunha.

Compostos bioativos	Polpa	Amêndoa
$\alpha$ -tocoferol (mg/kg)	81,1 $\pm$ 0,3 <sup>a</sup>	19,7 $\pm$ 0,3 <sup>b</sup>
Fitosteróis (mg/100 g)		
Campesterol	2,7 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	0,9 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>
Estigmasterol	2,3 $\pm$ 0,2	nd
$\beta$ -sitosterol	164,2 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	268,9 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>
$\Delta$ -5-avenasterol	nd	13,0 $\pm$ 0,1
$\Delta$ -7-avenasterol	nd	13,7 $\pm$ 0,1
Totais	169,2 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	296,3 $\pm$ 0,3 <sup>a</sup>
Carotenoides totais ( $\mu$ g/g)	92,9 $\pm$ 0,9 <sup>a</sup>	7,1 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>
Fenólicos totais (mg/g)	3,0 $\pm$ 0,0 <sup>a</sup>	2,6 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>

nd: não detectado (campesterol  $\leq$  5,20 mg/100 g; estigmasterol  $\leq$  5,60 mg/100 g;  $\Delta$ -5-avenasterol  $\leq$  5,60 mg/100 g;  $\Delta$ -7-avenasterol  $\leq$  5,92 mg/100 g).

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p \geq 0,05$ ).

Tabela 6 - Capacidade antioxidante das frações lipídicas da polpa e amêndoa de pupunha.

Capacidade antioxidante	Polpa	Amêndoa
$\beta$ -caroteno/ácido linoleico (% inibição)*	59,8 $\pm$ 2,5 <sup>b</sup>	71,9 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>
ABTS <sup>+</sup> ( $\mu$ M Trolox/100 g)	38,8 $\pm$ 0,4 <sup>b</sup>	46,9 $\pm$ 0,3 <sup>a</sup>
DPPH <sup>•</sup> (%)	64,2 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>	38,8 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>
EC <sub>50</sub> (mg/mL)	42,5	58,8
FRAP ( $\mu$ M Trolox/100 g)	177,3 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	47,7 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p \geq 0,05$ ).

## CONCLUSÕES

A polpa e a amêndoa de pupunha apresentaram teores significativos de lipídios (> 15%), porém, os principais macronutrientes encontrados foram fibra alimentar e carboidratos totais, além do valor calórico. As frações lipídicas apresentaram boa qualidade físico-química, destacando a polpa por ser mais estável, provavelmente por se tratar de um óleo alto oleico e rico em compostos bioativos. Tais fatos levam a crer que estas frações lipídicas podem apresentar benefícios quando consumidas, combatendo radicais livres *in vivo*. Conclui-se que é possível a utilização da polpa e amêndoa do fruto de pupunha e sua fração lipídica como matérias-primas nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão do auxílio à pesquisa e bolsa de produtividade.

## REFERÊNCIAS

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, New York, v. 40, p. 557-562, 1995.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). Official and Tentative Methods of the AOAC International. Maryland, 2012.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6. ed. Champaign, 2009.

BARROS, P. A. V.; GLÓRIA, M. B. A.; LOPES, F. C. F.; GAMA, M. A. S.; SOUZA, S. M.; MOURTHÉ, M. H. F.; LEÃO, M. I. Qualidade nutricional e estabilidade oxidativa de manteigas produzidas do leite de vacas alimentadas com cana-de-açúcar suplementada com óleo de girassol. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 65, n. 5, p. 1545-1553, 2013.

BRITTON, G. Carotenoid research: history and new perspectives for chemistry in biological systems. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids**, New Jersey, v. 1865, n. 11, p. 1-7, 2020.

CABALLERO-SERRANO, V.; McLAREN, B.; CARRASCO, J. C.; ALDAY, J. G.; FIALLOS, L.; AMIGO, J.; ONAINDIA, M. Traditional ecological knowledge and medicinal plant diversity in Ecuadorian Amazon home gardens. **Global Ecology and Conservation**, Orlando, v. 17, p. 1-23, 2019.

CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes. **Food Chemistry**, London, v. 177, p. 313-319, 2015.

CARVALHO, R. P.; LEMOS, J. R. G.; DE AQUINO SALES, R. S.; MARTINS, M. G.; NASCIMENTO, C. H.; BAYONA, M.; MARCON, J. L.; MONTEIRO, J. B. The consumption of red pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth) increases HDL cholesterol and reduces weight gain of lactating and post-lactating wistar rats. **The Journal of Aging Research & Clinical Practice**, Toulouse, v. 2, n. 3, p. 257-260, 2013.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

CHISTÉ, R. C.; COSTA, E. L. N.; MONTEIRO, S. F.; MERCADANTE, A. Z. Carotenoid and phenolic compound profiles of cooked pulps of orange and yellow peach palm fruits (*Bactris gasipaes*) from the Brazilian Amazonia. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 99, p. 1-8, 2021.

COSTA, R. D. S.; RODRIGUES, A. M. C.; LAURINDO, J. B.; SILVA, L. H. M. Development of dehydrated products from peach palm-tucupi blends with edible film characteristics using refractive window. **Journal of Food Science and Technology**, Philadelphia, v. 56, p. 560-570, 2019.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol's, content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, p. 273-278, 2002.

MELHORANÇA FILHO, A. L. M.; PEREIRA, M. R. R. Atividade antimicrobiana de óleos extraídos de açaí e de pupunha sobre o desenvolvimento de *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*. **Bioscience Journal**, Umuarama, v. 28, n. 4, p. 598-603, 2012.

HU, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; XIONG, H.; WANG, F.; WANG, Y.; LU, Z. Effects of starch and gelatin encapsulated vitamin A on growth performance, immune status and antioxidant capacity in weaned piglets. **Animal Nutrition**, New Haven, v. 6, n. 2, p. 130-133, 2020.

JARDINI, F. A.; LIMA, A.; MENDONÇA, R. M. Z.; PINTO, R. J.; MANCINI, D. A. P.; MANCINI-FILHO, J. Phenolic compounds from pulp and seeds of pomegranate (*Punica granatum*, L.): antioxidant activity and protection of MDCK cells. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 4, p. 509-517, 2010.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, p. 329-335, 2006.

KAMAL-ELDIN, A. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 12, p. 1051-1061, 2006.

LUNA-GUEVARA, M. L.; LUNA-GUEVARA, J. J.; HERNANDEZ-CARRANZA, P.; RUÍZ-ESPINOSA, H.; OCHOA-VELASCO, C. E. Phenolic compounds: a good choice against chronic degenerative diseases. **Studies in Natural Products Chemistry**, Karachi, v. 59, p. 79-108, 2018.

MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 45, p. 594-598, 1968.

MATOS, K. N.; LIMA, S. P.; BARBOSA, A. P. P.; MERCADANTE, A. Z.; CHISTÉ, R. C. Peels of tucumã (*Astrocaryum vulgare*) and peach palm (*Bactris gasipaes*) are by-products classified as very high carotenoid sources. **Food Chemistry**, London, v. 272, n. 1, p. 216-221, 2019.

MERRIL, A. L.; WATT, B. K. Energy value of foods: basis and derivation. Washington: United States Department of Agriculture, 1973. 105 p.

MESQUITA, L. M. S.; MURADOR, D. C.; NEVES, B. V.; BRAGA, A. R. C.; PISANI, L. P.; ROSSO, V. V. Bioaccessibility and cellular uptake of carotenoids extracted from *Bactris gasipaes* fruit: differences between conventional and ionic liquid-mediated extraction. **Molecules**, Basel, v. 26, n. 13, p. 1-16, 2021.

MILLER, H. E. A simplified method for the evaluation of antioxidant. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 48 p. 91, 1971.

NERI-NUMA, I. A.; SORIANO SANCHO, R. A.; PEREIRA, A. P. A.; PASTORE, G. M. Small Brazilian wild fruits: nutrients, bioactive compounds, health-promotion properties and commercial interest. **Food Research International**, Barking, v. 103, p. 345-360, 2018.

PARRY, J.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 6, p. 566-573, 2005.

PINTO, R. H. H.; SENA, C.; SANTOS, O. V.; COSTA, W. A.; RODRIGUES, A. M. C.; CARVALHO JUNIOR, R. N. Extraction of *bacaba* (*Oenocarpus bacaba*) oil with supercritical CO<sub>2</sub>: global yield isotherms, fatty acid composition, functional quality, oxidative stability, spectroscopic profile and antioxidant activity. **Grasas y Aceites**, Seville, v. 69, n. 2, p. 1-8, 2018.

PIRES, M. B.; AMANTE, E. R.; LOPES, A. S.; RODRIGUES, A. M.; SILVA, L. H. M. Peach palm flour (*Bactris gasipae* kunth): potential application in the food industry. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 39, n. 3, p. 1-7, 2019.

PROSKY, L.; ASP, N. G.; SCHWEIZER, T. F.; DEVRIES, J. W.; FURDA, I. Determination of insoluble and soluble dietary fibers in foods and food products. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, Oxford, v. 75, p. 360-367, 1992.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2004. 71 p.

SANTOS, M. F. G.; ALVES, R. E.; ROCA, M. Carotenoid composition in oils obtained from palm fruits from the Brazilian Amazon. **Grasas y Aceites**, Seville, v. 66, n. 3, p. 1-8, 2015.

SANTOS, M.; MAMEDE, R.; RUFINO, M.; BRITO, E.; ALVES, R. Amazonian native palm fruits as sources of antioxidant bioactive compounds. **Antioxidants**, Basel, v. 4, n. 3, p. 591-602, 2015.

SANTOS, M. F. G.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; SILVA, S. M.; SILVEIRA, M. R. S. Quality characteristics of fruits and oils of palms native to the Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 39, p. 1-5, 2017.

SANTOS, O. V.; SOARES, S. D.; DIAS, P. C. S.; DUARTE, S. P. A.; SANTOS, M. P. L.; NASCIMENTO, F. C. A. Chromatographic profile and bioactive compounds found in the composition of pupunha oil (*Bactris gasipaes* Kunth): implications for human health. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 33, p. 1-12, 2020.

SANTOS-SILVA, J.; BESSA, R. J. B.; SANTOS-SILVA, F. Effect of genotype, feeding system and slaughter weight on the quality of light lambs: II fatty acid composition of meat. **Livestock Production Science**, Villaviciosa, v. 77, n. 2-3, p. 187-194, 2002.

SCHWARTZ, H.; OLLILAINEN, V.; PIIRONEN, V.; LAMPI, A. M. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, n. 2, p. 152-161, 2008.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, p. 144-158, 1965.

SOUZA, F. G.; ARAÚJO, F. F.; FARIAS, D. P.; ZANOTTO, A. W.; NERI-NUMA, I. A.; PASTORE, G. M. Brazilian fruits of *Arecaceae* family: An overview of some representatives with promising food, therapeutic and industrial applications. **Food Research International**, Barking, v. 138, p. 1-14, 2020.

SOUZA, F. G.; LIMA, R. A. A importância da família *Arecaceae* para a região norte. **Revista EDUCamazônia**, Manaus, v. 23, n. 2, p. 100-110, 2019.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, p. 141-149, 2008.

TER STEEGE, H.; OLIVEIRA, S. M.; PITMAN, N. C. A.; SABATIEN, D.; ANTONELLI, A.; ANDINO, J. E. G.; AYMARD, G. A.; SALOMÃO, R. P. Towards a dynamic list of Amazonian tree species. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 3501, 2019.

ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: seven dietary factors. **Lancet**, London, v. 338, p. 985-992, 1991.

# CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS BRUTOS DE SOJA, CANOLA, MILHO E GIRASSOL

## Capítulo 3

Irene Rodrigues Freitas<sup>1</sup>; Neuza Jorge<sup>2\*</sup>

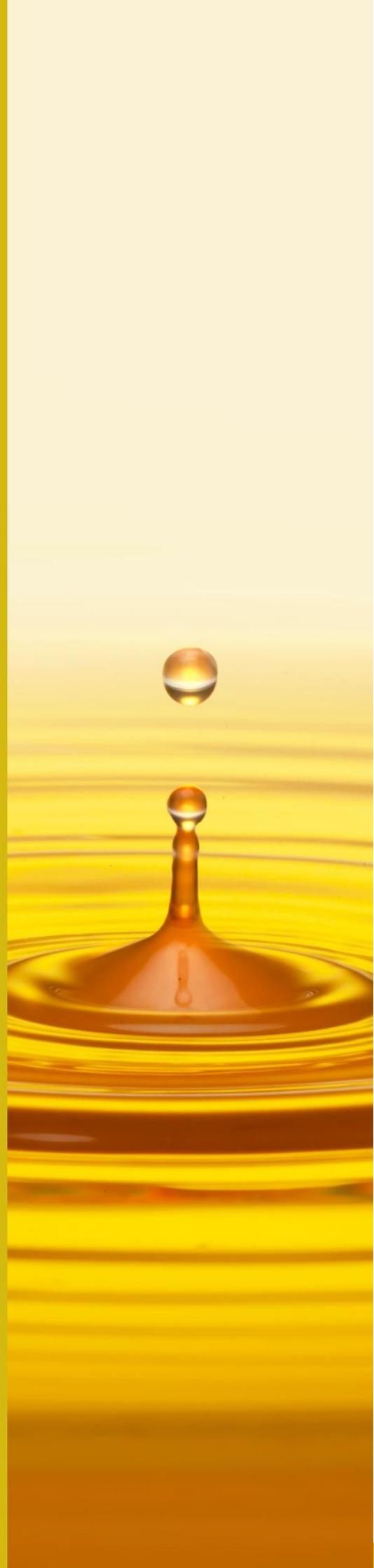
<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br

## RESUMO

Os óleos vegetais são derivados preponderantemente de algumas sementes, nozes, grãos de cereais e frutos e são usados com frequência na alimentação humana. Quimicamente, consistem em moléculas de triacilgliceróis, as quais são constituídas de três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres e uma molécula de glicerol. O objetivo deste estudo foi caracterizar os óleos brutos de soja, canola, milho e girassol de diferentes marcas do mercado brasileiro. Foi feita a caracterização físico-química por meio das análises de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de p-anisidina, valor tototox, extinção específica, matéria insaponificável e índice de estabilidade oxidativa. Pelos resultados das análises físico-químicas, independentemente das marcas estudadas, considerando as médias gerais para os diferentes óleos brutos, pode-se apontar que o óleo de soja apresentou melhor qualidade do ponto de vista dos ácidos graxos livres (0,9%), índice de p-anisidina (1,3) e  $K_{270}$  nm (0,3); enquanto o de canola teve 7,0 de tototox e 2,0 de  $K_{233}$  nm e, por último, o de milho com índice de peróxidos de 2,2 meq/kg. Os óleos de soja e milho exibiram maiores índices de estabilidade oxidativa (14 h), enquanto o óleo de milho obteve maior quantidade de matéria insaponificável (2,4%) que os demais, ambos os parâmetros são desejáveis, uma vez que a qualidade de um óleo vegetal depende muito da qualidade da matéria-prima.

Palavras-chave: análises físico-química; matéria-prima; óleos vegetais; qualidade



## INTRODUÇÃO

A produção mundial de óleos vegetais segundo o USDA – *United States Department of Agriculture*, safra 2021/jan2022 foi estimada em 213,91 milhões de toneladas (USDA, 2021).

A qualidade de um óleo vegetal depende muito da qualidade da matéria-prima e de todas as etapas envolvidas na sua obtenção. Assim sendo, o controle de qualidade deve iniciar-se na semente oleaginosa ou fruto e estender-se nos processos de extração, refinação, transporte, distribuição e comercialização dos óleos.

Os óleos vegetais brutos são constituídos principalmente por triacilgliceróis (95-98%) e mistura complexa de outros componentes (2-5%). Estes constituintes minoritários são os ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, fosfolipídios, fitosteróis livres e esterificados, triterpenos, álcoois, tocoferóis, carotenoides, clorofila, hidrocarbonos, traços de íons metálicos (ferro, enxofre, cobre), produtos da oxidação, gomas, ceras, resíduos de pesticidas e compostos aromáticos, substâncias capazes de alterar cor, sabor e aroma (PRZYBYLSKI et al., 2005).

A qualidade de um alimento é o somatório de várias características, dentre elas, as propriedades físico-químicas, nutricionais e sensoriais. A segurança e autenticidade devem igualmente ser inseridas no leque de características de qualidade.

Não é comum o uso de óleos brutos pelos consumidores devido a sua cor e odor, características próprias destes óleos, geralmente indesejáveis, além de impurezas como ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, glicolipídios, fragmentos de proteínas, resinas, gomas, mucilagens das sementes oleaginosas e materiais oxidados. Isto faz com que o processamento industrial seja necessário, além de eficiente, levando à remoção destes compostos desagradáveis primando pelo mínimo possível de efeito nos componentes desejados (tocoferóis, esteróis, fenóis) e pelo mínimo de perdas de óleo (CHEW; ALI, 2021).

Para avaliar a qualidade de um óleo vegetal devem ser consideradas várias características que podem ser determinadas por diferentes técnicas. No que se refere aos óleos vegetais, parâmetros físicos e químicos são analisados e utilizados para garantir a qualidade dos mesmos. Dentre os parâmetros mais comumente analisados, encontram-se os ácidos graxos livres, índices de peróxidos,  $\rho$ -anisidina, dienos conjugados, matéria

insaponificável, estabilidade oxidativa, dentre outros. Tais parâmetros dependem da matéria-prima de origem, das condições climáticas e de cultivo, do processamento e da composição química dos triacilgliceróis os óleos brutos de soja, canola, milho e girassol por meio das características físico-químicas.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Para esta pesquisa foram utilizados quatro óleos vegetais brutos, nomeadamente soja, canola, milho e girassol de cinco marcas comerciais (M1, M2, M3, M4 e M5). As amostras foram fornecidas pelas diferentes indústrias processadoras brasileiras de óleos vegetais. No Laboratório de Óleos e Gorduras, as amostras foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar e inertizadas com gás nitrogênio e posteriormente armazenados em câmara de congelamento (-18°C) e ao abrigo de luz até ao momento das análises.

### Métodos

#### Determinações físico-químicas

Para determinar o teor de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de anisidina, extinção específica ( $K_{233nm}$  e  $K_{270nm}$ ) e matéria insaponificável, foram usados os métodos analíticos Ca 5a-40, Cd 8b-90, Cd 18-90, Ch 5-91 e Ca 6b-53, respectivamente, como descrito pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS, 2009). O valor total da oxidação (totox) foi calculado de acordo com Wanasundara e Shahidi (1994). A estabilidade oxidativa foi determinada de acordo com o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), utilizando o equipamento Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) e as seguintes condições: 3 g de amostra; fluxo de ar de 20 L/h, temperatura de 110°C e 60 mL de água destilada nos frascos contendo os eletrodos, cuja medida se baseia na condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação.

### Análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 5 x 4, com cinco marcas e quatro tipos de óleos. Foi realizado delineamento

inteiramente casualizado quando havia dados não detectados. Os resultados foram expressos como valores de médias  $\pm$  desvios padrões e foram avaliados empregando-se análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey para verificar a diferença entre as marcas e óleos. Foi utilizado o software Assistat 7.7 beta. As diferenças foram consideradas significativas quando  $p \leq 0,05$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presença de ácidos graxos livres indica a qualidade da matéria-prima antes e durante o seu processamento para obtenção dos diferentes tipos de óleo. A porcentagem de ácidos graxos livres expressa em ácido oleico está apresentada na Tabela 1.

Dentre as marcas analisadas, para um mesmo tipo de óleo, verifica-se que para o óleo de soja bruto não houve variação significativa entre as marcas M2 e M4, e as porcentagens variaram entre 0,4% (M1) a 1,3% (M2).

Tabela 1 - Ácidos graxos livres (% em oleico) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	0,4 $\pm$ 0,0 <sup>bc</sup>	0,7 $\pm$ 0,0 <sup>ad</sup>	0,7 $\pm$ 0,0 <sup>ae</sup>	0,7 $\pm$ 0,0 <sup>ad</sup>
M2	1,3 $\pm$ 0,1 <sup>ca</sup>	1,3 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>	8,0 $\pm$ 0,1 <sup>aA</sup>	3,4 $\pm$ 0,0 <sup>bA</sup>
M3	0,8 $\pm$ 0,0 <sup>cb</sup>	0,7 $\pm$ 0,0 <sup>cd</sup>	1,7 $\pm$ 0,0 <sup>bd</sup>	1,9 $\pm$ 0,1 <sup>ab</sup>
M4	1,3 $\pm$ 0,1 <sup>da</sup>	2,2 $\pm$ 0,1 <sup>bb</sup>	5,2 $\pm$ 0,2 <sup>aB</sup>	1,6 $\pm$ 0,1 <sup>cC</sup>
M5	0,5 $\pm$ 0,0 <sup>cC</sup>	5,1 $\pm$ 0,2 <sup>aA</sup>	2,9 $\pm$ 0,1 <sup>bc</sup>	0,6 $\pm$ 0,0 <sup>cd</sup>
Média	0,9	2,0	3,7	1,6

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Para o óleo de canola bruto não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as marcas M1 e M3. Observando o óleo de milho bruto, houve variações significativas entre todas as marcas. No óleo de girassol bruto destacou-se em porcentagem de ácidos graxos livres a marca M2, cujo valor máximo que alcançou 3,4%.

Pode-se observar que, entre os tipos de óleos da mesma marca, a marca M2 apresentou o maior teor de ácidos graxos livres para o óleo de milho (8,0%) e a marca M5 para o óleo de canola (5,1%). Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) e Suliman, Jiang

e Liu (2013) em seus estudos encontraram para os óleos brutos de canola e girassol teores superiores a 0,5%.

Altos valores de ácidos graxos livres obtidos nos óleos brutos podem estar associados à qualidade dos grãos e sementes utilizadas para a extração do óleo, ao teor de umidade retida nesses óleos brutos e ao tempo de armazenamento antes de serem submetidos à refinação. Esses fatores podem contribuir para as alterações químicas e, conseqüentemente, aumentar o teor de ácidos graxos livres, pois, a hidrólise de ligações ésteres, resulta na liberação de ácidos graxos livres. A hidrólise pode ser causada pela ação das lipases presentes nas sementes oleaginosas ou por lipases de origem microbiana, devido a elevadas temperaturas e umidade. Este constitui-se um dos problemas técnicos mais importantes na indústria de óleos (HUI, 1996; OSAWA; GONÇALVES; RAGAZZI, 2006).

Os menores percentuais de ácidos graxos livres foram encontrados nos óleos de soja para as marcas M1 e M5; canola para as marcas M1 e M3; milho para a marca M1 e girassol para as marcas M1 e M5. Dentre todas as marcas e todos os óleos analisados, o óleo de soja destacou-se por apresentar o menor teor de ácidos graxos livres na marca M1 com 0,4%, não diferindo da marca M5 com 0,5%.

De maneira geral, os baixos percentuais de ácidos graxos livres no óleo de soja bruto em relação aos outros óleos dentro de cada marca podem estar relacionados com a produção de soja, pois o Brasil é um dos maiores produtores desta oleaginosa e, conseqüentemente, o tempo de armazenamento do grão é inferior às demais matérias-primas utilizadas para a produção de óleos. E, ainda, a refinação na indústria é em maior quantidade para o óleo de soja, e com isso, o tempo de armazenamento do óleo bruto torna-se inferior.

O valor máximo permitido de ácidos graxos livres pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009) para óleos brutos é de 2,0% em ácido oleico. Assim, os óleos vegetais brutos, exceto de canola marcas M4 e M5; milho marcas M2, M4 e M5; e girassol marca M2, apresentaram resultados satisfatórios quanto aos teores de ácidos graxos livres.

Ao comparar o índice de peróxidos entre as marcas, o maior índice encontrado para o óleo de soja foi a marca M5 (6,2 meq O<sub>2</sub>/kg), conforme Tabela 2. Para o óleo de canola, os menores índices foram para as marcas M1 e M4. No óleo de milho houve variação de 0,8 a 6,1 meq O<sub>2</sub>/kg, e para o óleo de girassol, os índices entre as marcas variaram significativamente ( $p \leq 0,05$ ), alcançando valores próximos de 15 meq O<sub>2</sub>/kg.

Entre os tipos de óleos para a mesma marca, o óleo de girassol apresentou maior índice de peróxidos, exceto para a marca M2, onde observou-se que o maior índice foi para o óleo de milho (6,1 meq O<sub>2</sub>/kg). Os índices de peróxidos obtidos para o óleo de soja bruto foram superiores ao valor de 1,89 meq/kg encontrado por Farhoosh e Tavassoli-Kafrani (2010), enquanto para o óleo de canola bruto, os índices foram inferiores ao encontrado por Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) que obtiveram 6,8 meq O<sub>2</sub>/kg, e superiores a 1,94 meq O<sub>2</sub>/kg, conforme Farhoosh e Tavassoli-Kafrani (2010).

Tabela 2 - Índice de peróxidos (meq O<sub>2</sub>/kg) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	3,3 ± 0,1 <sup>bB</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>cBC</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>dB</sup>	7,5 ± 0,0 <sup>aC</sup>
M2	2,7 ± 0,1 <sup>cC</sup>	3,3 ± 0,0 <sup>bA</sup>	6,1 ± 0,1 <sup>aA</sup>	3,5 ± 0,1 <sup>bE</sup>
M3	2,0 ± 0,1 <sup>cD</sup>	2,4 ± 0,1 <sup>bB</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>dD</sup>	9,4 ± 0,1 <sup>aB</sup>
M4	2,0 ± 0,1 <sup>bD</sup>	2,1 ± 0,1 <sup>bC</sup>	1,5 ± 0,1 <sup>cBC</sup>	7,1 ± 0,1 <sup>aD</sup>
M5	6,2 ± 0,1 <sup>bA</sup>	3,4 ± 0,1 <sup>cA</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>dC</sup>	15,3 ± 0,6 <sup>aA</sup>
Média	3,2	2,7	2,2	8,6

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os peróxidos são formados devido à intervenção de um radical que reage com o ácido graxo insaturado, que, em presença do oxigênio molecular, reagem e são convertidos em outros radicais formando os peróxidos. Considerados como produtos primários da oxidação, os peróxidos podem remover um átomo de hidrogênio de outra cadeia graxa levando à formação de hidroperóxido e outro radical graxo (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Elevados valores de índice de peróxidos encontrados nos óleos brutos, principalmente de girassol, indicam que, de alguma forma, o óleo foi exposto a processo oxidativo, o que pode ter ocorrido durante o preparo da matéria-prima, extração ou armazenamento do óleo (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

A legislação brasileira (BRASIL, 2021) e o *Codex Alimentarius Commission* (2009) estabelecem limite máximo de 15 meq O<sub>2</sub>/kg para óleos vegetais brutos. Os valores médios do índice de peróxidos para os óleos brutos estão de acordo com os limites estabelecidos, com exceção do óleo de girassol bruto, marca M5, que ficou pouco acima do limite especificado. Das cinco marcas analisadas, o óleo de milho obteve menores índices de

peróxidos em quatro marcas, divergindo apenas na marca M2, cujo menor índice foi para o óleo de soja.

O valor de *p*-anisidina é uma medida da quantidade de  $\alpha$  e  $\beta$  aldeídos, apesar de ser mais sensível para os aldeídos insaturados do que para os aldeídos saturados, porque os produtos coloridos formados pelos aldeídos insaturados absorvem mais fortemente no comprimento de onda de 350 nm. Este teste é usado para determinar a qualidade dos óleos, a eficiência do processamento e as alterações durante a estocagem (GUIOTTO et al., 2014).

Dentre as marcas avaliadas, observa-se que houve variação significativa para as marcas do óleo de soja ( $p \leq 0,05$ ). Isto indica os diferentes *status* oxidativos para estes óleos (Tabela 3).

Tabela 3 - Índice de *p*-anisidina para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	0,8 ± 0,0 <sup>bcC</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>bcC</sup>	7,6 ± 0,2 <sup>aC</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>cD</sup>
M2	2,1 ± 0,1 <sup>cA</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>dB</sup>	14,8 ± 0,2 <sup>aA</sup>	3,4 ± 0,1 <sup>bB</sup>
M3	0,2 ± 0,1 <sup>dD</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>bcC</sup>	5,8 ± 0,4 <sup>aD</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>cD</sup>
M4	1,4 ± 0,0 <sup>cB</sup>	1,2 ± 0,0 <sup>cC</sup>	9,2 ± 0,2 <sup>aB</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>bcC</sup>
M5	2,1 ± 0,1 <sup>cA</sup>	3,5 ± 0,1 <sup>cA</sup>	7,4 ± 0,1 <sup>aC</sup>	6,7 ± 0,1 <sup>bA</sup>
Média	1,3	1,6	9,0	2,8

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Entre os tipos de óleos, o de soja apresentou menor índice de *p*-anisidina na marca M3 e o de girassol nas marcas M1 e M3. Os maiores índices foram observados para o óleo de milho em todas as marcas avaliadas, tendo como maior média, a marca M2. Altos índices de anisidina podem estar associados a elevados índices de peróxidos.

A formação de produtos da oxidação secundária aumenta durante a estocagem dos óleos, o que pode estar relacionado à presença de umidade, que varia de 300 a 900 mg/kg em óleos vegetais, e consequente variação nos valores de *p*-anisidina (KIM; KIM; LEE, 2014). Baseado nos dados obtidos, de maneira geral, os óleos de soja e canola apresentaram menores quantidades de  $\alpha$  e  $\beta$  aldeídos.

De acordo com Shahidi (2005), os óleos brutos podem ter índice de *p*-anisidina de 1 a 3. Neste estudo, 60% das amostras analisadas encontram-se abaixo de 3. Na legislação

brasileira, não há limites industriais/comerciais de índices de *p*-inisidina para óleos brutos (BRASIL, 2021). A confirmação ou não da oxidação lipídica pode ser demonstrada pelo valor totox, que é obtida por uma equação que relaciona o valor de índice de peróxidos e o valor de *p*-anisidina (Tabela 4).

Tabela 4 - Valor total da oxidação (totox) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	8,5 ± 0,3 <sup>CB</sup>	5,3 ± 0,1 <sup>DC</sup>	10,7 ± 0,1 <sup>BC</sup>	15,7 ± 0,1 <sup>AD</sup>
M2	7,5 ± 0,2 <sup>DC</sup>	8,2 ± 0,0 <sup>CB</sup>	27,1 ± 0,1 <sup>AA</sup>	10,4 ± 0,2 <sup>BE</sup>
M3	4,0 ± 0,1 <sup>DE</sup>	5,8 ± 0,1 <sup>CC</sup>	7,5 ± 0,4 <sup>BE</sup>	19,3 ± 0,2 <sup>AB</sup>
M4	5,4 ± 0,1 <sup>CD</sup>	5,4 ± 0,1 <sup>CC</sup>	12,2 ± 0,2 <sup>BB</sup>	17,0 ± 0,3 <sup>AC</sup>
M5	16,2 ± 0,1 <sup>BA</sup>	10,4 ± 0,2 <sup>CA</sup>	9,7 ± 0,2 <sup>DD</sup>	37,3 ± 1,1 <sup>AA</sup>
Média	8,3	7,0	13,4	19,9

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Observa-se que houve diferença significativa entre todas as marcas para os óleos de soja, milho e girassol ( $p \leq 0,05$ ). A marca M5 foi a que apresentou maiores valores de totox em óleos brutos, exceto para o óleo de milho. Entre os tipos de óleos, o de girassol, apresentou elevados valores de totox, seguido do óleo de milho, marca M2. Uma vez que o valor totox está associado ao índice de peróxidos e ao valor de *p*-anisidina, a variação entre os valores para as marcas e tipos de óleos, deve-se a diferentes valores obtidos para estes índices em cada análise.

Os valores totox encontrados para o óleo de soja bruto marcas M2, M3 e M4 foram inferiores a 8,1, obtido por Bachari-Saleh et al. (2013). Em óleo de canola, Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) obtiveram 16,4 de totox, sendo este valor superior aos encontrados neste estudo para todas as marcas de óleo de canola bruto. Elevados valores podem gerar dificuldade durante a refinação e indicam a oxidação lipídica, o que pode influenciar na estabilidade oxidativa de óleos.

A partir dos dados obtidos nas análises supracitadas, observa-se que as indústrias carecem de ajustes de processos, principalmente em relação à obtenção de óleos brutos de girassol e milho. Pode-se citar dentre estes, ajustes na secagem, armazenamento adequado dos grãos e sementes e controle dos parâmetros de extração do óleo. Tudo isso pode interferir

tanto no índice de peróxidos, quanto no valor de *p*-anisidina, influenciando, assim, o valor tototox utilizado para avaliar a oxidação total.

A extinção específica fornece informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento. Das marcas analisadas para o mesmo tipo de óleo, observa-se que não houve diferença significativa entre as marcas M1 e M2; M1 e M3 para o óleo de soja (Tabela 5). A marca M3 apresentou os menores valores de extinção específica para os óleos de canola, milho e girassol. A marca M2 apresentou maior valor de extinção para os óleos de milho e girassol.

Tabela 5 - Extinção específica ( $K_{233 \text{ nm}}$ ) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	1,8 ± 0,0 <sup>cCD</sup>	1,7 ± 0,1 <sup>cC</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>bC</sup>	4,2 ± 0,0 <sup>aD</sup>
M2	1,9 ± 0,1 <sup>cC</sup>	1,9 ± 0,1 <sup>cB</sup>	5,2 ± 0,1 <sup>bA</sup>	6,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>
M3	1,7 ± 0,0 <sup>bD</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>cD</sup>	1,6 ± 0,1 <sup>cE</sup>	3,5 ± 0,0 <sup>aE</sup>
M4	2,8 ± 0,0 <sup>cB</sup>	2,3 ± 0,1 <sup>dA</sup>	3,8 ± 0,1 <sup>bB</sup>	5,8 ± 0,0 <sup>aB</sup>
M5	5,1 ± 0,1 <sup>aA</sup>	2,4 ± 0,0 <sup>dA</sup>	2,6 ± 0,1 <sup>cD</sup>	4,8 ± 0,0 <sup>bC</sup>
Média	2,7	2,0	3,2	5,0

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Para os diferentes tipos de óleos, observa-se que, em média, o óleo de girassol apresentou maiores valores de extinção específica, o que pode estar relacionado à presença de maior quantidade de ácido linoleico, o que faz com que o óleo se torne mais susceptível à oxidação lipídica. As variações encontradas entre o mesmo tipo de óleo e nas diferentes marcas podem estar relacionadas à composição dos ácidos graxos de cada óleo, pois, se os parâmetros de extração e armazenamento dos óleos brutos não forem devidamente respeitados, o teor de ácidos graxos poli-insaturados presentes no óleo estará diretamente relacionado ao valor de dienos conjugados (SHAHIDI, 2005).

Analisando os óleos brutos, observa-se que independentemente do tipo de óleo, houve variação entre as marcas para os valores de extinção específica  $K_{270 \text{ nm}}$ , conforme Tabela 6. Em geral, baixos valores de trienos conjugados estão relacionados com matéria-prima de boa qualidade.

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

Tabela 6 - Extinção específica medida ( $K_{270\text{ nm}}$ ) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$0,3 \pm 0,0^{cA}$	$0,4 \pm 0,0^{bB}$	$1,1 \pm 0,0^{aB}$	$0,4 \pm 0,0^{bD}$
M2	$0,3 \pm 0,0^{dA}$	$0,4 \pm 0,0^{cB}$	$1,3 \pm 0,0^{aA}$	$0,7 \pm 0,0^{bA}$
M3	$0,3 \pm 0,0^{cA}$	$0,4 \pm 0,0^{bB}$	$0,6 \pm 0,0^{aD}$	$0,4 \pm 0,0^{bE}$
M4	$0,3 \pm 0,0^{dA}$	$0,4 \pm 0,0^{cB}$	$1,1 \pm 0,0^{aB}$	$0,6 \pm 0,0^{bB}$
M5	$0,3 \pm 0,0^{dA}$	$0,6 \pm 0,0^{bA}$	$0,7 \pm 0,0^{aC}$	$0,5 \pm 0,0^{cC}$
Média	0,3	0,4	1,0	0,5

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A extinção específica em 270 nm reflete a formação dos trienos conjugados e de compostos secundários durante o processo de oxidação, que é proporcional à absorção de oxigênio no óleo. Dos resultados entre as marcas, a M3 apresentou menores valores de trienos conjugados, indicando que o processo oxidativo foi menor para esta marca. Em relação ao tipo de óleo, o de soja apresentou, em média, 0,3 desse composto, enquanto o óleo de milho teve, em média, 1,0.

Houve diferença significativa entre as marcas analisadas para a matéria insaponificável (Tabela 7), e a marca M4 foi a que apresentou os menores percentuais de matéria insaponificável para os óleos de soja, canola e girassol. Entre os tipos de óleos, o de soja apresentou os menores teores (0,6-1,3%), enquanto o de milho apresentou os maiores (2,1-2,8%).

Tabela 7 - Matéria insaponificável (%) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$1,3 \pm 0,0^{dA}$	$1,7 \pm 0,0^{bB}$	$2,2 \pm 0,0^{aC}$	$1,5 \pm 0,1^{cA}$
M2	$1,1 \pm 0,0^{cBC}$	$1,7 \pm 0,0^{bB}$	$2,8 \pm 0,1^{aA}$	$1,1 \pm 0,0^{cC}$
M3	$1,2 \pm 0,1^{dB}$	$1,8 \pm 0,0^{bA}$	$2,1 \pm 0,1^{aD}$	$1,5 \pm 0,1^{cA}$
M4	$0,6 \pm 0,0^{bD}$	$0,6 \pm 0,0^{bC}$	$2,4 \pm 0,0^{aB}$	$0,7 \pm 0,0^{bD}$
M5	$1,1 \pm 0,0^{dBC}$	$1,8 \pm 0,1^{bA}$	$2,5 \pm 0,1^{aB}$	$1,4 \pm 0,0^{cB}$
Média	1,1	1,5	2,4	1,2

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Em geral, os óleos possuem pequenas quantidades de matéria insaponificável, que consiste de tocoferóis, fitosteróis, carotenoides, compostos fenólicos, hidrocarbonetos, bem

como pigmentos e minerais que também podem estar presentes (SHAHIDI, 2005; SINGH, 2013). Estes componentes variam nos diferentes tipos de óleos e suas proporções dependem da matéria-prima inicial.

O *Codex Alimentarius Commission* (2009) estabelece limites de matéria insaponificável de:  $\leq 1,5\%$  para óleo de soja;  $\leq 2,0\%$  para óleo de canola;  $\leq 2,8\%$  para óleo de milho;  $\leq 1,5\%$  para óleo de girassol. Excetuando o óleo de milho bruto da marca M2, todos os óleos vegetais avaliados neste estudo estão dentro dos níveis estabelecidos pela legislação. A matéria insaponificável em óleo de milho, tanto bruto como refinado, é maior que em outros óleos, pois cerca de 60% desta matéria é composta de esteróis e a maioria se encontra esterificada aos ácidos graxos (JORGE, 2009).

O índice de estabilidade oxidativa é a medida da resistência dos lipídios à oxidação, que é influenciada por fatores tais como a temperatura e concentração de componentes minoritários entre outros.

A estabilidade oxidativa dos óleos brutos variou de 4,4 a 26,9 h para óleo de soja, de 10 a 10,9 h para óleo de canola, de 2,9 a 22,8 h para óleo de milho e de 1,7 a 5,4 h para óleo de girassol (Tabela 8). Os óleos brutos, em geral, possuem elevada estabilidade, pois possuem maiores quantidades de antioxidantes naturais (TAYLOR, 2005).

Tabela 8 - Índice da estabilidade oxidativa (h) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$7,3 \pm 0,2^{cB}$	$10,6 \pm 0,1^{bAB}$	$15,7 \pm 0,2^{aC}$	$4,6 \pm 0,2^{dA}$
M2	$26,9 \pm 0,9^{aA}$	$10,9 \pm 0,1^{bA}$	$2,9 \pm 0,1^{dE}$	$5,4 \pm 0,1^{cA}$
M3	$6,9 \pm 0,2^{cB}$	$10,0 \pm 0,0^{bB}$	$22,8 \pm 0,2^{aA}$	$4,7 \pm 0,2^{dA}$
M4	$26,8 \pm 1,0^{aA}$	$10,2 \pm 0,1^{cB}$	$12,9 \pm 0,2^{bD}$	$5,2 \pm 0,1^{dA}$
M5	$4,4 \pm 0,1^{cC}$	$10,7 \pm 0,3^{bAB}$	$17,6 \pm 0,6^{aB}$	$1,7 \pm 0,0^{dB}$
Média	14,5	10,5	14,4	4,3

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Entretanto, para o óleo de soja marca M5, observa-se baixa estabilidade oxidativa, assim como para os óleos de milho marca M2 e óleo de girassol marca M5. Tal fato pode estar associado à degradação oxidativa, pois, estes óleos apresentaram altos valores tototx. Baixos valores de estabilidade oxidativa podem ainda estar relacionados à presença de

metais nos óleos, principalmente íons de cobre e ferro, e à presença de fósforo, que são conhecidos por serem pró-oxidantes eficazes na oxidação lipídica e agirem acelerando a deterioração do óleo (BREVEDAN; CARELLI; CRAPISTE, 2000).

Pode-se inferir que as menores estabilidades oxidativas para o óleo de girassol quando comparadas com as estabilidades dos demais óleos estudados, ocorrem devido à baixa ou inexistência de teores de  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferóis (TASAN; DEMIRCI, 2005). Além disso, a presença do ácido graxo linoleico, que é altamente susceptível à oxidação, provoca aumento da velocidade da reação de oxidação diminuindo a estabilidade oxidativa desse óleo.

Nos óleos brutos estudados, destacam-se com alta estabilidade oxidativa o de soja, marcas M2 e M4, seguido do óleo de milho, marca M3, cuja elevada estabilidade pode estar relacionada aos compostos fenólicos presentes nestas amostras. Observa-se que o óleo de milho, em geral, apresentou estabilidade superior a 12 h, exceto para a marca M2. Este fato pode estar relacionado ao maior teor de matéria insaponificável neste óleo, em relação aos demais óleos.

A estabilidade oxidativa do óleo de milho bruto foi superior à encontrada por Dolde e Wang (2011) que obtiveram 11,57 h, exceto para a marca M2, nas mesmas condições de análises deste estudo. Para o óleo de girassol bruto, a estabilidade oxidativa média foi inferior ao resultado encontrado por Lamas, Crapiste e Constenla (2014) que obtiveram 17,25 h.

Além da composição em ácidos graxos, outros fatores como a posição destes na molécula de triacilglicerol; a presença e composição de tocoferóis, carotenoides, esteróis; o tipo de matéria-prima; a concentração de compostos secundários com características antioxidantes ou pró-oxidantes e as condições de processamento e de armazenamento podem influenciar sobre a estabilidade oxidativa dos óleos (MERRILL et al., 2008).

## CONCLUSÕES

Independentemente das marcas estudadas, considerando as médias gerais para os diferentes óleos brutos, pode-se apontar que o óleo de soja apresentou melhor qualidade do ponto de vista dos ácidos graxos livres, índice de *p*-anisidina e  $K_{270 \text{ nm}}$ .

Os óleos de soja e milho exibiram maiores índices de estabilidade oxidativa (14 h), enquanto o óleo de milho obteve maior quantidade de matéria insaponificável que os demais, ambos os parâmetros são desejáveis em óleos vegetais.

De acordo com os resultados obtidos das análises físico-químicas, os óleos brutos podem ser considerados, em geral, de boa qualidade.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de Produtividade em Pesquisa.

## REFERÊNCIAS

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.

BACHARI-SALEH, Z.; EZZATPANAH, H.; AMINAFSHAR, M.; SAFAFAR, H. J. The effect of refining process on the conjugated dienes in soybean oil. **Journal of Agricultural Science and Technology**, Teherán, v. 15, n. 6, p. 1185-1193, 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Instrução Normativa nº 87, de 15 de março de 2021**. Estabelece a lista de espécies vegetais autorizadas, as designações, a composição de ácidos graxos e os valores máximos de acidez e de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais, Brasília, DF, ANVISA, 2021.

BREVEDAN, M. I. V.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, G. H. Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 51, p. 417-423, 2000.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista da Nutrição**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

CHEW, S. C.; ALI, M.A. Recent advances in ultrasound technology applications of vegetable oil refining. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 116, p. 468-479, 2021.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex standart for named vegetable oils: codex stan 210-1999**. *Codex Alimentarius*, v. 10, 2009.

DOLDE, D.; WANG, T. Oxidation of crude corn with and without elevated tocotrienols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 9, p.1367-1372, 2011.

FARHOOSH, R.; TAVASSOLI-KAFRANI, M. H. Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying. **Food Chemistry**, London, v. 122, n. 1, p. 381-385, 2010.

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

GUIOTTO, E.; IXTAINA, V.Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M.C. Effect of storage conditions and antioxidants on the oxidative stability of sunflower–chia oil blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 91, n. 5, p. 767-776, 2014.

HUI, Y. H. **Bailey's industrial oil and fat products: processing technology**. New York: Wiley Interscience Publication, 5. Ed., 1996, vol. 4. 600 p.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009. 165 p.

KIM, J.; KIM, M.; LEE, J. Effects of deuterium oxide on the oxidative stability and change of headspace volatiles of corn oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 91, n. 4, p. 623-628, 2014.

LAMAS, D. L.; CRAPISTE, G. H.; CONSTENLA, D. T. Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 58, p. 71-76, 2014.

MERRILL, L.; PIKE, O. A.; OGDEN, L. V.; DUNN, M. L. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 8, p. 771-776, 2008.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M.; McDONALD, B. E. Canola oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed. Wiley: Hoboken, 2005. v. 2. Cap. 2, p. 61-122.

SHAHIDI, F. Quality Assurance of fats and oils. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil Fat Products**. 6 ed., v. 1, Newfoundland: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 14, p.565-576.

SINGH, A. Sitosterol as an antioxidant infrying oils. **Food Chemistry**, London, v. 137, n. 1-4, p. 62-67, 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**. Rio de Janeiro, v. 1. Editora: GEN/LTC, 2009.

SULIMAN, T. E. M. A; JIANG, J.; LIU, Y. Chemical refining of sunflower oil: effect on oil stability, total tocopherol, free fatty acids and colour. **International Journal of Engineering Science and Technology**, Indore, v. 5, n. 2, p. 449-454, 2013.

TASAN, M.; DEMIRCI, M. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. **European Food Research Technology**, New York, v. 220, n. 3-4, p. 251-254, 2005.

TAYLOR, D. R. Bleaching. In: "**Bailey's Industrial Oil and Fat Products**", (Ed.)" Shahidi, F. John Wiley and Sons Publication, Hoboken, NJ, 2005. v. 2, pp. 285-339.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: 2 fev 2022.

WANASUNDARA, U. N.; SHAHIDI, F. Canola extract as an alternative natural antioxidant for canola oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 71, p. 817-822, 1994.

# PROPRIEDADES QUÍMICAS E BIOATIVAS DOS ÓLEOS DE ABACATE (*Persea americana* Mill), VARIEDADES MARGARIDA E HASS

## Capítulo 4

Tamara de Souza Jorge<sup>1</sup>; Javier Telis Romero<sup>2</sup>;  
Neuza Jorge<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

O presente trabalho teve como principais objetivos avaliar as propriedades físico-químicas, bioativas e atividade antioxidante dos óleos de abacate (*Persea americana* Mill) das variedades, Margarida e *Hass*, extraídos por centrifugação e pelo método Bligh & Dyer. Os óleos foram caracterizados físico-quimicamente e analisados quanto à composição em ácidos graxos, triacilgliceróis, fitosteróis, tocoferóis e atividade antioxidante. Os óleos apresentaram índices de acidez e peróxidos inferiores aos estabelecidos pela legislação. O índice de estabilidade oxidativa e o teor de clorofila apresentaram maiores valores para o comercial, seguidos pelas variedades *Hass* e Margarida. Dentre os ácidos graxos, o oleico foi predominante em todos os óleos. Os principais triacilgliceróis encontrados confirmaram a quantidade significativa de ácido oleico presente nos óleos. Dentre os fitosteróis e tocoferóis, os constituintes principais encontrados nos óleos foram o  $\beta$ -sitosterol e o  $\alpha$ -tocoferol, respectivamente, com destaque para Margarida. Os óleos apresentaram comportamento similar entre os sistemas DPPH•, FRAP e ABTS•+, sendo o óleo de Margarida o de maior atividade antioxidante.

Palavras-chave: ácido oleico; atividade antioxidante; compostos bioativos; fitosteróis



## INTRODUÇÃO

A alimentação e nutrição constituem requisitos básicos para a promoção e a proteção da saúde. Nos últimos anos, a tendência mundial com relação à alimentação indica um interesse acentuado dos consumidores por alimentos, que, além do valor nutritivo proporcionem benefícios às funções fisiológicas do organismo humano.

Características da dieta são indicadores do estado de saúde do indivíduo, em particular no que se refere às doenças crônicas. Uma das primeiras relações a ser comprovada foram entre o consumo de gorduras saturadas, níveis plasmáticos elevados de colesterol e o risco de doença coronariana. O efeito da gordura dietética e o risco de doenças crônico-degenerativas sugerem que a concentração dos diferentes ácidos graxos presentes na dieta pode ser mais importante para o risco cardiovascular do que propriamente o total de lipídios da dieta.

Há uma relativa redução (geralmente < 30%) no risco de mortalidade por doenças cardiovasculares em associação com hábitos alimentares saudáveis, ou seja, dietas com frutas e verduras, grãos e carnes magras e dentre os possíveis componentes destacam-se as proteínas vegetais, as fibras e alguns compostos fitoquímicos como os esteróis/estanois, ácido fítico, taninos, inibidores de enzimas, saponinas, entre outros (BABBAR et al., 2011).

A identificação de componentes dietéticos que auxiliam no controle e prevenção das doenças crônicas não transmissíveis tem sido cada vez mais pesquisada, com ênfase nas potencialidades funcionais dos alimentos (MOO-HUCHIN et al., 2014). Dentre eles, os fitosteróis, presentes na porção insaponificável de óleos vegetais, têm sido apontados como fator protetor contra as doenças cardiovasculares. A ação de ácido graxo monoinsaturado, representado principalmente pelo ácido oleico, também tem sido estudada, demonstrando efeitos significativos na prevenção e tratamento de doenças crônicas (RICHARD et al., 2008).

O abacate pode ter seu óleo extraído da polpa e se destaca pela excelente qualidade nutricional (BHUYAN et al., 2019). De acordo com alguns estudos, o óleo de abacate é rico em  $\beta$ -sitosterol e ácido oleico, uma gordura insaturada utilizada como coadjuvante no tratamento de hiperlipidemias (COWAN; WOLSTENHOLME, 2016; LÓPEZ-COBO et al., 2016). Devido ao seu elevado teor lipídico, o óleo de abacate é de interesse para fins

comestíveis *in natura*, como ocorre em alguns países, onde são utilizados em culinária. Além disso, pode ser utilizado na indústria farmacêutica e cosmética, principalmente pela presença de vitamina E, em torno de 3% (DÁVILA et al., 2017).

Tendo como norte a possibilidade de prevenir doenças por meio da ingestão de alimentos funcionais enriquecidos com compostos bioativos e mostrar o potencial de comercialização do óleo de abacate no Brasil, faz-se necessário investigar sobre a caracterização dos óleos extraídos por centrifugação da polpa de abacate, como também avaliar seus compostos bioativos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

#### Abacates

Duas variedades de abacate foram selecionadas para o trabalho, Margarida, pela disponibilidade no mercado brasileiro, e *Hass*, por apresentar maior teor de matéria graxa. Os abacates, colhidos ainda firmes na Fazenda Grupo Tsuge de São Gotardo, MG (19°24'43" S e 46°09'33" W), foram acondicionados em caixas de plástico e armazenados à temperatura ambiente. Após atingirem seu ponto de maturação (MONTENEGRO, 1961), os frutos foram transportados até a Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais - EPAMIG de Maria da Fé, MG, para a extração do óleo.

#### Óleos - extração por centrifugação

Para realizar o processo de extração, 100 kg de cada variedade de abacate, Margarida e *Hass*, foram higienizados, cuja polpa foi removida manualmente, homogeneizada em liquidificador e a pasta obtida foi passada em uma peneira e transferida para uma termobatedeira, projetada e fabricada para o trabalho. A pasta foi mantida neste equipamento sob agitação e aquecimento durante 40 minutos. A temperatura atingida foi de 40°C, monitorada por termômetro infravermelho. Por último, a pasta foi introduzida em uma centrífuga horizontal, (Toscana Enologica Mori - TEM, OLIOMIO 100, Itália, capacidade de 100 kg/hora e rotação do decantes de 4.200 rpm) para a obtenção do óleo (OLIVEIRA et

al., 2010). Para o abacate da variedade *Hass*, foi obtido um óleo de cor esverdeada e para a variedade Margarida, óleo amarelado.

Os óleos extraídos das duas variedades foram filtrados com uso de peneira e acondicionados em frascos de vidro âmbar. Em seguida, foram transportados para o Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, onde foram centrifugados, colocados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso, vedados com tampas de rosca e devidamente rotulados. Os óleos foram mantidos em freezer (-18°C) até o momento das análises.

## Óleos - extração por Bligh & Dyer

A fim de comparação de métodos de extração, os óleos das variedades, Margarida e *Hass*, também foram extraídos por Bligh e Dyer (1959).

## Óleo de abacate comercial

Para realização do experimento foi utilizado o óleo de abacate extra virgem comercial da marca Grove, processado na Nova Zelândia, obtido por prensagem a frio.

## Métodos

### Propriedades físico-químicas e bioativas

As medidas de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos conjugados,  $\rho$ -anisidina, índices de iodo, refração, saponificação e matéria insaponificável foram determinados segundo métodos da AOCS (2009). O valor total de oxidação (Totox) foi calculado utilizando a equação:  $Totox = 2$  (índice de peróxidos) + (valor de  $\rho$ -anisidina). Compostos polares totais foram determinados por meio do analisador de qualidade de óleo Testo 265 (Lenzkirch Black Forest, Germany). Após a calibração, o Testo 265 foi imerso nas amostras de óleos e a leitura do teor de compostos polares totais, em porcentagem, foi realizada no *display* do instrumento.

Índice de estabilidade oxidativa, conforme método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009) utilizando o Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland). Amostras de óleo (3 g) foram transferidas para os tubos de reação e submetidas à oxidação a temperatura de 100°C com fluxo de ar de 20 L/h. A curva de condutividade elétrica *versus*

tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação de oxidação e o período de indução foi expresso em horas.

O teor de clorofila foi determinado utilizando espectrofotômetro (modelo Uv-Vis mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão), nos comprimentos de ondas de 630, 670 e 710 nm, conforme método Ch 4-91 (AOCS, 2009), cujo resultado foi expresso em mg/kg.

A composição de ácidos graxos foi avaliada por cromatografia gasosa a partir das amostras transesterificadas segundo método Ce 2-66 da AOCS (2009). Foi utilizado cromatógrafo a gás (modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, CA, Estados Unidos), equipado com detector de ionização de chama. Os ácidos graxos metilados foram separados em coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, Microsorb, Varian Inc., Walnut Creek, CA, Estados Unidos) de 60 m de largura, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,20  $\mu\text{m}$ . O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos de ácidos graxos com os compostos separados das amostras e por co-cromatografia. A quantificação foi feita por normalização de área (%).

Os teores de triacilgliceróis, foram calculados por meio do software desenvolvido pelo Laboratório de Métodos de Extração e Separação – LAMES da Universidade Federal de Goiás, desenvolvido por Antoniosi Filho et al. (1995). O software se baseia no modelo de distribuição 1,2,3-randômico que tenta estimar a porcentagem molar dos triacilgliceróis de uma amostra através da concentração dos ácidos graxos presentes.

Os teores de fitosteróis foram determinados por cromatografia a gás com saponificação previa da amostra, segundo Duchateau et al., 2002. Foi utilizado cromatógrafo a gás (modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5 Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) de 30 m de comprimento, 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme e 0,25  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno. O gás de arraste foi hidrogênio. Os compostos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção dos padrões puros e por co-cromatografia. A quantificação foi feita por padronização interna, utilizando o  $\beta$ -colestanol como padrão interno. Os teores de fitosteróis individuais foram expressos em mg/100 g.

Os teores de tocoferóis foram obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência segundo método Ce 8-89 descrito na AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo líquido

(modelo 210-263, Varian Inc., Walnut Creek, CA, Estados Unidos), equipado com detector de fluorescência. Foi utilizado coluna de sílica (Microsorb 100 Si, Varian Inc., Walnut Creek, CA, Estados Unidos) de 250 x 4,6 mm com poro de 5 micrômetros. A fase móvel foi composta de mistura de 99,5% de n-hexano e 0,5% de isopropanol, com fluxo de 1,2 mL/min. O comprimento de onda de excitação foi 290 nm e de emissão 330 nm. Os isômeros de tocoferóis foram identificados pela comparação dos tempos de retenção dos padrões puros e por co-cromatografia. A quantificação foi realizada por calibração externa. Os teores de tocoferóis individuais foram expressos em mg/kg.

## Atividade antioxidante

A atividade antioxidante obtida pelo método do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazila - DPPH<sup>•</sup> foi determinada segundo Kalantzakis et al. (2006). A absorvância foi lida em 515 nm e os resultados foram expressos em porcentagem.

A obtenção da atividade antioxidante pelo método de Redução do Ferro - FRAP foi realizada conforme metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008). A absorvância foi lida em 593 nm e os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g.

A capacidade antioxidante pelo método da captura do radical livre - ABTS<sup>•+</sup> foi realizada de acordo com metodologia descrita por Re et al. (1999). A leitura das amostras foi realizada a 734 nm e os resultados foram expressos em  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g.

## Análise estatística

O ensaio experimental foi realizado no delineamento inteiramente casualizado, cujos resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey a 5% de probabilidade, por meio do programa Statistica, versão 7.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características físico-químicas e bioativas

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização físico-química dos óleos de abacate obtidos da extração por centrifugação das variedades, Margarida e *Hass*, e do óleo de abacate comercial. Dentre os óleos estudados, o da variedade Margarida apresentou valor

superior de ácidos graxos livres (1,8%). O óleo da variedade *Hass* e o comercial apresentaram 0,8 e 0,4%, respectivamente. Em estudo realizado por Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 0,9% de ácidos graxos livres.

É comumente utilizada uma simples relação entre os parâmetros ácidos graxos livres e índice de acidez. O índice de acidez é calculado multiplicando-se a quantidade de ácidos graxos livres (% oleico) por 1,99 e expresso em mg KOH/g. O *Codex Alimentarium Commission* (2009) determina como parâmetro de qualidade para óleos brutos prensados a frio acidez máxima de 4,0 mg KOH/g. Nos óleos analisados, nenhum apresentou índice de acidez superior a este valor, indicando a boa qualidade dos mesmos.

Tabela 1 - Caracterização físico-química dos óleos de abacate, extraídos por centrifugação e comercial.

Determinações	Margarida	Hass	Comercial
Ácidos graxos livres (%)	1,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>c</sup>
Peróxidos (meq/kg)	5,0 ± 0,4 <sup>ab</sup>	5,5 ± 0,3 <sup>a</sup>	4,8 ± 0,3 <sup>b</sup>
Dienos conjugados (%)	0,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>a</sup>
$\rho$ -anisidina	0,04 ± 0,00 <sup>c</sup>	0,95 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,82 ± 0,00 <sup>b</sup>
Totox	10,0 ± 0,4 <sup>c</sup>	12,0 ± 0,3 <sup>a</sup>	10,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
Compostos polares totais (%)	7,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	8,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	5,7 ± 0,3 <sup>c</sup>
Estabilidade oxidativa (h)	3,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	5,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	6,3 ± 0,2 <sup>a</sup>
Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	80,8 ± 0,0 <sup>c</sup>	82,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	84,7 ± 0,0 <sup>a</sup>
Refração (40°C)	1,4607 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,4615 ± 0,00 <sup>ab</sup>	1,4632 ± 0,00 <sup>a</sup>
Saponificação (mg KOH/g)	194,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	195,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	193,1 ± 0,0 <sup>c</sup>
Matéria insaponificável (%)	1,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,0 ± 0,1 <sup>a</sup>
Clorofila (mg/kg)	3,3 ± 0,0 <sup>c</sup>	10,1 ± 0,0 <sup>b</sup>	19,0 ± 0,0 <sup>a</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

O *Codex Alimentarium Commission* (2009) estipula para óleos refinados e brutos valores máximos de índice de peróxidos de 10 e 15 meq/kg, respectivamente. Os óleos analisados apresentaram índices de peróxidos abaixo de 15 meq/kg. O menor índice de peróxidos foi obtido para o óleo comercial (4,8 meq/kg) e o maior para o óleo da variedade Hass (5,5 meq/kg). Os peróxidos são os principais produtos iniciais da autoxidação. Segundo Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 20,6 meq/kg de índice de peróxidos, valor superior aos encontrados nos óleos estudados.

A presença de dienos em óleos indica formação de compostos primários de oxidação lipídica. O óleo da variedade Margarida apresentou menor valor de dienos conjugados (0,1%), como também *p*-anisidina (0,04) e totox (10,0). Considera-se que um óleo bem conservado deve apresentar valor totox inferior a 10,0. Os outros óleos apresentaram valores totox superiores ao recomendável, 12,0 e 10,4, para *Hass* e comercial, respectivamente.

Segundo Lumley (1988), a porcentagem de compostos polares totais em óleos sem uso deve estar compreendida entre 0,4 e 6,4%. O óleo comercial apresentou 5,7% de compostos polares totais. Os óleos de abacate obtidos da extração por centrifugação apresentaram 7,5 e 8,8%, para Margarida e *Hass*, respectivamente.

Entre os óleos estudados, o que apresentou maior índice de estabilidade oxidativa foi o comercial (6,3 h), seguidos de *Hass* (5,6 h) e Margarida (3,9 h), cujos índices apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ). Gutiérrez-Rosales (1989), analisando amostras de azeite de oliva, encontrou valores entre 6,7 e 79,8 h para a estabilidade oxidativa a 100°C com fluxo de ar de 10 L/h. Merrill et al. (2008) reportaram valores de período de indução para óleos de milho, canola, soja e girassol de 9,8; 8,4; 7,6 e 5,2 h, respectivamente. Além da composição em ácido graxo, outros fatores como a posição dos ácidos graxos individuais dentro da molécula de triacilglicerol, a presença e composição de tocoferóis, carotenóides e esteróis, a variedade do grão e as condições de processamento podem apresentar influência sobre a estabilidade dos mesmos (KAJISER; DUTTA; SAVAGE; 2000).

O índice de iodo foi menor para o óleo da variedade Margarida (80,8 g I<sub>2</sub>/100 g), indicando um óleo mais saturado, e, conseqüentemente, menor capacidade em incorporar iodo ou outros halogêneos às duplas ligações da cadeia, o que acarreta em uma menor susceptibilidade à rancidez oxidativa. De acordo com Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 96,31 g I<sub>2</sub>/100 g de índice de iodo. O óleo comercial apresentou maior índice de iodo (84,7 g I<sub>2</sub>/100 g), indicando maior grau de insaturação, podendo ser correlacionado com o índice de refração, que também se apresentou superior aos demais óleos.

O resultado para o índice de saponificação foi maior para o óleo da variedade *Hass* (195,8 mg KOH/g), indicando presença de ácidos graxos de pesos moleculares mais baixos. Os óleos da variedade Margarida e comercial apresentaram valores de 194,9 e 193,1 mg KOH/g, respectivamente. Estes valores são comparáveis àqueles reportados pelo *Codex*

*Alimentarius Commission* (2009) para óleos vegetais convencionais como milho (187-195 mg KOH/g), soja (189-195 mg KOH/g) e palma (190-209 mg KOH/g). Segundo Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 184,10 mg KOH/g de índice de saponificação.

Os óleos da variedade Margarida e comercial não apresentaram diferença significativa nos valores de matéria insaponificável, 1,2 e 1,0%, respectivamente. Segundo Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 1,72% de matéria insaponificável. No *Codex Alimentarium Commission* (2009) são encontrados valores superiores de matérias insaponificáveis para óleos vegetais como milho ( $\leq 2,8\%$ ), girassol ( $\leq 1,5\%$ ) e soja ( $\leq 1,5\%$ ). Nesta fração estão presentes os esteróis ( $\beta$ -sitosterol), tocoferóis (vitamina E) e outros.

Nota-se, que os resultados de teor de clorofila para os óleos estudados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ). O teor de clorofila foi maior para o óleo comercial (19,0 mg/kg), seguido por *Hass* (10,1 mg/kg) e Margarida (3,3 mg/kg).

A Tabela 2 apresenta a composição dos principais ácidos graxos dos óleos de abacate obtidos da extração por centrifugação das variedades, Margarida e *Hass*, e do óleo de abacate comercial. Os óleos contêm como principais constituintes, os ácidos oleico, palmítico e linoleico, entretanto, a proporção destes componentes varia entre eles. Nota-se, que os dados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para os óleos estudados.

Tabela 2 - Composição dos principais ácidos graxos dos óleos de abacate, extraídos por centrifugação e comercial.

Ácidos graxos (%)	Margarida	<i>Hass</i>	Comercial
Palmítico (16:0)	23,3 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	19,4 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>	11,7 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>
Palmitoleico (16:1)	2,7 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>	11,4 $\pm$ 0,0 <sup>a</sup>	4,1 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>
Oleico (18:1)	57,3 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>	54,7 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>	73,9 $\pm$ 0,0 <sup>a</sup>
Linoleico (18:2)	14,8 $\pm$ 0,0 <sup>a</sup>	13,2 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>	9,5 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>
$\alpha$ -linolênico (18:3)	1,3 $\pm$ 0,0 <sup>a</sup>	0,8 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>	0,3 $\pm$ 0,0 <sup>c</sup>
Outros	0,7 $\pm$ 0,0 <sup>a</sup>	0,5 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>	0,4 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>
OLE/LIN*	1/0,3	1/0,2	1/0,1
SAT/INS**	1/3,2	1/4,0	1/7,2

\*Relação entre o total de ácidos oleico e linoleico.

\*\*Relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados.

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Dentre os ácidos graxos, o oleico foi predominante nos óleos, ácido graxo monoinsaturado da família  $\omega 9$ , auxilia na diminuição plasmática de LDL, sem redução de HDL, com redução do risco de doenças cardiovasculares. O óleo de abacate comercial foi o que apresentou maior concentração de ácido oleico (73,9%), seguidos das variedades Margarida (57,3%) e *Hass* (54,7%). Segundo Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) da variedade Margarida extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 55,8% de oleico. De acordo com Tango et al. (2004), o óleo da variedade *Hass* extraído utilizando-se do aparelho de *Butt* e hexano como solvente de extração, apresentou 47,7% de oleico.

O óleo da variedade Margarida obteve concentração superior de ácido palmítico (23,3%), ácido graxo saturado, que promove menor benefício para saúde, porém confere maior estabilidade diante do processo degradativo da rancidez autoxidativa. Apresentou, ainda, uma quantidade superior de ácidos graxos poli-insaturados das famílias  $\omega 6$  e  $\omega 3$ , linoleico (14,8%) e  $\alpha$ -linolênico (1,2%), respectivamente, que produzem efeitos especiais no organismo vivo. Levando em consideração a porcentagem de  $\alpha$ -linolênico em óleos comuns como girassol (0,3%), milho (2%) (CODEX, 2009), o óleo da variedade Margarida apresentou quantidade considerável de ácido  $\alpha$ -linolênico.

De acordo com Salgado et al. (2008), óleo de abacate (*Persea americana* Mill) da variedade Margarida extraído com hexano e cetona (1:1) apresentou 22,74% de ácido palmítico, 15,3% de linoleico e 1,03% de  $\alpha$ -linolênico, valores próximos aos encontrados neste estudo. Segundo Tango et al. (2004), o óleo da variedade *Hass* extraído utilizando-se do aparelho de *Butt* e hexano como solvente de extração, apresentou 24,5% de ácido palmítico e 14,2% de linoleico.

O óleo da variedade *Hass* apresentou quantidade expressiva de palmitoleico (11,3%), outro ácido graxo importante da família  $\omega 9$ , encontrado em maiores concentrações em óleos de animais marinhos. Segundo Tango et al. (2004), o óleo da variedade *Hass* extraído utilizando-se do aparelho de *Butt* e hexano como solvente de extração, apresentou 13,3% de palmitoleico. Salgado et al. (2008) encontraram 3,92% de palmitoleico no óleo de abacate (*Persea americana* Mill), variedade Margarida, extraído com hexano e cetona (1:1).

Os óleos das variedades, Margarida e *Hass*, e o comercial apresentaram relações ácido oleico/linoleico de 1/0,3, 1/0,2 e 1/0,1, respectivamente. Em estudos já realizados, os

maiores valores de ácido linoléico comparados ao oléico foram obtidos para os óleos de sementes de goiaba, melancia e maracujá que apresentaram relações ácido oléico/linoléico de 1/8,05, 1/6,69 e 1/5,29, respectivamente (MALACRIDA; JORGE, 2012; 2013; JORGE; SILVA; MALACRIDA, 2015).

A relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados encontrados neste trabalho para os óleos das variedades Margarida e *Hass*, e comercial foram 1/3,2; 1/4,0 e 1/7,2, respectivamente. Borges et al. (2007) encontraram valores para relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados de 1/2,8; 1/5,7 e 1/6,7, para óleos de amendoim, soja e milho, respectivamente.

A Figura 1 apresenta a composição em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados dos óleos de abacate obtidos da extração por centrifugação das variedades, Margarida e *Hass*, e do óleo de abacate comercial. Altas quantidades de ácidos graxos monoinsaturados foram encontradas em todos os óleos analisados com porcentagens de 60,0, 66,1 e 78,0% para Margarida, *Hass* e comercial, respectivamente. O óleo da variedade Margarida foi o que apresentou maior porcentagem de ácidos graxos saturados (24,0%) e poli-insaturados (16,1%). Segundo Beardsell et al. (2002), o perfil de ácidos graxos do óleo comestível considerado ideal deveria ter 80-90% de ácidos graxos monoinsaturados e o restante, principalmente, constituído de ácidos poli-insaturados. Estes últimos são mais susceptíveis à oxidação e isomerização quando aquecidos.

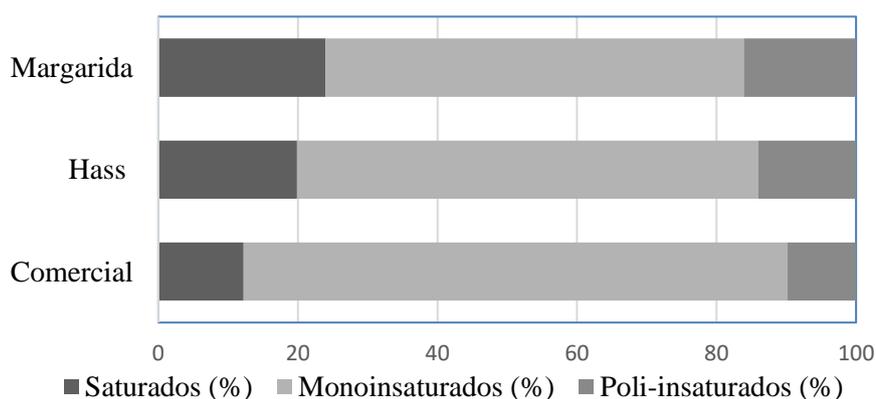


Figura 1 - Composição em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados dos óleos de abacate, extraídos por centrifugação e comercial.

A Tabela 3 apresenta a composição dos principais ácidos graxos dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, obtidos da extração pelo método de Bligh & Dyer. Nota-se que os dados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para os óleos estudados.

Tabela 3 - Composição dos principais ácidos graxos dos óleos de abacate extraídos por Bligh & Dyer.

Ácidos graxos (%)	Margarida	<i>Hass</i>
Palmítico (16:0)	24,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	17,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
Palmitoleico (16:1)	2,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	12,2 ± 0,0 <sup>a</sup>
Oleico (18:1)	57,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	57,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
Linoleico (18:2)	14,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	12,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
α-linolênico (18:3)	0,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
Outros	0,6 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A Tabela 4 apresenta a composição dos principais ácidos graxos dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, obtidos da extração por centrifugação e pelo método de Bligh & Dyer. Verifica-se que os dados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para os métodos de extração utilizados. Os óleos de ambas as variedades apresentaram diferença na porcentagem de ácido graxo α-linolênico entre os métodos empregados. A extração por centrifugação se apresentou mais eficiente que a por Bligh & Dyer para este ácido graxo. O óleo da variedade *Hass* apresentou 57,3% de ácido graxo oleico no método Bligh & Dyer, valor superior ao encontrado na extração por centrifugação e similar ao valor encontrado nos óleos da variedade Margarida.

Tabela 4 - Composição dos principais ácidos graxos dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e Bligh & Dyer.

Ácidos graxos (%)	Margarida		<i>Hass</i>	
	Centrifugação	Bligh & Dyer	Centrifugação	Bligh & Dyer
Palmítico (C16:0)	23,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	24,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	19,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	17,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
Palmitoleico (16:1)	2,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	11,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	12,2 ± 0,0 <sup>a</sup>
Oleico (18:1)	57,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	57,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	54,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	57,3 ± 0,0 <sup>a</sup>
Linoleico (18:2)	14,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	14,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	13,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	12,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
α-linolênico (18:3)	1,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
Outros	0,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas para cada variedade não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A Tabela 5 apresenta os teores de triacilgliceróis majoritários dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, obtidos da extração por centrifugação e do comercial. Observa-se que os dados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para os óleos estudados.

Tabela 5 - Teores de triacilgliceróis majoritários dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e comercial.

Triacilgliceróis (%)	Margarida	<i>Hass</i>	Comercial
OLL	3,8 <sup>a</sup>	2,9 <sup>b</sup>	2,0 <sup>c</sup>
OLnO	1,2 <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	0,5 <sup>c</sup>
OLO	14,6 <sup>b</sup>	11,9 <sup>c</sup>	15,7 <sup>a</sup>
OOO	18,8 <sup>b</sup>	16,4 <sup>c</sup>	40,4 <sup>a</sup>
OLPo	1,3 <sup>c</sup>	4,9 <sup>a</sup>	1,7 <sup>b</sup>
PLL	1,5 <sup>a</sup>	1,0 <sup>b</sup>	0,3 <sup>c</sup>
PLO	11,9 <sup>a</sup>	8,4 <sup>b</sup>	5,0 <sup>c</sup>
OPoO	2,6 <sup>c</sup>	10,2 <sup>a</sup>	6,7 <sup>b</sup>
POO	22,9 <sup>a</sup>	17,4 <sup>c</sup>	19,2 <sup>b</sup>
PLP	2,4 <sup>a</sup>	1,5 <sup>b</sup>	0,4 <sup>c</sup>
PPoO	2,1 <sup>a</sup>	7,2 <sup>b</sup>	2,1 <sup>a</sup>
POP	9,3 <sup>a</sup>	6,2 <sup>b</sup>	3,0 <sup>c</sup>
PPP	1,3 <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	0,2 <sup>c</sup>
PPoP	0,4 <sup>b</sup>	1,3 <sup>a</sup>	0,2 <sup>c</sup>
OPoPo	0,1 <sup>c</sup>	2,1 <sup>a</sup>	0,3 <sup>b</sup>
PLPo	0,6 <sup>b</sup>	1,8 <sup>a</sup>	0,3 <sup>c</sup>

O: oleico, L: linoleico, Ln:  $\alpha$ -linolênico, Po: palmitoleico, P: palmítico.

Médias seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Para o óleo da variedade Margarida, os triacilgliceróis obtidos em maiores quantidades foram: POO (22,9%), OOO (18,8%), OLO (14,6%), PLO (11,9%) e POP (9,3%). Para o óleo da variedade *Hass*, os triacilgliceróis obtidos em maiores quantidades foram: POO (17,4%), OOO (16,4%), OLO (11,9%), OPoO (10,2%) e PPoO (7,2%). Para o óleo de abacate comercial, o triacilglicerol que mais se destacou foi OOO (40,4%), seguidos por POO (19,2%) e OLO (15,7%), o que é confirmado pela quantidade significativa de ácido oleico encontrado para este óleo (73,9%).

A Tabela 6 apresenta os teores de triacilgliceróis majoritários dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, obtidos da extração pelo método de Bligh & Dyer. Nota-se que os dados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para os óleos estudados.

Para o óleo da variedade Margarida, os triacilgliceróis obtidos em maiores quantidades foram: POO (24,1%), OOO (19,3%), OLO (13,9%), PLO (11,6%) e POP

(10,1%). Para o óleo da variedade *Hass*, os triacilgliceróis obtidos em maiores quantidades foram: POO (16,9%), OOO (18,8%), OLO (12,2%), OPoO (12,0%) e PPOO (7,2%).

Tabela 6 - Teores de triacilgliceróis majoritários dos óleos de abacate extraídos por Bligh & Dyer.

Triacilgliceróis (%)	Margarida	Hass
OLL	3,4 <sup>a</sup>	2,6 <sup>b</sup>
OLnO	0,7 <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>
OLO	13,9 <sup>a</sup>	12,2 <sup>b</sup>
OOO	19,3 <sup>a</sup>	18,8 <sup>b</sup>
OLPo	1,4 <sup>b</sup>	5,2 <sup>a</sup>
PLL	1,4 <sup>a</sup>	0,8 <sup>b</sup>
PLO	11,6 <sup>a</sup>	7,3 <sup>b</sup>
OPoO	2,8 <sup>b</sup>	12,1 <sup>a</sup>
POO	24,2 <sup>a</sup>	16,9 <sup>b</sup>
PLP	2,3 <sup>a</sup>	1,1 <sup>b</sup>
PPOO	2,3 <sup>b</sup>	7,2 <sup>a</sup>
POP	10,1 <sup>a</sup>	5,1 <sup>b</sup>
PPP	1,4 <sup>a</sup>	0,5 <sup>b</sup>
PPoP	0,5 <sup>b</sup>	1,1 <sup>b</sup>
OPoPo	0,1 <sup>b</sup>	2,6 <sup>a</sup>
PLPo	0,6 <sup>b</sup>	1,6 <sup>a</sup>

O: oleico, L: linoleico, Ln:  $\alpha$ -linolênico, Po: palmitoleico, P: palmítico.

Médias seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Óleos e gorduras são considerados substâncias complexas, devido ao grande número de diferentes triacilgliceróis que os formam. Portanto, a identificação de triacilglicerol é um processo difícil, em que o número de possíveis formas estruturais é elevado, em comparação com o número de ácidos graxos presentes.

A Tabela 7 apresenta os teores de triacilgliceróis majoritários dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, obtidos da extração por centrifugação e pelo método de Bligh & Dyer. Verifica-se que os dados diferiram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) para os métodos utilizados, porém os valores apresentados são coerentes.

Para a determinação desta composição, os principais triacilgliceróis representam os componentes de concentrações mais elevadas do isômero, em que o número de átomos de carbono para os óleos estudados foi de 50 a 54. O óleo da variedade Margarida extraído por centrifugação apresentou maior quantidade de carbono 52 (42,5%) e 54 (40,3%), e ainda 50 (15,0%), valores próximos aos encontrados para o óleo da mesma variedade extraído por

Bligh & Dyer. *Hass* apresentou uma quantidade superior de carbono 52 (44,1%) e C50 (19,7%), em contrapartida valor inferior de 54 (33,1%), valores próximos ao encontrado para o óleo da mesma variedade extraído por Bligh & Dyer. O óleo comercial apresentou maior quantidade de carbono 54 (59,5%), seguidos pelo carbono 52 (33,5%) e 50 (6,3%).

Tabela 7 - Teores de triacilgliceróis majoritários dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e Bligh & Dyer.

Triacilgliceróis (%)	Margarida		Hass	
	Centrifugação	Bligh & Dyer	Centrifugação	Bligh & Dyer
OLL	3,8 <sup>a</sup>	3,4 <sup>b</sup>	2,9 <sup>a</sup>	2,6 <sup>b</sup>
OLnO	1,2 <sup>a</sup>	0,7 <sup>b</sup>	0,7 <sup>a</sup>	0,4 <sup>b</sup>
OLO	14,6 <sup>a</sup>	13,9 <sup>b</sup>	11,9 <sup>b</sup>	12,2 <sup>a</sup>
OOO	18,8 <sup>b</sup>	19,3 <sup>a</sup>	16,4 <sup>b</sup>	18,8 <sup>a</sup>
OLPo	1,3 <sup>a</sup>	1,4 <sup>a</sup>	4,9 <sup>b</sup>	5,2 <sup>a</sup>
PLL	1,5 <sup>a</sup>	1,4 <sup>b</sup>	1,0 <sup>a</sup>	0,8 <sup>b</sup>
PLO	11,9 <sup>a</sup>	11,6 <sup>b</sup>	8,4 <sup>a</sup>	7,3 <sup>b</sup>
OPoO	2,6 <sup>b</sup>	2,8 <sup>a</sup>	10,2 <sup>b</sup>	12,1 <sup>a</sup>
POO	22,9 <sup>b</sup>	24,2 <sup>a</sup>	17,4 <sup>a</sup>	16,9 <sup>b</sup>
PLP	2,4 <sup>a</sup>	2,3 <sup>b</sup>	1,5 <sup>a</sup>	1,1 <sup>b</sup>
PPoO	2,1 <sup>b</sup>	2,3 <sup>a</sup>	7,2 <sup>a</sup>	7,2 <sup>a</sup>
POP	9,3 <sup>b</sup>	10,1 <sup>a</sup>	6,2 <sup>a</sup>	5,1 <sup>b</sup>
PPP	1,3 <sup>b</sup>	1,4 <sup>a</sup>	0,7 <sup>a</sup>	0,5 <sup>b</sup>
PPoP	0,4 <sup>b</sup>	0,5 <sup>a</sup>	1,3 <sup>a</sup>	1,1 <sup>b</sup>
OPoPo	0,1 <sup>b</sup>	0,1 <sup>a</sup>	2,1 <sup>b</sup>	2,6 <sup>a</sup>
PLPo	0,6 <sup>a</sup>	0,6 <sup>a</sup>	1,8 <sup>a</sup>	1,6 <sup>b</sup>

O: oleico, L: linoleico, Ln:  $\alpha$ -linolênico, Po: palmitoleico, P: palmítico.

Médias seguidas pelas mesmas letras nas linhas para cada variedade não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A composição de fitosteróis dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, extraídos por centrifugação e do óleo de abacate comercial está apresentada na Tabela 8. O constituinte principal encontrado foi o  $\beta$ -sitosterol para os três óleos, destacando-se no óleo da variedade Margarida (82,3 mg/100 g). Também foram identificados teores significativos de  $\Delta^7$ -avenasterol no três óleos, 13,6; 13,8 e 10,1 mg/100 g para Margarida, *Hass* e comercial, respectivamente. Villa-Rodriguez et al. (2020) relataram que  $\beta$ -sitosterol (89%) foi o principal fitosterol encontrado em óleo de abacate *Hass*, com 35,6 mg/100 g, seguidos de campesterol (10%) e estigmasterol (1%).

Tabela 8 - Composição de fitosteróis dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e comercial.

<b>Fitosteróis (mg/100 g)</b>	<b>Margarida</b>	<b>Hass</b>	<b>Comercial</b>
Campesterol	1,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>c</sup>
β-sitosterol	82,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	77,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	62,4 ± 0,1 <sup>c</sup>
Estigmastanol	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>a</sup>
Δ <sup>5</sup> -avenasterol	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>a</sup>
Δ <sup>7</sup> -avenasterol	13,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	13,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	10,1 ± 0,0 <sup>b</sup>
<b>Totais</b>	<b>100,0 ± 0,2<sup>a</sup></b>	<b>94,3 ± 0,4<sup>b</sup></b>	<b>75,6 ± 0,1<sup>c</sup></b>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Observa-se que o resultado de fitosteróis totais diferiu significativamente pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) para os óleos estudados. O óleo da variedade Margarida apresentou quantidade total de fitosteróis superior aos demais (100,0 mg/100 g).

A composição de fitosteróis dos óleos de abacate extraídos pelo método de Bligh & Dyer das variedades, Margarida e *Hass*, está apresentada na Tabela 9. Observa-se que o resultado para todos fitosteróis diferiu significativamente pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) para os óleos estudados e foi superior para o óleo da variedade Margarida.

Tabela 9 - Composição de fitosteróis dos óleos de abacate extraídos por Bligh & Dyer.

<b>Fitosteróis (mg/100 g)</b>	<b>Margarida</b>	<b>Hass</b>
Campesterol	0,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>
β-sitosterol	52,6 ± 0,3 <sup>a</sup>	27,0 ± 0,1 <sup>b</sup>
Estigmastanol	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
Δ <sup>5</sup> -avenasterol	0,6 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
Δ <sup>7</sup> -avenasterol	3,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,1 <sup>b</sup>
<b>Totais</b>	<b>58,4 ± 0,3<sup>a</sup></b>	<b>30,2 ± 0,1<sup>b</sup></b>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A composição de fitosteróis dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, extraídos por centrifugação e pelo método de Bligh & Dyer está apresentada na Tabela 10. Observa-se que os resultados para todos os fitosteróis diferiram significativamente pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ) entre os métodos utilizados.

Tabela 10 - Composição de fitosteróis dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e Bligh & Dyer.

Fitosteróis (mg/100 g)	Margarida		Hass	
	Centrifugação	Bligh & Dyer	Centrifugação	Bligh & Dyer
Campesterol	1,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>
β-sitosterol	82,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	52,6 ± 0,3 <sup>b</sup>	77,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	27,0 ± 0,1 <sup>b</sup>
Estigmastanol	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
Δ <sup>5</sup> -avenasterol	1,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
Δ <sup>7</sup> -avenasterol	13,6 ± 0,2 <sup>a</sup>	3,9 ± 0,1 <sup>b</sup>	13,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,1 <sup>b</sup>
Totais	100,0 ± 0,2 <sup>a</sup>	58,4 ± 0,3 <sup>b</sup>	94,3 ± 0,4 <sup>a</sup>	30,2 ± 0,1 <sup>b</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas para cada variedade não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os valores de fitosteróis encontrados nos óleos de abacate extraídos por centrifugação foram superiores aos encontrados nos óleos extraídos por Bligh & Dyer. Pode-se considerar que o método de extração por centrifugação foi melhor na extração e preservação dos fitosteróis.

A Tabela 11 apresenta a composição de tocoferóis dos óleos de abacate extraídos por centrifugação das variedades, *Hass* e *Margarida*, e do óleo comercial. Observa-se, que os valores de α-tocoferol dos óleos estudados, diferiram significativamente pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ), porém não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) no valor total de tocoferóis entre os óleos, comercial e da variedade *Hass*.

Tabela 11 - Composição de tocoferóis dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e comercial.

Tocoferóis (mg/kg)	Margarida	Hass	Comercial
α-tocoferol	36,7 ± 0,3 <sup>a</sup>	30,5 ± 0,5 <sup>b</sup>	28,8 ± 0,1 <sup>c</sup>
γ-tocoferol	nd	nd	2,0 ± 0,1
Totais	36,7 ± 0,3 <sup>a</sup>	30,5 ± 0,5 <sup>b</sup>	30,9 ± 0,1 <sup>b</sup>
Vitamina E (UI/kg)	40,4 ± 0,1 <sup>a</sup>	33,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	32,0 ± 0,0 <sup>c</sup>

nd: não detectado ( $\leq 0,01\%$ ).

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

O α-tocoferol foi predominante nos três óleos estudados, com destaque do óleo da variedade *Margarida* (36,7 mg/kg). Segundo Villa-Rodriguez et al. (2020), α-tocoferol foi identificado como o tocoferol mais abundante (> 70%) na polpa de abacate 'Hass', seguido por γ- e δ-tocoferóis, 20,8 e 5,27%, respectivamente, e esses valores variam com a maturação do fruto. De acordo com o *Codex Alimentarium Commission* (2009), os óleos que apresentam teor de α-tocoferol predominante são: girassol (403-935 mg/kg), palma (30-280

mg/kg) e uva (16-38 mg/kg). O óleo de abacate comercial foi o único dentre os três óleos que apresentou o  $\gamma$ -tocoferol. Enquanto o  $\alpha$ -tocoferol apresenta a maior atividade biológica como vitamina E, o  $\gamma$ -tocoferol possui maior atividade antioxidante (SHAHIDI; NACZK, 1995; SCHMIDT; POKORNÝ, 2005).

Os valores de vitamina E para os óleos Margarida, *Hass* e comercial foram de 40,4; 33,5 e 32,0 UI/kg, respectivamente, com diferença significativa entre eles ( $p \leq 0,05$ ). De acordo com a RDC n°. 269, de 22 de setembro de 2005, a Ingestão Diária Recomendada (IDR) para a vitamina E é de 10 mg/dia de  $\alpha$ -tocoferol (BRASIL, 2005). Diante disso, os óleos estudados são uma excelente fonte dessa vitamina, podendo atender às necessidades diárias de adultos e gestantes.

A composição de tocoferóis dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, obtidos da extração pelo método de Bligh & Dyer está apresentada na Tabela 12. Não foram detectados tocoferóis na amostra do óleo da variedade *Hass*. O óleo da variedade Margarida apresentou quantidade de  $\gamma$ -tocoferol equivalente a 14,7 mg/kg.

Tabela 12 - Composição de tocoferóis dos óleos de abacate extraídos por Bligh & Dyer.

<b>Tocoferóis (mg/kg)</b>	<b>Margarida</b>	<b><i>Hass</i></b>
$\alpha$ -tocoferol	60,1 $\pm$ 0,1	nd
$\gamma$ -tocoferol	14,7 $\pm$ 0,2	nd
Totais	74,8 $\pm$ 0,2	nd
Vitamina E (UI/kg)	68,3 $\pm$ 0,1	nd

nd: não detectado ( $\leq 0,01\%$ ).

A Tabela 13 apresenta a composição de tocoferóis dos óleos de abacate das variedades, Margarida e *Hass*, extraídos por centrifugação, Bligh & Dyer e Soxhlet. Como não foram detectados tocoferóis no óleo da variedade *Hass*, fez-se necessário utilizar outro método de extração, optou-se por Soxhlet.

Observa-se, que os valores de tocoferóis dos óleos estudados diferiram significativamente pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Nota-se por meio dos métodos Bligh & Dyer e Soxhlet, o potencial dos óleos de abacate em tocoferóis, devido aos elevados valores encontrados, superiores aos dos óleos extraídos por centrifugação e por apresentarem o  $\gamma$ -tocoferol em quantidades significativas.

Tabela 13 - Composição de tocoferóis dos óleos de abacate extraídos por centrifugação, Bligh & Dyer e Soxhlet.

Tocoferóis (mg/kg)	Margarida			Hass	
	Centrifugação	Bligh & Dyer	Soxhlet	Centrifugação	Soxhlet
$\alpha$ -tocoferol	36,7 $\pm$ 0,3 <sup>c</sup>	60,1 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	70,3 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	30,5 $\pm$ 0,5 <sup>b</sup>	61,1 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>
$\gamma$ -tocoferol	nd	14,7 $\pm$ 0,2 <sup>b</sup>	17,9 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	nd	20,3 $\pm$ 0,1
Totais	36,7 $\pm$ 0,3 <sup>c</sup>	74,8 $\pm$ 0,2 <sup>b</sup>	88,1 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	30,5 $\pm$ 0,5 <sup>b</sup>	81,5 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>
*Vitamina E	40,4 $\pm$ 0,1 <sup>c</sup>	68,3 $\pm$ 0,1 <sup>b</sup>	80,0 $\pm$ 0,1 <sup>a</sup>	33,5 $\pm$ 0,0 <sup>b</sup>	70,3 $\pm$ 0,2 <sup>a</sup>

nd: não detectado ( $\leq 0,01\%$ )

\*UI/kg.

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas para cada variedade não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Foi realizado o estudo da correlação entre a estabilidade oxidativa, tocoferóis totais e a composição de ácidos graxos (saturados, monoinsaturados, poli-insaturados e linoleico) para os óleos de abacate, extraídos por centrifugação e comercial. A análise está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Coeficientes de correlação entre a estabilidade oxidativa, tocoferóis totais e ácidos graxos, para os óleos de abacate, extraídos por centrifugação e comercial.

Ácidos graxos	Estabilidade oxidativa	Tocoferóis totais
Saturados	-0,92*	0,73*
Monoinsaturados	0,92*	-0,72*
Poli-insaturados	-0,91*	0,71*
Linoleico	-0,90*	0,70*

\*Significativo ( $p \leq 0,05$ ).

Foram obtidas correlações significativas entre a estabilidade oxidativa e a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados (0,92), quantidade de ácidos graxos poli-insaturados (-0,91) e porcentagem de ácido linoleico (-0,90). Tal fato demonstra a influência dos ácidos graxos poli-insaturados e, em especial do ácido linoleico, sobre a estabilidade oxidativa, ou seja, quanto maior a porcentagem destes ácidos nos óleos, menor a resistência dos mesmos à oxidação. Os ácidos graxos insaturados têm diferentes suscetibilidades à oxidação, já sendo conhecido que as taxas oxidativas são mais baixas para substratos monoinsaturados, como o ácido oleico, do que para ácidos graxos poli-insaturados, principalmente linoleico e  $\alpha$ -linolênico (KAMAL-ELDIN, 2006).

Usualmente, altas quantidades de tocoferóis totais estão associadas com os conteúdos de ácidos graxos poli-insaturados (TUBEROSO et al., 2007). Neste estudo foi obtido, para os óleos, uma correlação significativa (0,70) entre as quantidades de ácido linoleico e de tocoferóis totais, o que indica a presença de elevadas quantidades de tocoferóis nos óleos mais insaturados.

Foi obtida correlação significativa e positiva entre a estabilidade oxidativa e a quantidade de clorofila (0,96) nos óleos analisados, indicando que os óleos que contêm maiores quantidades de clorofila apresentam maior estabilidade oxidativa. Apesar de as clorofilas serem pró-oxidantes sob a luz, elas agem como antioxidantes no escuro, possivelmente pela doação de hidrogênio para os radicais livres (GUTIÉRREZ-ROSALES et al., 1992).

Observa-se, ainda, que os óleos estudados apresentaram correlação significativa, porém inversamente proporcional, entre a composição de tocoferóis e a estabilidade oxidativa (-0,94), indicando que os óleos que contêm maiores quantidades de tocoferóis apresentam menor estabilidade oxidativa.

Além da composição em ácido graxo, outros fatores como a posição dos ácidos graxos individuais dentro da molécula de triacilglicerol, a presença e a composição de tocoferóis, carotenóides e esteróis, a variedade do grão e as condições de processamento podem apresentar influência sobre a estabilidade dos mesmos (MERRILL et al., 2008).

## **Atividade antioxidante**

A Tabela 15 apresenta os resultados da atividade antioxidante para os métodos DPPH<sup>•</sup>, FRAP e ABTS<sup>•+</sup> dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e comercial. Nota-se que os resultados diferiram significativamente pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Observa-se que os óleos apresentaram comportamento similar entre os sistemas DPPH<sup>•</sup>, FRAP e ABTS<sup>•+</sup>. O óleo da variedade Margarida demonstrou maior atividade antioxidante e *Hass* obteve menor atividade pelos sistemas estudados.

A atividade antioxidante determinada pelo método do radical DPPH<sup>•</sup> permite a avaliação do comportamento antioxidante dos compostos através da capacidade de sequestrar radical livre em determinado período de tempo. Os óleos apresentaram por este

método, atividade antioxidante de 21,5 e 19,4% para os óleos das variedades Margarida e *Hass*, respectivamente, e 20,7% para o óleo comercial.

Tabela 15 - Atividade antioxidante dos óleos de abacate extraídos por centrifugação e comercial.

Atividade Antioxidante	Margarida	<i>Hass</i>	Comercial
DPPH <sup>•</sup> (%)	21,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	19,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	20,7 ± 0,0 <sup>b</sup>
EC <sub>50</sub> (µg/mL)	46,5 ± 0,0 <sup>c</sup>	60,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	50,0 ± 0,0 <sup>b</sup>
FRAP (µM Trolox/100 g)	79,1 ± 0,1 <sup>a</sup>	71,2 ± 0,1 <sup>c</sup>	72,2 ± 0,0 <sup>b</sup>
ABTS <sup>•+</sup> (µM Trolox/100 g)	7,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	5,1 ± 0,0 <sup>c</sup>	5,4 ± 0,0 <sup>b</sup>

EC<sub>50</sub> quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH<sup>•</sup> em 50%. Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

A atividade antioxidante dos compostos, representada pelo valor de EC<sub>50</sub>, é calculada pela redução de 50% da concentração inicial de DPPH<sup>•</sup>. Ressalta-se que, quanto menor o valor de EC<sub>50</sub>, maior a atividade antioxidante do composto analisado. A quantidade de óleo necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH<sup>•</sup> em 50% (EC<sub>50</sub>) foi de 46,5; 60,7 e 50,0 µg/mL para Margarida, *Hass* e comercial, respectivamente.

O sistema FRAP é comumente utilizado para estudar a atividade antioxidante de frutos e plantas. Os valores de atividade antioxidante dos óleos estudados foram 79,1, 71,2 e 72,2 µM Trolox/100 g para Margarida, *Hass* e comercial, respectivamente. Saura-Calixto e Goñi (2006) encontraram 152,0 e 65,3 µM Trolox/100 g para óleos de oliva e girassol, respectivamente, enquanto Cheung, Szeto e Benzie (2007) obtiveram valores de 40,0 e 10,0 µM Trolox/100 g para óleos de canola e milho, respectivamente.

Para o sistema da capacidade antioxidante por meio do ABTS<sup>•+</sup>, os óleos das variedades Margarida e *Hass*, e o comercial apresentaram valores de 7,9; 5,1 e 5,4 µM Trolox/100 g, respectivamente. Nakib et al. (2010), em estudo realizado com óleos de oliva extra virgem de duas cultivares da Tunísia, encontraram 2,4 µM Trolox/kg para a cultivar *Chétoui* e 0,6 µM Trolox/kg para a *Chemlali*.

Foi realizado o estudo da correlação entre a estabilidade oxidativa, teor de tocoferóis totais e os métodos de atividade antioxidante (DPPH<sup>•</sup>, FRAP e ABTS<sup>•+</sup>), cujos resultados estão apresentados na Tabela 16. A atividade antioxidante correlacionou-se significativamente com a quantidade de tocoferóis totais, ou seja, óleos com maiores concentrações de tocoferóis apresentaram maiores atividades antioxidantes. A atividade

antioxidante não se correlacionou positivamente com a estabilidade oxidativa dos óleos analisados no presente estudo, indicando que os óleos com maior atividade antioxidante apresentam menor estabilidade oxidativa.

Tabela 16 - Coeficientes de correlação entre a estabilidade oxidativa, tocoferóis totais e atividade antioxidante.

Atividade antioxidante	Estabilidade oxidativa	Tocoferóis totais
DPPH <sup>*</sup>	-0,58	0,83 <sup>*</sup>
FRAP	-0,92 <sup>*</sup>	1,00 <sup>*</sup>
ABTS <sup>++</sup>	-0,92 <sup>*</sup>	1,00 <sup>*</sup>

\*Significativo ( $p \leq 0,05$ ).

## CONCLUSÕES

Os óleos das variedades Margarida e *Hass*, e comercial apresentaram índices de acidez e peróxidos inferiores aos estabelecidos pela legislação. O índice de estabilidade oxidativa e o teor de clorofila apresentaram maiores valores para o comercial, seguidos pelas variedades *Hass* e Margarida.

Dentre os ácidos graxos, o oleico foi predominante nos óleos. O da variedade Margarida apresentou concentração superior de ácidos palmítico, linoleico e  $\alpha$ -linolênico, enquanto o da variedade *Hass* apresentou quantidade expressiva de palmitoleico. O óleo da variedade Margarida foi o que apresentou maiores porcentagens de ácidos graxos saturados e poli-insaturados. Para o óleo da variedade Margarida, os triacilgliceróis obtidos em maiores quantidades foram: POO, OOO, OLO, PLO e POP, enquanto para a variedade *Hass*, foram: POO, OOO, OLO, OPoO e PPoO. Já para o comercial, os que mais se destacaram foram OOO, POO e OLO, o que é confirmado pela sua quantidade significativa de ácido oleico.

Dentre os fitosteróis, o constituinte principal encontrado foi o  $\beta$ -sitosterol para os três óleos, sobressaindo-se no óleo da variedade Margarida. Também foram identificados teores significativos de  $\Delta^7$ -avenasterol nos óleos estudados. O óleo da variedade Margarida apresentou quantidade de fitosteróis totais superior aos demais. Os teores de fitosteróis nos óleos de abacate extraídos por centrifugação foram superiores aos encontrados nos óleos extraídos por Bligh & Dyer. Pode-se considerar que o método de extração por centrifugação

foi melhor na extração e preservação desses compostos. O  $\alpha$ -tocoferol foi predominante nos óleos estudados, com destaque no óleo da variedade Margarida. O valor de vitamina E foi superior para o óleo Margarida, seguidos por *Hass* e comercial. Nota-se por meio dos métodos Bligh & Dyer e Soxhlet, o potencial dos óleos de abacate em tocoferóis, devido aos elevados valores encontrados, superiores aos dos óleos extraídos por centrifugação e por apresentarem o  $\gamma$ -tocoferol em quantidades significativas.

Os óleos apresentaram comportamento similar entre os sistemas DPPH<sup>\*</sup>, FRAP e ABTS<sup>\*\*</sup>. O óleo da variedade Margarida, demonstrou maior atividade antioxidante e *Hass* obteve menor atividade pelos sistemas estudados. A atividade antioxidante correlacionou-se significativamente com a quantidade de tocoferóis totais, ou seja, óleos com maiores concentrações de tocoferóis apresentaram maiores atividades antioxidantes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de mestrado e produtividade em pesquisa, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). **Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society**: including additions and revisions. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. *Chromatographia*, v. 40, p. 557-562, 1995.

BABBAR, N.; OBEROI, H. S.; UPPAL, D. S.; PATIL, R. T. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 1, p. 391-396, 2011.

BEARDSELL, D.; FRANCIS, J.; RIDLEY, D.; ROBARDS, K. Health promoting constituents in plant derived edible oils. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 9, n. 1, p. 1-34, 2002.

BHUYAN, D. J.; ALSHERBINY, M. A.; PERERA, S.; LOW, M.; BASU, A.; DEVI, O. A.; BAROOAH, M. S.; LI, C. G.; PAPOUTSIS, K. The odyssey of bioactive compounds in

avocado (*Persea americana*) and their health benefits. **Antioxidants**, Basel, v. 8, n. 10, p. 426, 2019.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Toronto, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BORGES, S. V.; MAIA, M. C. A.; GOMES, R. C. M.; CAVALCANTI, N. B. Chemical composition of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam) seeds. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 49-52, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n°. 269, de 22 de setembro de 2005. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Aprova o **Regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais**. Brasília, 2005.

CHEUNG, S. C.; SZETO, Y. T.; BENZIE, I. F. Antioxidant protection of edible oils. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 62, n. 1, p. 39-42, 2007.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

COWAN, A. K.; WOLSTENHOLME, B. N. Avocado. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. **Encyclopedia of Food and Health**. 1<sup>st</sup> ed. Academic Press: Oxford, 2016. p. 294-300.

DÁVILA, J. A.; ROSENBERG, M.; CASTRO, E.; CARDONA, C. A. A model biorefinery for avocado (*Persea americana* Mill) processing. **Bioresource Technology**, Essex, v. 243, p. 17-29, 2017.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol's, content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

GUTIÉRREZ-ROSALES, F. Determinación de la estabilidad oxidativa de aceite de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (AOM) y el método Rancimat. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 40, n.1, p. 1-5, 1989.

GUTIÉRREZ-ROSALES, F.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J.; GALLARDO-GUERRERO, L.; GANDUL-ROJAS, B.; MINGUES-MOSUERA, M. I. Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Chicago, v. 69, n. x, p. 866-871, 1992.

JORGE, N.; SILVA, A. C.; MALACRIDA, C. R. Physicochemical characterisation and radical-scavenging activity of Cucurbitaceae seed oils. **Natural Product Research**, London, v. 29, n. 24, p. 2313-2317, 2015.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, London, v. 71, n. 1, p. 67-70, 2000.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KAMAL-ELDIN, A. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 12, p. 1051- 1061, 2006.

LÓPEZ-COBO, A.; GÓMEZ-CARAVACA, A. M.; PASINI, F.; CABONI, M. F.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. HPLC-DAD-ESI/QTOF-MS and HPLC-FLD-MS as valuable tools for the determination of phenolic and other polar compounds in the edible part and by-products of avocado. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 73, p. 505-513, 2016.

LUMLEY, I. D. Frying of foods: principles, changes, new approaches; Varela, G.; Bender, A. E.; Morton, I. D., eds.; Ellis Horwood: Chichester, 1988, p. 166.

MALACRIDA, C.; JORGE, N. Fatty acids and some antioxidant compounds of *Psidium guajava* seed oil. **Acta Alimentaria**, Budapest, v. 42, n. 3, p. 371-378, 2013.

MALACRIDA, C.; JORGE, N. Yellow passion fruit seed oil (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*): physical and chemical characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 55, n. 1, p. 127-134, 2012.

MERRILL, L. I.; PIKE, O. A.; OGDEN, L. V.; DUNN, M. L. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, n. 85, p. 771-776, 2008.

MONTENEGRO, H. W. S. **A cultura do abacateiro**. São Paulo: Editora Melhoramentos, 1961.

MOO-HUCHIN, V. M.; ESTRADA-MOTA, I.; ESTRADA-LEÓN, R.; CUEVAS-GLORY, L.; ORTIZ-VÁZQUEZ, E.; VARGAS, M. L. V.; BETANCUR-ANCONA, D.; SAURIDUCH, E. Determination of some physicochemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity of tropical fruits from Yucatan, Mexico. **Food Chemistry**, London, v. 152, n. 1, p. 508-515, 2014.

NAKBI, A.; ISSAOUI, M.; DABBOU, S.; KOUBAA, N.; ECHBILI, A.; HAMMAMI, M.; ATTIA, N. Evaluation of antioxidant activities of phenolic compounds from two extra virgin olive oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 23, n. 7, p. 711-715, 2010.

OLIVEIRA A. F., CRUZ M. C. M., OLIVEIRA D. L., SILVA L. F. O. Óleo de abacate, uma alternativa para o azeite de oliva. **Circular Técnica da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais**, Belo Horizonte, n. 114, p. 1-5, 2010.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A. S.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RICHARD, D.; KEFI, K.; BARBE, U.; BAUSERO, P.; VISIOLI, F. Polyunsaturated fatty acids as antioxidants. **Pharmacological Research**, London, v. 57, n. 6, p. 451-455, 2008.

SALGADO, J. M.; DANIELI, F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; FRIAS, A.; MANSI, D. N. O óleo de abacate (*Persea americana* Mill) como matéria-prima para a indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 20-26, 2008.

SAURA-CALIXTO, F.; GOÑI, I. Antioxidant capacity of the Spanish Mediterranean diet. **Food Chemistry**, London, v. 94, n. 3, p. 442-447, 2006.

SCHMIDT, S.; POKORNÝ, J. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids – a review. **Czech Journal of Food Science**, Prague, v. 23, n. 3, p. 93-102, 2005.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Lancaster: Technomic, 1995.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; KARLOVITS, G. Y.; SZŁYK, E. Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods. **Talanta**, London, v. 76, n. 4, p. 899-905, 2008.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N. B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 17-23, 2004.

TUBEROSO, C. I. G., KOWALCZYK, A., SARRITZU, E., CABRAS, P. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, London, v. 103, n. 4, p. 1494-1501, 2007.

VILLA-RODRIGUEZ, J. A.; YAHIA, E. M.; GONZÁLEZ-LEÓN, A.; IFIE, I.; ROBLES-ZEPEDA, R. E.; DOMÍNGUEZ-AVILA, J. A.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Ripening of 'Hass' avocado mesocarp alters its phytochemical profile and the *in vitro* cytotoxic activity of its methanolic extracts. **South African Journal of Botany**, Amsterdam, v. 128, p. 1-8, 2020.

# AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E DOS COMPOSTOS BIOATIVOS DO AZEITE DE PEQUI (*Caryocar brasiliensis* Camb.)

## TERMOXIDADO

### Capítulo 5

Mara Lina Rodrigues<sup>1</sup>; Ana Carolina da Silva<sup>2</sup>; Neuza Jorge<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências - UNESP.

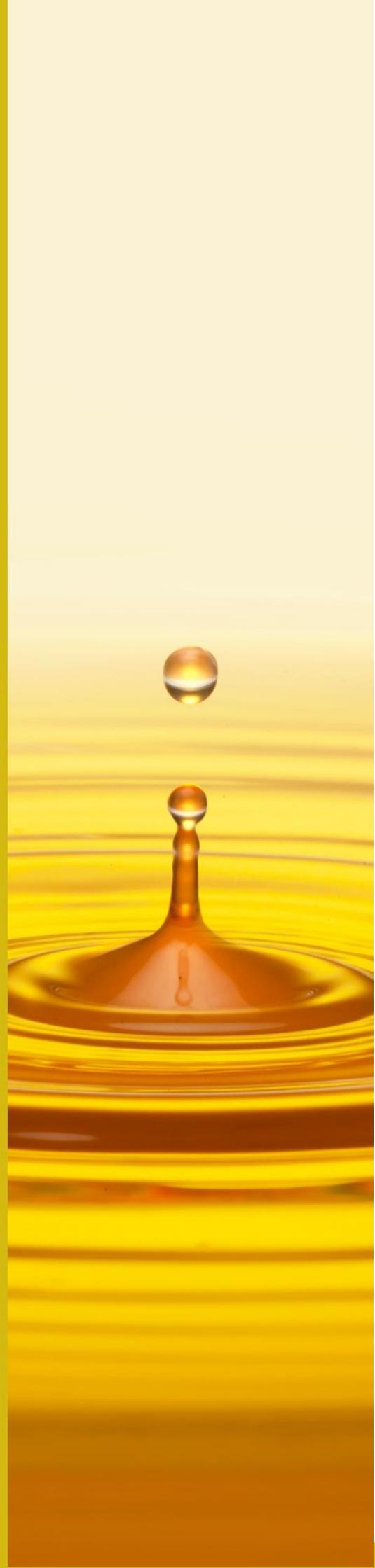
<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

### RESUMO

O pequi, fruto típico do Cerrado, possui em sua polpa alto teor de lipídios, o que permite obter da polpa desse fruto um azeite de coloração variando entre o alaranjado e o vermelho. Entretanto, pouco se sabe sobre as características e possibilidades de utilização deste azeite. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade do azeite de pequi comercial (APC) e do azeite de pequi extraído em condições controladas (APECC) sob aquecimento em comparação com a gordura de palma comercial (GPC) e o óleo de soja comercial (OSC). As amostras foram submetidas à termoxidação (180°C/16 horas) e avaliadas fisicoquimicamente e quanto à estabilidade dos seus compostos bioativos. As análises físico-químicas mostraram resultados próximos entre os azeites de pequi e a GPC. A estabilidade oxidativa inicial foi alta e semelhante para azeites de pequi e GPC, mas ao longo do tempo, a estabilidade dos azeites de pequi diminuiu e ao final foi baixa e similar à do OSC. Maiores alterações na cor foram observadas para os azeites de pequi depois de 4 horas de termoxidação. Quanto aos compostos bioativos, tanto os carotenoides quanto os compostos fenólicos dos azeites de pequi foram totalmente degradados com 4 horas de termoxidação. Maiores quantidades de fitosteróis foram encontradas nos azeites de pequi e de tocoferóis no OSC. Pode-se concluir que o azeite de pequi apresenta resistência quando submetido ao aquecimento e tem potencial para ser utilizado como meio de fritura.

Palavras-chave: carotenoides; *Caryocar brasiliensis* Camb.; termoxidação



## INTRODUÇÃO

Cobrindo aproximadamente 22% do território nacional, o Cerrado é o segundo maior bioma brasileiro. Neste bioma o pequi destaca-se entre as várias espécies nativas com potencial econômico frutífero, pois é a planta produtora do pequi, fruto bastante consumido pelos nativos da região há muito tempo (HOGAN; CUNHA; CARMO, 2002; SAWYER, 2002).

Das espécies pertencentes à família *Caryocaraceae*, o pequi tem relevância por ser a planta produtora do pequi, fruto de secular aproveitamento por suas peculiaridades tão apreciadas de cor, aroma e sabor (ALMEIDA; SILVA, 1994). Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de determinar a composição da polpa de pequi (AZEVEDO-MELEIRO, RODRIGUEZ-AMAYA, 2004; LIMA et al., 2007; MORAIS et al., 2013). Os resultados obtidos nesses estudos vêm comprovando que a composição da polpa do pequi sofre amplas variações, que dependem do clima e do solo, envolvendo ainda fatores como a região de ocorrência da planta e a altitude.

Entre os componentes quantificados na polpa do pequi, os lipídios merecem destaque. Lima et al. (2007) afirmaram que a polpa do pequi é rica em lipídios, com um percentual de 33,4%, enquanto Vera et al. (2007) encontraram para as polpas de pequi um valor médio de 20,02% de lipídios. Porém, devido à falta de recursos para o armazenamento do pequi e de tecnologia para o processo de extração, o rendimento da produção do azeite de pequi é baixo. Para cada 100 dúzias de pirênios são obtidos, aproximadamente, dois litros de azeite pelos agricultores familiares. Além disso, o processo artesanal consome muitas horas de trabalho, levando-se, em média, dez horas para a produção de um litro de azeite de pequi (AQUINO, 2007).

O azeite de pequi possui coloração entre alaranjado e vermelho devido à presença de carotenoides, um grande grupo de pigmentos presentes na natureza com mais de 600 estruturas caracterizadas. Os carotenoides são substâncias que desempenham várias funções nos alimentos e no metabolismo: atuam como corantes naturais, podem possuir atividade provitamina A e apresentam capacidade antioxidante (AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2004; OLIVEIRA et al., 2006; LIMA et al., 2007; ALVES et al., 2008).

Assim, a composição diferenciada do azeite de pequi em relação aos óleos geralmente utilizados para os processos de fritura em imersão, como o óleo de soja e a gordura comercial de palma, desperta interesse, pois a presença dos carotenoides nesse azeite pode impactar nas alterações que ocorrem nos óleos durante o aquecimento. Desta maneira, faz-se necessário investigar o comportamento do azeite de pequi quando submetido ao aquecimento por meio de avaliações físico-químicas. Para realizar uma ampla avaliação do efeito dessa composição diferenciada do azeite de pequi nas alterações que os óleos sofrem durante o aquecimento, a gordura de palma e o óleo de soja foram escolhidos para serem igualmente aquecidos e avaliados, servindo como pontos de comparação.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

O azeite de pequi comercial (APC) foi extraído da polpa de forma artesanal, por meio de sucessivas fervuras dos pirênios de pequi seguidas de solidificação com água fria e secagem em chama para eliminação de água residual. Todo o azeite adquirido foi colocado em um recipiente de polietileno com capacidade para 20 L. Em seguida, o APC foi fundido com auxílio de banho-maria a  $40 \pm 5^\circ\text{C}$  e filtrado empregando-se cinco camadas de tela fina de *naylon* para a remoção de eventuais resíduos (RODRIGUES et al., 2013). Logo, o APC foi envasado em frascos de vidro âmbar de 1 L, inertizado com nitrogênio gasoso e estocado sob congelamento ( $-18^\circ\text{C}$ ) até o momento do uso.

Para a extração do azeite de pequi extraído em condições controladas (APECC) os frutos foram adquiridos em uma feira da cidade de Catalão, Goiás e transportados até o Laboratório de Processamento de Alimentos do Instituto Federal de Goiás (IFG) Campus Aparecida de Goiânia, Goiás, onde ficaram espalhados nas bancadas durante três dias. Depois desse período, excluiu-se os frutos que apresentavam excesso de injúrias e os que não estavam completamente maduros. Em seguida, os pirênios foram obtidos retirando as cascas dos frutos por meio de corte com faca inox e pressão manual.

Os pirênios foram fervidos em recipiente de alumínio usando chama direta de fogão industrial (Focco, Pagolli, Goiânia, Brasil) durante 5 horas na proporção 1:5 pirênios:água (m/v). Após esse período, o azeite sobrenadante foi retirado e levado à refrigeração ( $4 \pm 2^\circ\text{C}$ )

durante 2 horas. Em seguida, o azeite obtido foi aquecido em chama em béquer durante  $5 \pm 2$  minutos para eliminação do excesso de água. O azeite de pequi foi envasado em frascos âmbar e transportado para o Laboratório de Óleos e Gorduras da UNESP de São José do Rio Preto, São Paulo. Fundiu-se o APECC em banho-maria ( $40 \pm 5^\circ\text{C}$ ) e este foi filtrado em cinco camadas de nylon para a remoção de eventuais resíduos (RODRIGUES et al., 2013). Em seguida, o APECC foi envasado em frascos de vidro âmbar de 1 L, inertizado com nitrogênio gasoso e estocado sob congelamento ( $-18^\circ\text{C}$ ) até o momento do uso.

A gordura de palma comercial (GPC), embalada em balde de 15 kg com indicação de uso para realização de frituras em estabelecimentos de *food service*, foi adquirida no comércio local. De acordo com a descrição do rótulo, essa gordura é composta pelo óleo extraído da polpa do fruto da palmeira oleaginosa *Elaeis Guineensis* por métodos físicos, sem uso de solventes e submetido a processo de refinação. A GPC depois de homogeneizada foi transferida para frascos de vidro âmbar de 1 L, inertizada com nitrogênio gasoso e estocada sob congelamento ( $-18^\circ\text{C}$ ) até o momento do uso.

O óleo de soja comercial (OSC) em garrafas de 900 mL, tradicionalmente utilizado no Brasil para fritura doméstica de alimentos, foi adquirido no comércio local de São José do Rio Preto, São Paulo. Todo o óleo de soja adquirido foi homogeneizado e, posteriormente, envasado em frascos de vidro âmbar de 1 L, inertizado com nitrogênio gasoso e estocado sob congelamento ( $-18^\circ\text{C}$ ) até o momento do uso.

## **Ensaio de termoxidação**

Para cada amostra (APC, APECC, GPC e OSC), 85 mL de matéria graxa foram colocados em béqueres com capacidade de 250 mL, mantendo uma relação superfície/volume de 0,4/cm (CASAROTTI; JORGE, 2014). As amostras foram mantidas em aquecimento contínuo a  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  em banho termostático com óleo (DF-150/AL, NKS Home, Rio de Janeiro, Brasil) e a temperatura foi monitorada por termômetro (CAMPANELLA et al., 2008).

As amostras foram retiradas nos períodos de tempo 0; 0,5; 1, 2, 4, 8 e 16 horas de aquecimento e transferidas para frascos âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e acondicionadas à temperatura de  $-18^\circ\text{C}$  até a realização das análises.

## Métodos

As medidas de ácidos graxos livres, índice de peróxidos,  $\rho$ -anisidina e dienos conjugados foram determinados segundo métodos da AOCS (2009).

Os compostos polares totais foram determinados por meio da inserção do sensor do instrumento Testo 270 (Campinas, São Paulo, Brasil) nas amostras dos óleos previamente aquecidas a  $90 \pm 5^\circ\text{C}$  (OSAWA; GONÇALVES; MENDES, 2012). O sensor foi previamente calibrado com óleo fornecido pelo fabricante do instrumento antes da análise das amostras. Entre as medições, o equipamento foi limpo com água morna, detergente neutro e adequadamente seco.

O índice de estabilidade oxidativa foi medido conforme método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009) utilizando o Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) por meio da determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. A determinação foi realizada a  $110^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de 20 L/h, utilização de 3 g de amostra e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo os eletrodos. Uma curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada ao decorrer da reação e do teste. O período de indução derivado desta curva foi determinado em horas.

A avaliação instrumental da cor das amostras foi feita em colorímetro (ColorFlex EZ 45/0, Hunterlab, Virginia, Estados Unidos) conectado a um computador provido de software (Universal Versão 4.10, Hunterlab, Virginia, Estados Unidos) (NYAM; LAU, 2015). A calibração foi feita previamente usando as coordenadas de uma placa preta e depois de uma placa branca. As amostras foram colocadas em cubeta de quartzo com cavidade circular e para cálculo das coordenadas de cor foram estabelecidos o iluminante D65, o ângulo de  $10^\circ$  para o observador e a escala do sistema de cor CIE Lab. As coordenadas medidas foram  $L^*$ , que representa a luminosidade numa escala de 0 (preto) a 100 (branco);  $a^*$ , que representa uma escala de tonalidades de -a (esverdeado) a +a (avermelhado) e  $b^*$ , que representa uma escala de -b (azulado) a +b (amarelado).

O perfil de ácidos graxos foi determinado por cromatografia gasosa a partir das amostras transesterificadas com hidróxido de potássio metanólico em *n*-hexano, segundo método Ce 2-66 da AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (GC 3900, Varian Inc., Walnut Creek, Estados Unidos) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção split de aproximadamente 1:30 e amostrador automático. Os compostos foram

separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 de 60 m, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,20  $\mu\text{m}$ . A temperatura inicial da coluna foi de 90°C (durante 4 minutos) e programada para alcançar 195°C com incremento de 10°C/min, sendo, então, mantida em isoterma por 16 minutos. A temperatura do injetor foi de 230°C e a do detector de 250°C. As amostras foram injetadas no volume de 1  $\mu\text{L}$ , adotando-se a razão de divisão de 1:30. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos de ácidos graxos com os componentes separados das amostras e a quantificação foi feita por normalização de área (%), utilizando-se como padrão uma mistura composta de cinco ácidos graxos (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3) (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com pureza entre 99,1 e 99,9%.

Os carotenoides totais foram determinados por espectrofotometria segundo Lin, Sue e Ain (1995) *apud* Pawlowicz et al. (2013) e MPOB Test Method (2005) *apud* Mustapa et al. (2011). As amostras (0,1 a 1  $\pm$  0,01 g) foram diluídas em 10 mL de hexano até obtenção de leitura que obedecesse a lei de Lambert-Beer (absorvância entre 0,2 e 0,8) e lidas em espectrofotômetro (modelo Uv-Vis mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) a 446 nm. O cálculo do teor de carotenoides totais foi feito considerando-se o volume de diluição das amostras e o coeficiente de extinção para os carotenoides (383), cujos resultados foram expressos em mg de  $\beta$ -caroteno/kg de amostra.

Os compostos fenólicos totais foram determinados seguindo a metodologia proposta por Kalantzakis et al. (2006) com algumas adaptações. Para a obtenção do extrato, 2,50 g da amostra foi dissolvida com 5 mL de *n*-hexano e 5 mL de metanol 60%. Essa mistura foi agitada em vórtex por 2 minutos e, em seguida, centrifugada a 3.500 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante (fase apolar) foi descartado e a fase polar foi transferida para um balão volumétrico e o volume completado com água para 5 mL. Uma alíquota de 2,75 mL foi transferida para um tubo âmbar, adicionou-se 2,25 mL de água e agitou-se em vórtex por 30 segundos. Em seguida adicionou-se 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu, agitou-se em vórtex por 30 segundos e deixou-se em repouso durante 3 minutos. Foi adicionado 1 mL da solução saturada de carbonato de sódio seguido de agitação em vórtex por 30 segundos. Colocou-se 3,5 mL de água e agitou-se por 30 segundos. Por último deixou-se em repouso durante 30 minutos. As leituras foram feitas em espectrofotômetro (modelo Uv-Vis mini 1240,

Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) a 765 nm usando água como branco. Para calcular os compostos fenólicos totais das amostras foi construída uma curva padrão com ácido gálico com concentrações variando entre 0,50 e 3 µg/mL. A equação da reta gerada foi  $y = 0,247x + 0,042$  e o coeficiente de determinação foi ( $R^2$ ) 0,9985. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico/kg de amostra.

Os fitosteróis foram determinados por cromatografia gasosa a partir da matéria insaponificável. A preparação da amostra foi feita conforme metodologia proposta por Duchateau et al. (2002). A determinação dos fitosteróis nas amostras foi feita de acordo com método Ch 6-91 (AOCS 2009) utilizado cromatógrafo gasoso (Plus-2010, Shimadzu, Toquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Toquio, Japão) com 30 m, 0,25 µm de espessura de filme e 0,25 µm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 300°C por 12 minutos, a temperatura do injetor foi de 280°C e a do detector de 320°C. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min e amostra foi injetada em 1 µL na razão de 1:50. Os isômeros campesterol, estigmasterol, β-sitosterol e estigmastanol foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) analisados sob as mesmas condições da amostra. E a quantificação foi realizada padronização interna (5α-cholestano-3β-ol grau de pureza de 95% em terc-butil-metil-éter, na concentração de 3 mg/mL) baseada na área de cada pico. Os teores de fitosteróis foram expressos em mg/100 g e os limites de detecção foram: campesterol ≤ 5,20 mg/100 g; estigmasterol ≤ 5,60 mg/100 g; estigmastanol ≤ 4,25 mg/100 g e brassicasterol ≤ 2,70 mg/100 g.

Os tocoferóis foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência segundo método Ce 8-89 AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo (210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) equipado com detector de fluorescência e injetor manual. Na preparação foram pesadas 0,40 g de amostra posteriormente diluídas em 10 mL de *n*-hexano. Foi utilizada coluna de sílica de 250 x 4,60 mm com poro de 100 Å e tamanho de partícula 5 µm (Microsorb 100-5 Si, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos). O fluxo isocrático foi de 1,20 mL/min, o comprimento de onda de excitação em 290 nm, de emissão em 330 nm e como fase móvel, a mistura de 99,50% de *n*-hexano e 0,50% de isopropanol. Foram injetadas amostras de 20 µL. Os isômeros α-, β-, γ- e δ-tocoferol foram quantificados por comparação

com o tempo de retenção dos padrões de tocoferóis (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) sob as mesmas condições de operação. A quantificação foi baseada em padronização externa e os resultados expressos em mg/kg. Os limites de detecção foram  $\alpha \leq 3,15$  mg/kg,  $\beta \leq 1,10$  mg/kg,  $\gamma \leq 8,65$  mg/kg e  $\delta \leq 2,30$  mg/kg. A quantidade de vitamina E foi calculada utilizando fatores de conversão para cada isômero, e foi expressa em UI/kg.

## **Análise estatística**

Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey (ao nível de 5% de probabilidade) utilizando o Software R.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Propriedades físico-químicas**

Óleos brutos, em geral, possuem teores de ácidos graxos livres elevados até passarem pelo processo de refino, quando estes são reduzidos. O *Codex Alimentarius Commission* (2009) estabelece para óleos brutos o limite de até 2,0% de ácidos graxos livres expressos em ácido oleico. Assim, tanto o APC quanto o APECC apresentaram no tempo 0 teores de ácidos graxos livres dentro desse limite (Figura 1a).

Já, para os óleos refinados, a Resolução ANVISA RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005 (ANVISA, 2005) e o *Codex Alimentarius Commission* (2009) estabelecem limite de 0,3% em ácido oleico e, nesse caso, tanto a GPC quanto o OSC também estão dentro do limite estabelecido.

No azeite de pequi, os pirênios estão protegidos pelo exocarpo e mesocarpo externo (casca e polpa branca, respectivamente). Os pirênios praticamente não sofrem com injúrias na colheita e armazenamento, o que pode explicar os baixos teores de ácidos graxos livres do azeite de pequi quando comparado com outros óleos brutos. Já, a GPC e OSC passam pela etapa de refinação no processo de produção e isso justifica menores teores de ácidos graxos livres no tempo 0, pois uma das funções da refinação é eliminar ácidos graxos livres dos óleos.

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

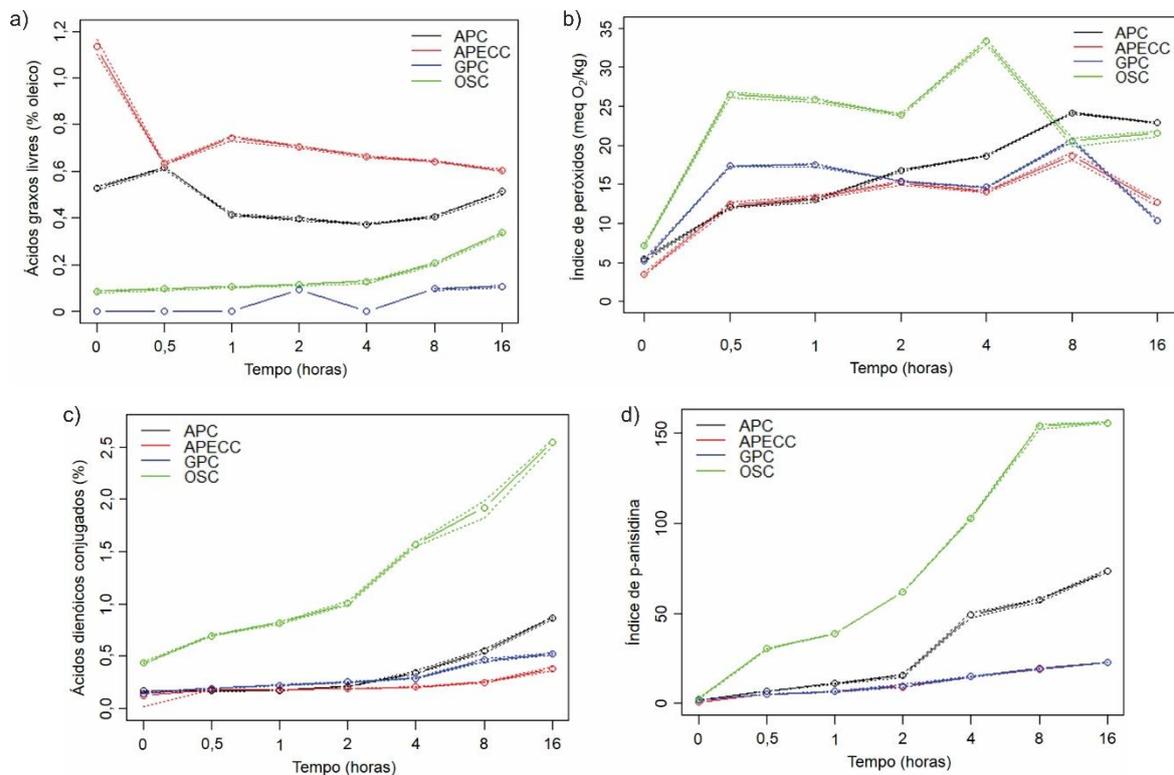


Figura 1 - Propriedades físico-químicas: ácidos graxos livres (a), índice de peróxidos (b), dienos conjugados (c) e *p*-anisidina (d).

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

Mimura et al. (2016) avaliaram o teor de ácidos graxos livres de quatro amostras de azeite de pequi usando sistema de eletroforese capilar, sendo duas delas de azeite de pequi bruto. Para esses azeites os autores encontraram 4,18 e 2,14% de ácidos graxos livres. Esses resultados superaram os teores de ácidos graxos livres obtidos para o APC e o APECC no tempo 0 neste estudo.

Depois de submetidos ao aquecimento, pode-se observar que o teor de ácidos graxos livres do OSC aumentou durante todo o período de aquecimento, enquanto o teor de ácidos graxos livres dos demais óleos sofreu variações. O aumento no teor de ácidos graxos livres ao longo do período de aquecimento pode ser explicado pelas reações de oxidação e hidrólise sofridas pelos triacilgliceróis. Nos tempos em que houve redução ou que não ocorreu considerável formação de ácidos graxos livres devido à oxidação ou hidrólise induzida pelo calor, essa redução provavelmente decorreu da volatilização desses ácidos graxos durante o aquecimento, bloqueando funções ácidas (NDJOUENKEU; NGASSOUM, 2002).

No tempo 0, tanto o APC quanto o APECC mostraram índices de peróxidos dentro do limite estabelecido para óleos brutos, que é de 15 meq O<sub>2</sub>/kg, tanto pela legislação brasileira (ANVISA, 2005) quanto pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009), conforme Figura 1b. Essas mesmas legislações estabelecem para os óleos refinados limite de 10 meq O<sub>2</sub>/kg e, assim, a GPC e OSC também se encontram dentro do limite estabelecido.

Przybylski et al. (1995), assim como neste estudo, encontraram variação no índice de peróxidos ao estudar oleína de palma duplamente fracionada, submetida a aquecimento em temperatura de fritura (180°C/60 h), quando observaram que o índice de peróxidos aumentou até 16 horas de aquecimento, diminuindo em seguida até 44 horas e estabilizando depois até 60 horas de aquecimento.

O índice de peróxidos obtido neste experimento ao final das 16 horas de aquecimento para os azeites de pequi é semelhante ao obtido para os demais óleos estudados, indicando que mesmo sem passar pelo processo de refinação como os outros óleos, o azeite de pequi foi bastante resistente à formação dos peróxidos no processo de termoxidação.

Todos os óleos submetidos à termoxidação, neste estudo, apresentaram aumento no teor de ácidos dienólicos conjugados ao longo do aquecimento, conforme Figura 1c. Pode-se destacar o aumento observado para o OSC, que foi bastante superior ao dos demais óleos. Esse aumento é devido aos ácidos graxos poli-insaturados encontrados em grande quantidade no OSC, o que não acontece nos demais óleos estudados (KIM et al., 2013).

Luzia e Jorge (2009) ao estudarem a ação antioxidante do extrato de sementes de limão, TBHQ e misturas desses antioxidantes adicionados ao óleo de soja submetido à termoxidação (180 ± 5°C), encontraram ao final de 15 horas de aquecimento teor de ácidos dienólicos conjugados para o óleo de soja de 2,19%, valor semelhante ao obtido nesse estudo ao final de 16 horas (2,6%). Os demais óleos estudados por essas autoras mesmo adicionados de antioxidantes formaram mais ácidos dienólicos conjugados que o APC e o APECC avaliados neste estudo.

Assim, pode-se observar que há grande formação de ácidos dienólicos conjugados nas amostras de OSC, uma vez que este contém grande quantidade de ácidos graxos poli-insaturados. O APC, APECC e a GPC, por terem menores quantidades de ácidos graxos poli-insaturados apresentam maior resistência à formação dos ácidos dienólicos conjugados, minimizando as alterações primárias da oxidação lipídica.

A análise de *p*-anisidina revelou que no tempo 0, todos os óleos estudados apresentavam valores bastante baixos e que no decorrer da termoxidação todos os óleos tiveram aumento nesse índice como observado na Figura 1d. O aumento observado é explicado pela baixa estabilidade dos produtos primários de oxidação em altas temperaturas, que se decompõem e formam produtos secundários de oxidação, incluindo aldeídos e cetonas (MALHEIRO et al., 2013).

De acordo com os resultados obtidos, o APC e o APECC foram mais resistentes e tiveram ao final das 16 horas índices de *p*-anisidina bastante inferiores aos alcançados pela GPC e pelo OSC. Na legislação brasileira não há limites legais para o índice de *p*-anisidina para óleos brutos. Para óleos refinados há uma indicação de que índices abaixo de 10 permitem considerar esses óleos como de boa qualidade (HAMILTON et al., 1983).

No aquecimento do azeite de oliva (180°C/20 h), Labrinea, Thomaidis e Georgiou (2001) obtiveram índices de *p*-anisidina de aproximadamente 90 e 140 para os tempos 10 e 20 horas, respectivamente, valores muito superiores aos obtidos para APC e APECC ao final das 16 horas de aquecimento.

Assim, o índice de *p*-anisidina obtido para o azeite de pequi termoxidado está compatível com dados encontrados na literatura, ficando inclusive abaixo dos valores obtidos para alguns óleos tradicionalmente utilizados em procedimentos de fritura.

De acordo com a Figura 2a, todas as amostras apresentaram aumento no teor de compostos polares totais ao longo da termoxidação a 180°C por 16 horas. Esse aumento é esperado, uma vez que a exposição dos óleos a altas temperaturas e prolongados períodos provoca degradação e decomposição dos triacilgliceróis formando compostos polares (CUVELIER; LACOSTE; COURTOIS, 2012).

Não há parâmetros determinados pela ANVISA ou pelo *Codex Alimentarius* quanto a compostos polares totais para óleos ou gorduras vegetais (OSAWA; GONÇALVES; MENDES, 2010).

Estudando as diferenças na repetibilidade entre experimentos de fritura e termoxidação, Machado et al. (2007) termoxidaram óleos de palma, soja e soja hidrogenada a 180°C durante 25 horas e encontraram 14,20; 38,50 e 15,40%, respectivamente, de compostos polares totais. O OSC avaliado neste estudo foi mais sensível à formação dos

compostos polares totais e com 16 horas de aquecimento já apresentava valor semelhante ao obtido em 25 horas de aquecimento no trabalho citado.

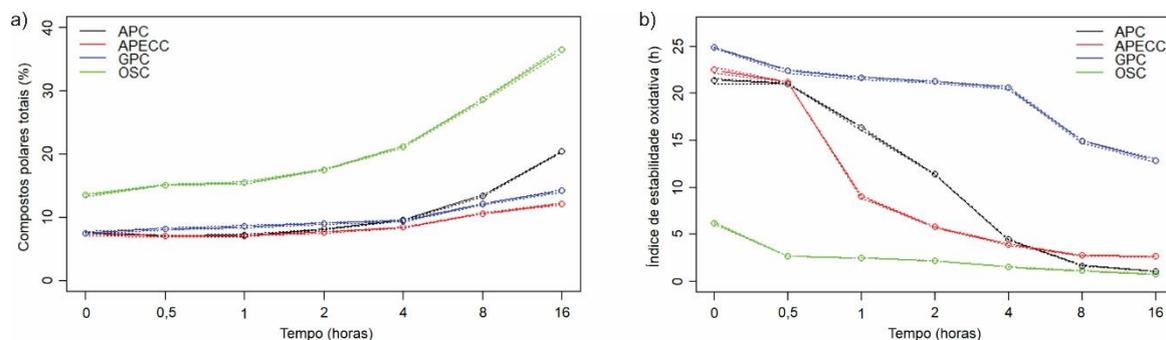


Figura 2 - Propriedades físico-químicas: compostos polares totais (a) e índice de estabilidade oxidativa (b).

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

Assim, ao longo das 16 horas de aquecimento, o APC e o APECC se mantiveram com teores de compostos polares totais dentro do limite médio internacionalmente de 25% estabelecido para esses compostos.

Todos os óleos avaliados apresentaram redução da estabilidade oxidativa ao longo da termoxidação, como mostra a Figura 2b. Nos tempos 0 e 0,5 hora, os azeites de pequi tiveram comportamento similar à GPC. Os óleos brutos, como no caso do azeite de pequi, em geral, possuem elevados valores de estabilidade oxidativa, uma vez que os antioxidantes naturalmente presentes nesses óleos não foram eliminados pelo processo de refinação. Já os óleos refinados possuem menor estabilidade oxidativa, uma vez que o processo de refinação remove a maior parte dos seus antioxidantes (TRIPOLI et al., 2005; FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

A partir de 0,5 hora de termoxidação, a estabilidade oxidativa dos azeites de pequi começou a se distanciar da estabilidade oxidativa da GPC. Essa diminuição nos azeites pode estar relacionada com a redução do teor de carotenoides. Com 0,5 hora de aquecimento, mais da metade do teor de carotenoides dos azeites de pequi foram degradados (Figura 4a). Assim, à medida que o efeito antioxidante dos carotenoides foi reduzido, conseqüentemente houve diminuição na estabilidade oxidativa dos azeites de pequi. Estudos de Gertz, Klostermann e Kochhar (2000) mostraram que os óleos brutos têm maior estabilidade a elevadas

temperaturas do que os óleos refinados mostrando, assim, que a estabilidade dos lipídios em temperaturas de fritura é dependente de múltiplos fatores além da composição em ácidos graxos.

Dentre os óleos avaliados neste estudo, a GPC apresentou ao longo da termoxidação aproximadamente 50% de diminuição na estabilidade oxidativa, enquanto nesse mesmo período a redução da estabilidade oxidativa dos azeites de pequi foi de cerca de 90%. A maior resistência da estabilidade oxidativa da GPC pode estar associada ao seu perfil de ácidos graxos, onde predominam os saturados, reconhecidamente mais resistentes às alterações provocadas pelo aquecimento (O'BRIEN, 2010).

Como pode ser observado nas Figuras 3a e 3b, a cor amarelada de APC e APECC, respectivamente, permaneceram até duas horas. Depois desse período, as coordenadas de cor passaram para o quadrante esverdeado. A perda da coloração amarelada desses azeites está diretamente relacionada com a degradação dos carotenoides, que são pigmentos termo sensíveis e que foram degradados ao longo do aquecimento a 180°C (Figura 4a) (RODRIGUEZ-AMAYA; RODRIGUEZ; AMAYA-FARFAN, 2006).

Com a degradação dos carotenoides e diminuição da cor amarelada do APC e APECC, pode-se verificar também aumento da luminosidade desses óleos entre os tempos 0 e 16 horas de termoxidação.

Nas Figuras 3c e 3d observam-se as alterações de cor sofridas pela GPC e pelo OSC. As coordenadas mostram que em ambos os óleos houve escurecimento entre o tempo 0 e 16 horas de termoxidação, ao mesmo tempo em que houve pequena diminuição de luminosidade.

O escurecimento de óleos submetidos a elevadas temperaturas está relacionado aos fosfolipídios que possuem em sua molécula ácidos graxos insaturados. As carbonilas conjugadas são os principais produtos oxidados para reações de escurecimento, de forma similar ao que acontece na reação de Maillard entre a carbonila do açúcar e os aminoácidos (HUSAIN; TERAU; MATSUSHITA, 1986).

As propriedades químicas e físicas dos óleos e gorduras são amplamente determinadas pelos ácidos graxos que os formam e pela posição dos ácidos graxos na molécula de triacilglicerol. Estatisticamente, todos os óleos avaliados diferem em cada um

dos ácidos graxos estudados ( $p \leq 0,05$ ), enquanto os diferentes tempos de aquecimento não influenciaram no percentual de cada um dos ácidos graxos ( $p > 0,05$ ) (Tabelas 1 e 2).

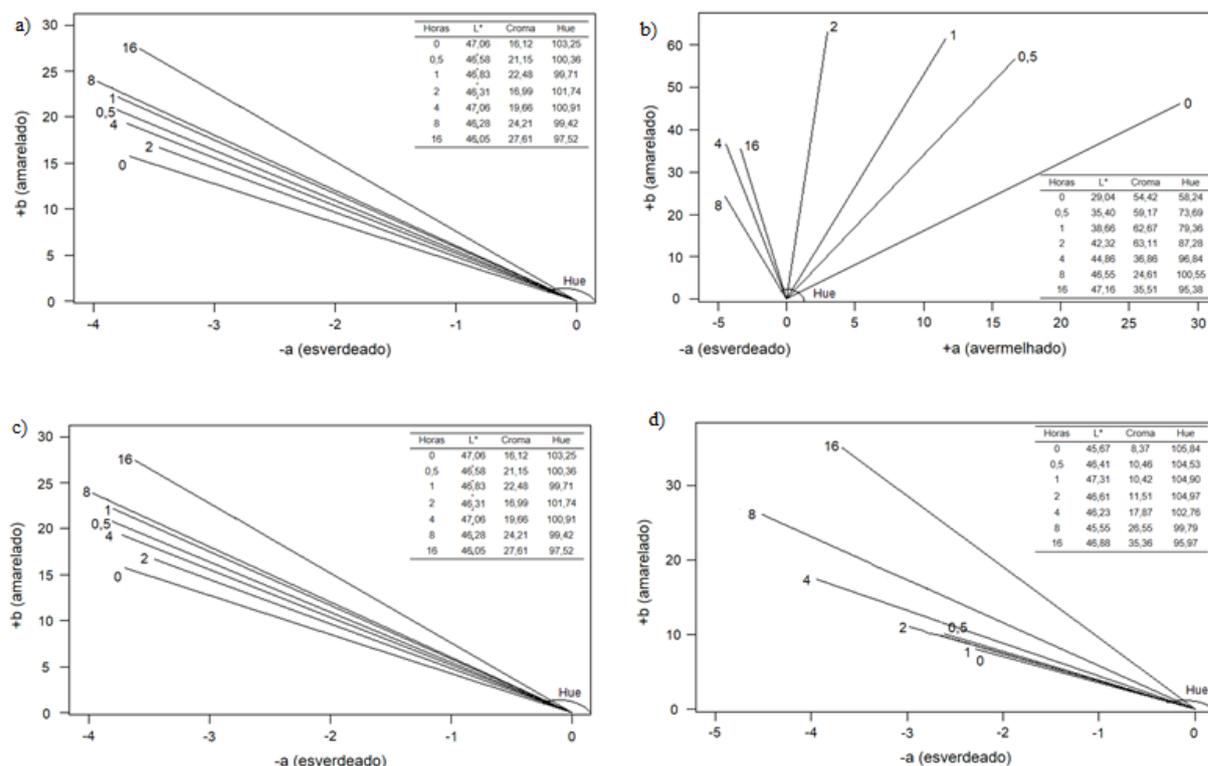


Figura 3 - Coordenadas de cor: azeite de pequi comercial (a), azeite de pequi extraído em condições controladas (b), gordura de palma comercial (c), óleo de soja comercial (d).

Tabela 1 - ANOVA não paramétrica da composição de ácidos graxos para os óleos.

Óleos	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	$\alpha$ -linolênico
APC	46,1 <sup>bc</sup>	2,1 <sup>cb</sup>	46,9 <sup>ab</sup>	4,4 <sup>bd</sup>	0,6 <sup>ab</sup>
APECC	48,8 <sup>bd</sup>	1,6 <sup>c</sup>	48,8 <sup>a</sup>	0,6 <sup>d</sup>	0,2 <sup>bc</sup>
GPC	55,9 <sup>ad</sup>	4,4 <sup>ab</sup>	34,6 <sup>bd</sup>	5,0 <sup>ab</sup>	0,1 <sup>c</sup>
OSC	24,1 <sup>c</sup>	5,3 <sup>a</sup>	30,6 <sup>d</sup>	36,8 <sup>a</sup>	3,2 <sup>a</sup>
p-valor kw	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Tabela 2 - ANOVA não paramétrica da composição de ácidos graxos para os tempos.

Tempos (horas)	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	$\alpha$ -linolênico
0	42,6 <sup>a</sup>	3,3 <sup>a</sup>	40,6 <sup>a</sup>	12,4 <sup>a</sup>	1,2 <sup>a</sup>
2	43,1 <sup>a</sup>	3,3 <sup>a</sup>	40,4 <sup>a</sup>	12,1 <sup>a</sup>	1,1 <sup>a</sup>
8	44,2 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>	40,1 <sup>a</sup>	11,4 <sup>a</sup>	0,9 <sup>a</sup>
16	45,1 <sup>a</sup>	3,5 <sup>a</sup>	39,7 <sup>a</sup>	10,9 <sup>a</sup>	0,8 <sup>a</sup>
p-valor kw	0,43	0,47	0,88	0,17	0,34

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

De maneira geral, a composição de ácidos graxos do APC e do APECC apresentou quantidades próximas de ácidos graxos saturados e insaturados, enquanto a GPC apresentou maiores quantidades de ácidos graxos saturados e o OSC apresentou maiores quantidades de ácidos graxos insaturados. As diferenças na composição de ácidos graxos dos óleos estudados têm implicações diretas, tanto nas questões relacionadas à resistência dos óleos quanto a efeitos na saúde (CLARK; SERBIA, 1991; BRADLEY; MIN, 1992; EUNJOO, 1994; ST. ANGELO, 1996; ZAMBIAZI; ZAMBIAZI, 2000).

No perfil de ácidos graxos do azeite de pequi extraído por Soxhlet, a maior parte dos ácidos graxos dos azeites obtidos dos pirênios de diferentes genótipos foram oleico e palmítico, variando entre 48,6-65,9% e 24,3-46,3%, respectivamente (FARIA-MACHADO et al., 2015). Assim como nesse trabalho, esses também foram os ácidos graxos encontrados em maior quantidade nos azeites de pequi avaliados.

## Compostos bioativos

A cor amarelo-alaranjada do azeite de pequi indica a presença de carotenoides neste azeite. No tempo 0 (azeite de pequi *in natura*), os teores de carotenoides totais foram 260,2 mg/kg para o APC e 283,8 mg/kg para o APECC, Figura 4a. Já o OSC e a GPC passaram por processos de refinação, em que um dos objetivos é eliminar pigmentos (PRZYBYLSKI et al., 2005). Assim, para o OSC no tempo 0 obteve-se apenas 2,4 mg  $\beta$ -caroteno/kg e a GPC não apresentou carotenoides.

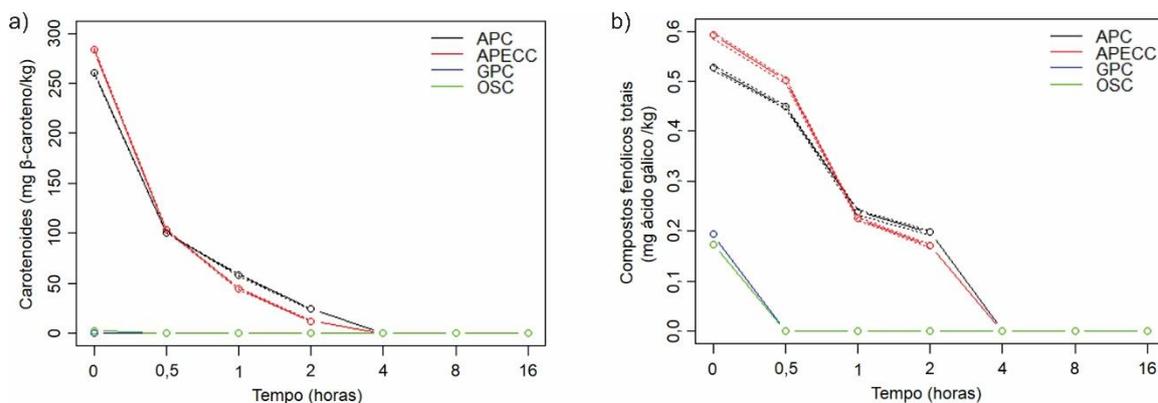


Figura 4 - Compostos bioativos: carotenoides (a) e compostos fenólicos totais (b).

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

Nos estudos de Rodrigues et al. (2013), o teor de carotenoides do azeite de pequi no tempo 0 foi de aproximadamente 160  $\mu\text{g/g}$  e, ao final de uma hora de termoxidação, praticamente o total de carotenoides já havia sido degradado. Assim, os carotenoides dos azeites de pequi avaliados neste estudo, além de estarem presentes em maior quantidade foram mais resistentes permanecendo até 4 horas de termoxidação.

Dessa maneira, em 0,5 hora de aquecimento a 180°C, mais de metade dos carotenoides do APC e do APECC já haviam sido degradados, enquanto os carotenoides do OSC foram totalmente degradados nesse mesmo período. Para o APC e o APECC, os carotenoides foram totalmente degradados até quatro horas de aquecimento, quando não foram mais detectados.

A degradação (isomerização e/ou oxidação) dos carotenoides dos azeites de pequi, pode, por outro lado, ter minimizado outras alterações comuns aos lipídios durante o processo de aquecimento, como aumento acentuado de ácidos graxos livres, peróxidos, *p*-anisidina, ácidos dienóicos conjugados e compostos polares totais, devido a sua ação antioxidante, evidenciada em diversos estudos (WOODALL et al., 1997; DIMAKOU; OREOPOULOU, 2012; SMYK, 2015). Consequentemente houve modificação na cor do APC e do APECC e diminuição das funções biológicas.

O óleo da polpa de jerivá, um fruto típico do Cerrado brasileiro, apresenta 1219  $\mu\text{g/g}$  de carotenoides totais, quantidade 20 vezes superior ao encontrado na polpa do fruto. O

maior conteúdo de carotenoide no óleo deve-se ao caráter apolar destes compostos (JORGE; SILVA; VERONEZI, 2021).

A determinação dos compostos fenólicos totais apresentou valores mais elevados para os azeites de pequi do que para a GPC e o OSC, que apresentaram valores semelhantes e bastante baixos mesmo no tempo 0, Figura 4b. Esses baixos valores são justificados pelo processo de refinação pelo qual passam tanto a GPC quanto o OSC. Na etapa de extração, o tipo de solvente utilizado influencia na obtenção dos compostos fenólicos totais, pois sua polaridade interfere na quantidade de compostos fenólicos extraídos. Em seguida, na etapa de neutralização, onde se aplica a lavagem, os compostos fenólicos presentes no óleo extraído, que são muito polares, se dissolvem na água utilizada nesta etapa para remoção dos sabões, levando à sua redução (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009; SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2011). Devido à baixa quantidade de compostos fenólicos totais na GPC e no OSC, depois de 30 minutos de termoxidação, a totalidade dos fenólicos já havia sido degradada.

A quantidade de compostos fenólicos no azeite de pequi pode ser considerada baixa quando comparada com a de outros óleos - apesar dessa quantidade variar, dependendo de diversos fatores - como o azeite de oliva, óleos de linhaça e de açaí, dentre outros. Essa baixa quantidade de compostos fenólicos do azeite de pequi pode estar associada ao método de extração utilizado na sua obtenção, que utiliza água em temperatura elevada. Grande parte dos compostos fenólicos são hidrofílicos e podem, assim, ter migrado para água utilizada na fervura (GOLDSMITH et al., 2014). Uma outra parte, ainda que pequena, dos compostos fenólicos totais dos azeites de pequi, pode ter sido perdida devido à exposição contínua dos pirênios e do azeite de pequi a temperaturas em torno de 100°C no processo de fervura para extração do azeite (PALMA; PIÑEIRO; BARROSO, 2001).

Os azeites de pequi apresentaram valores de tocoferóis totais estatisticamente iguais aos do OSC. Por outro lado, o tempo não influenciou os isômeros de tocoferóis (Tabelas 3 e 4).

Os fitosteróis de plantas são sensíveis quando aquecidos a 180°C, devido a reações oxidativas e termolíticas durante as quais uma grande variedade de produtos de oxidação são formados. No óleo de colza termoxidado a 180°C, Lampi et al. (2002) identificaram teor de fitosteróis totais de 893 mg/100 g e os três isômeros encontrados em maior quantidade foram

sitosterol, campesterol e brassicasterol, com 416, 314 e 88 mg/100 g, respectivamente. Depois de 24 horas de aquecimento, os autores obtiveram valor maior para o sistosterol (646 µg/g) do que do campesterol (452 µg/g). Os produtos de oxidação do brassicasterol não puderam ser identificados como os dos demais isômeros por cromatografia gasosa com espectrômetro de massa.

Tabela 3 - ANOVA não paramétrica dos isômeros de fitosteróis para os óleos

Óleos	Campesterol	Estigmasterol	Betasitosterol	Estigmastanol	Total
APC	8,9 <sup>ab</sup>	14,8 <sup>a</sup>	28,7 <sup>ac</sup>	2,9 <sup>a</sup>	55,3 <sup>a</sup>
APECC	6,7 <sup>bc</sup>	7,0 <sup>b</sup>	34,1 <sup>a</sup>	1,6 <sup>a</sup>	49,4 <sup>a</sup>
GPC	0,0 <sup>c</sup>	10,5 <sup>ab</sup>	0,0 <sup>bc</sup>	0,0 <sup>a</sup>	10,5 <sup>b</sup>
OSC	9,2 <sup>a</sup>	19,8 <sup>a</sup>	21,6 <sup>c</sup>	0,0 <sup>a</sup>	50,6 <sup>a</sup>
p-valor kw	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,05	< 0,001

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Tabela 4 - ANOVA não paramétrica dos isômeros de fitosteróis para os tempos.

Tempos (horas)	Campesterol	Estigmasterol	$\beta$ -sitosterol	Estigmastanol	Total
0	7,3 <sup>a</sup>	13,2 <sup>a</sup>	25,0 <sup>a</sup>	3,3 <sup>a</sup>	48,7 <sup>a</sup>
2	6,5 <sup>a</sup>	15,1 <sup>a</sup>	22,3 <sup>a</sup>	1,2 <sup>a</sup>	45,1 <sup>a</sup>
8	5,8 <sup>a</sup>	14,1 <sup>a</sup>	19,0 <sup>a</sup>	0,0 <sup>a</sup>	38,8 <sup>ab</sup>
16	5,4 <sup>a</sup>	9,8 <sup>a</sup>	18,1 <sup>a</sup>	0,0 <sup>a</sup>	33,2 <sup>b</sup>
p-valor kw	0,1716	0,2853	0,1876	0,05	0,0047

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os tocoferóis são constituídos quimicamente por um núcleo básico (cromanol) formado por dois anéis (um fenólico e um heterocíclico) que são ligados a uma cadeia lateral isoprenoide alifática. De acordo com o número e a posição dos substituintes metila ligados às posições 5, 7 e 8 do anel aromático, formam-se isômeros distintos, denominados  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (SAINI; KEUM, 2016).

Em nenhum dos óleos foi identificado o isômero  $\beta$ -tocol e no APECC nenhum dos isômeros de tocoferol foram identificados (Tabelas 5 e 6). No tempo 0, o APC apresentou aproximadamente 87 mg/kg de tocoferóis totais, enquanto no APECC não havia tocoferóis.

Tabela 5 - ANOVA não paramétrica dos isômeros de tocoferóis para os óleos.

Óleos	$\alpha$ -tocol	$\gamma$ -tocol	$\delta$ -tocol	Total	Vit. E (UI/kg)	Vit. E ( $\alpha$ -tocol)
APC	4,3 <sup>ab</sup>	17,7 <sup>ab</sup>	8,8 <sup>bc</sup>	30,9 <sup>cb</sup>	7,5 <sup>ab</sup>	6,8 <sup>ab</sup>
GPC	22,5 <sup>a</sup>	34,4 <sup>a</sup>	15,7 <sup>b</sup>	72,6 <sup>ab</sup>	30,1 <sup>a</sup>	27,3 <sup>a</sup>
OSC	20,1 <sup>ab</sup>	107,4 <sup>a</sup>	45,2 <sup>a</sup>	172,7 <sup>a</sup>	38,7 <sup>a</sup>	35,1 <sup>a</sup>
p-valor kw	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Tabela 6 - ANOVA não paramétrica dos isômeros de tocoferóis para os tempos.

Tempos (horas)	$\alpha$ -tocol	$\gamma$ -tocol	$\delta$ -tocol	Total	Vit. E (UI/kg)	Vit. E ( $\alpha$ -tocol)
0	27,0 <sup>a</sup>	96,5 <sup>a</sup>	27,8 <sup>a</sup>	151,4 <sup>a</sup>	44,5 <sup>a</sup>	40,4 <sup>a</sup>
2	16,0 <sup>ab</sup>	57,3 <sup>ab</sup>	22,5 <sup>a</sup>	95,7 <sup>ac</sup>	26,4 <sup>ab</sup>	24,0 <sup>ab</sup>
8	2,3 <sup>b</sup>	3,3 <sup>b</sup>	10,3 <sup>a</sup>	15,9 <sup>ac</sup>	3,1 <sup>b</sup>	2,8 <sup>b</sup>
16	1,6 <sup>b</sup>	2,4 <sup>b</sup>	9,1 <sup>a</sup>	13,2 <sup>bc</sup>	2,2 <sup>b</sup>	2,1 <sup>b</sup>
p-valor kw	< 0,001	0,0018	0,1267	0,0035	0,0034	0,0034

Médias seguidas pelas mesmas letras nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Essa diferença na quantidade de tocoferóis dos azeites de pequi pode estar relacionada com o teor de carotenoides. Tanto os carotenoides quanto os tocoferóis são biosintetizados a partir de um precursor comum, o geranylgeranyl-pirofosfato. Quando há ação da enzima fitoeno sintase ocorre a formação de carotenoides e se há atuação da enzima geranylgeranyl redutase associada à dioxigenase hidroxifenilpiruvato ocorre a formação dos tocoferóis. Como o APECC apresentou maior teor de carotenoides que o APC, pode-se inferir que o precursor comum foi totalmente utilizado para a formação dos carotenoides, ficando, assim, indisponíveis para formar os tocoferóis, ao contrário do APC, onde os precursores não foram totalmente transformados em carotenoides e, assim, puderam ser transformados em tocoferóis (KOCH; GOLDMAN, 2005).

No início do processo, a GPC apresentou 146,1 mg/kg de tocoferóis totais e ao final da termoxidação essa quantidade foi reduzida para 22,1 mg/kg de tocoferóis, o que representa uma perda de 85%. Trata-se de uma gordura derivada do óleo de palma bruto que passou por refinação. O óleo de palma bruto possui entre 600 e 1.000 mg/kg de tocoferóis (LAI; TAN; AKOH, 2012), mas o processo de refinação reduz seus teores de tocoferóis. A

refinação química por ser realizada em temperatura mais baixa e em menor período de tempo, degrada menos os tocoferóis que a refinação física, principalmente se houver contato com ar (CHONG, 2012; DUNFORD, 2012).

A redução dos tocoferóis ao longo da termoxidação pode ainda estar relacionada às funções antioxidantes, pró antioxidantes e de eliminação de radicais que estes compostos possuem. O isômero  $\alpha$ -tocoferol funciona como antioxidante (doador de átomo de hidrogênio) quebrando a cadeia do lipídio, interceptando os radicais peroxila durante a oxidação lipídica (ROO $\cdot$ ) (SAINI, KEUM, 2016).

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os óleos submetidos ao ensaio de termoxidação mostraram características físico-químicas dos azeites de pequi semelhantes às da GPC ao longo do aquecimento. O OSC apresentou os maiores aumentos nos índices analisados quando comparado com os demais óleos. A estabilidade oxidativa inicial dos azeites de pequi foi alta e semelhante à GPC, mas durante a termoxidação diminuiu e ao final foi baixa e semelhante à do OSC. Alterações de cor foram observadas em todos os óleos. Depois de 4 horas, as coordenadas de cor dos azeites de pequi passaram do quadrante amarelado para o esverdeado.

Apesar da grande quantidade de carotenoides dos azeites de pequi no tempo inicial, depois de 4 horas de termoxidação foram totalmente degradados. Os azeites de pequi foram os que apresentaram as maiores quantidades de fitosteróis. O OSC foi o que apresentou as maiores quantidades de tocoferóis.

Diante dos resultados obtidos nas análises físico-químicas e de compostos bioativos para as amostras aquecidas, pode-se concluir que o azeite de pequi tem potencial para ser utilizado como meio de fritura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa produtividade em pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. **Pequi e buriti**: importância alimentar para a população dos cerrados. Planaltina: EMBRAPA - CPAC, 1994. 38p.

ALVES, C. C. O.; RESENDE, J. V.; CRUVINEL, R. S. R.; PRADO, M. E. T. Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenoides de pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) liofilizada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 830-839, 2008.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Regulamento técnico de identidade e qualidade de óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, Brasília, DF, ANVISA, 2005.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.

AQUINO, L. P. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Confirmation of the identify of the carotenoids of tropical fruits by HPLC-DAD and HPLC-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 17, n. 3-4, p. 385-396, 2004.

BRADLEY, D. G; MIN, D. B. Singlet oxygen oxidation of foods. **Critical Review Food Science and Nutrition**, London, v. 31, n. 3, p. 211-236, 1992.

CAMPANELLA, L.; NUCCILLI, A.; TOMASSETTI, M.; VECCHIO, S. Biosensor analysis for the kinetic study of polyphenols deterioration during the forced thermal oxidation of extra-virgin olive oil. **Talanta**, London, v. 74, n. 5, p.1287-1298, 2008.

CASAROTTI, S. N.; JORGE, N. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 38, n. 1, p. 136-145, 2014.

CHONG, C. L. Measurement and maintenance of palm oil quality. In: **Palm oil -production, processing, characterization, and uses**. Urbana: AOCS Press, 2012. P. 431-470.

CLARK, W. L.; SERBIA, G. W. Safety aspects of frying fats and oils. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 2, p. 84-89, 1991.

CODEX. CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex Stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

CUVELIER, M.; LACOSTE, F.; COURTOIS, F. Application of a DSC model for evaluation of TPC in termo-oxidized oil. **Food Control**, Guildford, v. 28, n. 2, p. 441- 444, 2012.

DIMAKOU, C.; OREOPOULOU, V. Antioxidant activity of carotenoids against the oxidative destabilization of sunflower oil-in-water emulsions. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 46, n. 2, p. 393-400, 2012.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; HAM, M.; BOERMA, M.; ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol's, content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

DUNFORD, N. T. Advancements in oil and oilseed processing. In: NURHAN T. DUNFORD (Ed.). **Food and industrial bioproducts and bioprocessing**. Iowa: John Wiley and Sons Inc, 2012. p. 115-143.

EUNJOO, H. K. Linoleic acid hydroperoxide induced peroxidation of endothelial cell phospholipids and cytotoxicity. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 17, n. 4, p. 285-295, 1994.

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

FARIA-MACHADO, A. F.; TRES, A.; RUTH, S. M.; ANTONIASSI, R. JUNQUEIRA, N. T. V.; LOPES, P. S. N.; BIZZO, H. R. Discrimination of pulp oil and kernel oil from pequi (*Caryocar brasiliense*) by fatty acid methyl esters fingerprinting, using GC-FID and multivariate analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 63, n. 45, p. 10064-10069, 2015.

GERTZ, C.; KLOSTERMANN, S.; KOCHHAR, S. P. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 8-9, p. 543-551, 2000.

GOLDSMITH, C. D.; STATHOPOULOS, C. E.; GOLDING, J. B.; ROACH, P. D. Fate of the phenolic compounds during olive oil production with the traditional press method. **International Food Research Journal**, Selangor, v. 21, n. 1, p. 101-109, 2014.

HAMILTON, R. J.; ROSSELL, J. B.; HUDSON, B. J. F.; LÖLIGER, J.; In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. **Rancidity in foods**. Applied Science Publishers LTD: London, 1983, p. 1.

HOGAN, D. J.; CUNHA, J. M. C.; CARMO, R. L. Uso do solo e mudança de sua cobertura no centro-oeste do Brasil: consequências demográficas, sociais e ambientais. In: HOGAN, D. J.; CARMO, R. L.; CUNHA, J. M. P.; BAENINGER, R. (org.). **Migração e ambiente no centro-oeste**. Campinas: NEPO/UNICAMP- PRONEX, 2002, p. 149-174.

HUSAIN, S. R.; TERAJO, J.; MATSUSHITA, S. Effect of browning reaction products of phospholipids on autoxidation of methyl linoleate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 63, n. 11, p. 1457-1460, 1986.

JORGE, N.; SILVA, A. C.; VERONEZI, C. M. *Syagrus romanzoffiana*. In: LIMA, F. F.; LESCANO, C. H.; OLIVEIRA, I. P. (org.). **Fruits of the Brazilian Cerrado: composition and functional benefits**. Gewerbestrasse: Springer Nature, 2021, p. 141-159.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KIM, T. S.; YEO, J.; KIM, J. Y.; KIM, M.; LEE, J. Determination of the degree of oxidation in highly-oxidised lipids using profile changes of fatty acids. **Food Chemistry**, London, v. 138, n. 2-3, p. 1792-1799, 2013.

KOCH, T. C.; GOLDMAN, I. L. Relationship of carotenoids and tocopherols in a sample of carrot root-color accessions and carrot germplasm carrying Rp and Rp alleles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 2, p. 325-331, 2005.

LABRINEA, E. P.; THOMAIDIS, N. S.; GEORGIU, C. A. Direct olive oil anisidine value determination by flow injection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 448, n. 1-2, p. 201-206, 2001.

LAI, O. M.; TAN, C. P.; AKOH, C. C. **Palm oil - production, processing, characterization, and uses**. Urbana: AOCS Press, 2012. 852p.

LAMPI, A.; JUNTUNEN, L.; TOIVO, J.; PIIRONEN, V. Determination of thermo-oxidation products of plant sterols. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 777, n. 1-2, p. 83-92, 2002.

LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense*, Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Ação antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja sob processo de termoxidação. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 68, n. 1, p. 58-63, 2009.

MACHADO, E. R.; MARMESAT, S.; ABRANTES, S.; DOBARGANES, C. Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. **Grasas y aceites**, Sevilla, v. 58, n. 3, p. 283-288, 2007.

MALHEIRO, R.; RODRIGUES, N.; MANZKE, G.; BENTO, A.; PEREIRA, J. A.; CASAL, S. The use of olive leaves and tea extracts as effective antioxidants against the oxidation of soybean oil under microwave heating. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 44, p. 37-43, 2013.

MIMURA, A. M. S.; FAZA, L. P.; MARQUES, R.; LE HYARIC, M.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Determination of Cu, Fe, Mn, Zn and free fatty acids in pequi oil. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 5, p. 621-626, 2016.

MORAIS, M. L.; SILVA, A. C. R.; ARAÚJO, C. R. R.; ESTEVES, E. A.; DESSIMONIPINTO, N. A. V. Determinação do potencial antioxidante *in vitro* de frutos do cerrado brasileiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 35, n. 2, p. 355-360, 2013.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z. A.; AZIZI, C. Y.; SETIANTO, W. B.; OMAR, A. K. Extraction of  $\beta$ -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. **Food Chemistry**, London, v. 125, n. 1, p. 262-267, 2011.

NDJOUENKEU, A. R.; NGASSOUM, B. M. Etude comparative de la valeur en friture de quelques huiles vegetales (Comparative study of frying behaviour of some vegetable oils). **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 52, n. 2, p. 121-125, 2002.

NYAM, K. L.; LAU, H. W. Effects of microwave pre-treatment on the quality of kenaf (*hibiscus cannabinus* l.) seed oil. **Journal of Food Science and Engineering**, Valley Cottage, v. 5, n. 1, p. 14-21, 2015.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010, 680 p.

OLIVEIRA, M. N. S.; GUSMÃO, E.; LOPES, P. S. N.; SIMÕES, M. O. M.; RIBEIRO, L. M.; DIAS, B. A. S. Estádio de maturação dos frutos e fatores relacionados aos aspectos nutritivos e de textura da polpa de pequi (*Caryocar Brasiliense* Camb.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 28, n. 3, p. 380-386, 2006.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; MENDES, F. M. Avaliação dos óleos e gorduras de fritura de estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP. As Boas Práticas estão sendo atendidas? **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 1, p. 47-55, 2010.

PALMA, M.; PIÑEIRO, Z.; BARROSO, C. G. Stability of phenolic compounds during extraction with superheated solvents. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 921, n. 2, p. 169-174, 2001.

PAWLOWICZ, R.; GROMADZKA, J.; TYNEK, M.; TYLINGO, R.; WARDENCKI, W.; KARLOVITS, G. The influence of the UV irradiation on degradation of virgin rapeseed oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 115, n. 6, p. 648-658. 2013.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M.; McDONALD, B. E. Canola oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed. Wiley: Hoboken, 2005. v. 2. Cap. 2, p. 61-122.

PRZYBYLSKI, R.; MAG, T.; ESKIN, N. A. M.; McDONALD, B. E. Canola Oil. In: RADY, A. H.; MADKOUR, M. A. Changes in physical and chemical properties of palm olein during heating. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 46, n. 4-5, p. 270-275, 1995.

RODRIGUES, M. L.; SOUZA, A. R. M.; LIMA, J. C. R. de; MOURA, C. J.; GERALDINE, R. M. Cinética de degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 8, p. 1509-1515, 2013.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; RODRIGUEZ, E. B.; AMAYA-FARFAN, J. Advances in food carotenoid research: chemical and technological aspects, implications in human health. **Malaysia Journal of Nutrition**, Selangor, v. 12, n. 1, p. 101-121, 2006.

SAINI, R. K.; KEUM, Y. Tocopherols and tocotrienols in plants and their products: a review on methods of extraction, chromatographic separation, and detection. **Food Research International**, Barking, v. 82, p. 59-70, 2016.

SAWYER, D. População, meio ambiente e desenvolvimento sustentável no cerrado. In: HOGAN, D. J.; CARMO, R. L.; CUNHA, J. M. P.; BAENINGER, R. (org.). **Migração e ambiente no centro-oeste**. Campinas: NEPO/UNICAMP-PRONEX, 2002, p. 279-299.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed. Wiley: Hoboken, 2005. v. 2. Cap. 2, p. 61-122.

SMYK, B. Singlet oxygen autoxidation of vegetable oils: Evidences for lack of synergy between b-carotene and tocopherols. **Food Chemistry**, London, v. 182, p. 209-216, 2015.

ST. ANGELO, A. J. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 36, n. 3, p. 175-224, 1996.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; TROKOWSKI, K.; KARLOVITS, G.; SZŁYK, E. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 3, p. 1187-1192, 2011.

TRIPOLI, E.; GIAMMANCO, M.; TABACCHI, G.; DI MAJO, D.; GIAMMANCO, S.; LA GUARDIA, M. The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. **Nutrition Research Reviews**, Cambridge, v. 18, n. 1, p. 98-112, 2005.

VERA, R.; SOUZA, E. R. B.; FERNANDES, E. P.; NAVES, R. V.; SOARES JR., M. S.; CALIARI, M.; XIMENES, P. A. Caracterização física e química de frutos do pequi

(*Caryocar brasiliense* Camb.) oriundos de duas regiões no estado de Goiás, Brasil. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 37, n. 2, p. 93-99, 2007.

WOODALL, A. A.; LEE, S. W. M.; WEESIE, R. J.; JACKSON, M. J.; BRITTON, G. Oxidation of carotenoids by free radicals: relationship between structure and reactivity. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, Amsterdam, v. 1336, n. 1, p. 33-42, 1997.

ZAMBIAZI, R. Z.; ZAMBIAZI, M. W. Vegetable oil oxidation: effect of endogenous components. **Revista da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 34, n. 1, p. 22-32, 2000.

# QUALIDADE DE ÓLEOS COMPOSTOS POR SOJA (*Glycine max* L.) E MAMÃO (*Carica papaya* L.) SUBMETIDOS À ESTOCAGEM ACELERADA EM ESTUFA

## Capítulo 6

Carolina Médici Veronezi<sup>1</sup>; Neuza Jorge<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Pós-doutoranda do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

Um grande volume de sementes de frutos, com elevado potencial nutricional, é gerado pela agroindústria, e que, na maioria das vezes, tem uso limitado somente para a indústria de rações animais ou são descartadas causando sérios danos ambientais. Assim, o trabalho teve como objetivo monitorar a estabilidade dos óleos de soja (S), mamão (Ma), SMA<sub>25</sub> (75:25 p/p) e SMA<sub>50</sub> (50:50 p/p) sob estocagem acelerada em estufa (60°C/12 dias). As propriedades físico-químicas dos óleos apresentaram diferença significativa, e o óleo de soja obteve maior degradação, representada pela quantidade de peróxidos (57,0 meq/kg) e, conseqüentemente, valor totox (120,5). Por outro lado, constatou-se que entre os óleos compostos, o SMA<sub>50</sub> apresentou menor degradação, devido a maior adição de óleo de mamão. Em relação ao perfil de ácidos graxos, se sobressaiu o ácido oleico nos óleos, exceto no de soja que mostrou ser predominantemente composto por ácido linoleico. Ao final da estocagem em estufa houve aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e/ou monoinsaturados e diminuição dos poli-insaturados. O isômero  $\gamma$ -tocoferol se destacou nos óleos de soja e nos compostos. Entre os óleos compostos, o SMA<sub>25</sub> apresentou elevadas quantidades de tocoferóis totais, em decorrência da maior quantidade de óleo de soja. Após a estocagem, os tocoferóis totais diminuiram, exceto para o óleo de mamão. Dessa forma, as sementes de mamão apresentam grande potencial como matéria-prima para a extração de óleos, e constatou-se que com 50% de adição de óleo de mamão, maior foi a estabilidade do óleo de soja, quando estocado a 60°C/12 dias em estufa.

Palavras-chave: estabilidade oxidativa; óleos especiais; propriedades físico-químicas; sementes



## INTRODUÇÃO

Na alimentação humana, os óleos vegetais contribuem com 30-40% do total de energia consumida, além de apresentarem funções metabólicas, como o envolvimento na formação de hormônios esteroides; nas reações enzimáticas e transmissão de impulsos nervosos; no fornecimento de ácidos graxos essenciais, carotenoides e esteróis; transporte de vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K). Uma vez que nenhum óleo refinado tem uma composição ideal de ácidos graxos e visto que os processos de hidrogenação, interesterificação e diminuição de ácido graxo  $\alpha$ -linolênico apresentam alguns inconvenientes, surgiram os óleos compostos (O'BRIEN, 2008).

O óleo de soja, dentre muitas aplicações, é utilizado no preparo de assados, margarinas, maioneses e, preferencialmente, como base para frituras (SAVVA; KAFATOS, 2015). É composto por cerca de 85% de ácidos graxos insaturados, tocoferóis e fitosteróis, como  $\beta$ -sitosterol (52%), campesterol (25%) e estigmasterol (23%) (GHAZANI; MARANGONI, 2015). Em comparação a outros óleos vegetais, o de soja apresenta algumas vantagens como a capacidade de ser parcialmente hidrogenado; facilidade de remoção de fosfatos, restos de metais e sabões que permanecem após a extração; e presença de antioxidante natural. Por outro lado, é um óleo com baixa estabilidade oxidativa, devido à elevada presença de ácidos linoleico e  $\alpha$ -linolênico (GANESAN; SUKALINGAM; XU, 2017).

O mamão ou papaia é amplamente utilizado em dietas alimentares, por ter sabor doce, consistência suave, cor atrativa e elevado valor nutritivo, sendo excelente fonte de cálcio, magnésio, fósforo, ferro, vitamina C e carotenoides, como licopeno,  $\beta$ -criptoxantina e  $\beta$ -caroteno (SILVA JUNIOR et al., 2018). Também possui substâncias, como o isotiocianato de benzila, com ação antihelmíntica e antifúngica, além de compostos quimioprotetores, que podem agir como inibidores no desenvolvimento de câncer de pâncreas e pulmão (LEE; LEE; SU, 2011). Embora a população consuma apenas o fruto, as várias partes do mamoeiro, como as folhas, o látex, as flores, a casca e as sementes são usadas para fins medicinais, devido à presença de compostos bioativos (KRISHNA; PARIDHAVI; PATEL, 2008).

As sementes do mamão podem ser utilizadas como produtos alimentícios ou matéria-prima para a extração de óleos, pois são ricas em lipídios (25-30%), proteínas (25-28%),

fibras (28-30%) e são fontes de magnésio, cálcio e ferro. Possuem também glucosinolatos e alcaloides com propriedades quimiopreventivas, antibacterianas e anticancerígenas (KUMAR; SREEJA DEVI, 2017). O óleo de sementes de mamão é rico em ácidos graxos monoinsaturados (70-79%), embora tenha quantidades significativas de ácidos palmítico (14-17%) e esteárico (3-5%). Também possuem substâncias benéficas ao organismo humano, como os fitosteróis (6,8 mg/kg), se destacando  $\beta$ -sitosterol, campesterol e estigmasterol; os carotenoides  $\beta$ -criptoxantina (4,29 mg/kg) e  $\beta$ -caroteno (2,76 mg/kg); os compostos fenólicos totais (156-528 mg EAG/g), e apresentam elevado valor comercial (MALACRIDA; KIMURA; JORGE, 2011).

Com intuito de explorar e utilizar os recursos naturais presentes em nosso país, em especial as sementes de frutos geradas pela agroindústria, que geralmente são descartadas causando sérios danos ambientais e/ou utilizadas como ração animal, o objetivo deste trabalho foi monitorar a estabilidade dos óleos de soja, mamão e os compostos formulados em diferentes proporções sob estocagem acelerada em estufa (60°C/12 dias).

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Foram utilizadas sementes de mamão (*Carica papaya* L.), variedade Formosa (cultivar Mamão-formosa), cedidas por uma empresa localizada em Jundiaí-SP. Após o recebimento, as sementes foram lavadas com água destilada para a retirada dos restos de polpa visivelmente presentes. Na sequência, foram secas em estufa com circulação de ar forçado (modelo MA 035, Marconi) a  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}/48$  h e armazenadas ao abrigo de luz em recipientes de vidro vedados com tampas de rosca para a extração dos óleos.

Os óleos das sementes foram extraídos pelo método de Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente. Após a extração, a miscela foi filtrada para retirada de interferentes provenientes das sementes. Também foi utilizado o óleo de soja sem adição de antioxidantes sintéticos adquirido no mercado de São José do Rio Preto-SP. A seguir, foram formulados os óleos compostos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação dos óleos compostos.

Abreviações	Óleos	Proporções
S	Soja	100
Ma	Mamão	100
SMA <sub>25</sub>	Soja:mamão	75:25 p/p
SMA <sub>50</sub>	Soja:mamão	50:50 p/p

## Estocagem acelerada em estufa

Cinquenta gramas de cada óleo foram colocados em recipientes de vidro âmbar, com relação superfície/volume de 0,4/cm e submetidos à estocagem acelerada em estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}/12$  dias. Após a estocagem, as amostras foram retiradas da estufa e acondicionadas à temperatura de  $-18^\circ\text{C}$  para as análises posteriores.

## Métodos

Para as determinações de ácidos dienoicos conjugados, índices de peróxidos,  $\rho$ -anisidina foram utilizados os métodos da AOCS (2009). O valor total de oxidação (Totox) foi calculado pela relação existente entre o valor do índice de peróxidos (IP) e  $\rho$ -anisidina (IP<sub>A</sub>), por meio da equação:  $\text{Totox} = 2(\text{IP}) + (\text{IP}_A)$ , conforme Shahidi (2005). Os índices de refração, iodo e estabilidade oxidativa foram determinados também pelos métodos oficiais da AOCS (2009). A estabilidade oxidativa foi realizada em Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) a  $110^\circ\text{C}$  e fluxo de ar de 20 L/h.

O perfil de ácidos foi realizado por cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos, conforme o método da AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo a gás (modelo CG 3900, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) com coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20  $\mu\text{m}$ ), detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min, a temperatura da coluna iniciada em  $90^\circ\text{C}/4$  min., com aumento de  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$  até  $195^\circ\text{C}$  e mantida em isoterma por 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e detector foram 230 e  $250^\circ\text{C}$ , respectivamente e razão de divisão de 1:30. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras teste com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos. Utilizou-se como padrão uma mistura

composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%. Por meio de uma distribuição randômica, que leva em consideração o perfil de ácidos graxos, foi determinada a composição provável de triacilgliceróis utilizando o programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). Grupos com concentração total de triacilgliceróis menor que 0,5% não foram considerados.

Carotenoides totais foram determinados por espectrofotometria de varredura segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2004). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvância de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação:  $\mu\text{g/g de óleo} = [(Abs \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$ , onde Abs representa a absorvância da amostra em  $\lambda = 450-477 \text{ nm}$ , e P é o peso da amostra de óleo.

Os compostos fenólicos totais foram extraídos de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005) e analisados conforme metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico ( $R^2 = 0,9998$ ), sendo detectados a  $\lambda = 765 \text{ nm}$  em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) e os resultados expressos em mg EAG/g.

A composição de tocoferóis, utilizando o método da AOCS (2009) foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) e comprimentos de ondas de excitação e emissão de 290 e 330 nm, respectivamente. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg.

## **Análise estatística**

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial. Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as

diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes acelerados baseiam-se na elevação da temperatura para aumentar a velocidade de reação de oxidação. Esse teste possibilita conhecer a vida útil dos óleos, visto que os resultados fornecidos apresentam boa correlação com a avaliação efetuada em condições de estocagem à temperatura ambiente (GÓMEZ-ALONSO et al., 2007). Foi constatado menor percentual de ácidos dienóicos conjugados no óleo de mamão (0,3%), contribuindo para a redução de 17% de ácidos dienóicos nos óleos compostos em ambas proporções, quando comparado com o óleo de soja (Tabela 2). Após a estocagem, com exceção do óleo de mamão, os ácidos dienóicos aumentaram, sobretudo nos óleos de soja e SMA<sub>25</sub>, com 0,8%. Verificou-se que no óleo de mamão não foram detectados peróxidos, e que o óleo composto SMA<sub>50</sub> apresentou menor quantidade de peróxidos do início ao final do processo e foi o único que, após a estocagem, não ultrapassou os valores máximos de peróxidos estabelecido pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009), 10 e 15 meq/kg para óleos refinados e brutos, respectivamente.

Os compostos primários, com o decorrer do tempo se transformam em outras substâncias, como aldeídos. Os óleos podem ser qualificados pelos valores dos índices de  $\rho$ -anisidina e totox, sendo considerados de boa qualidade aqueles que se encontram com valores inferiores a 10 (BERSET; CUVELIER, 1996; GUILLÉN; CABO, 2002). Pode-se inferir que, antes da estocagem, os óleos apresentaram boa qualidade, visto que a maior quantidade encontrada, em ambas as análises, foi no óleo de mamão (6,0). Porém, após a estocagem, houve aumento nos valores de  $\rho$ -anisidina e totox, exceto para o óleo de mamão, que se manteve constante. Os óleos compostos e o de soja ultrapassaram o valor considerado adequado para a análise de  $\rho$ -anisidina e totox, respectivamente.

Pelo índice de refração, observou-se que o óleo de soja é o mais insaturado, com 1,468-1,469, influenciando na composição dos óleos compostos. O mesmo comportamento foi observado em relação ao índice de iodo, visto que ambas as análises estão relacionadas com o grau de insaturação dos ácidos graxos. Antes da estocagem, o óleo de mamão mostrou

maior estabilidade oxidativa (26 h), no entanto, não influenciou na formulação dos óleos compostos, visto que os mesmos não apresentaram diferença significativa em relação ao óleo de soja. Aos 12 dias de estocagem, houve redução da estabilidade, exceto para o óleo de mamão, que se mostrou mais estável (30,2 h).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos óleos antes e após estocagem em estufa.

Propriedades	Tempo (dias)	S	Ma	SMA <sub>25</sub>	SMA <sub>50</sub>
Ácidos dienóicos conjugados (%)	0	0,3 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>
	12	0,8 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>cA</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Peróxidos (meq/kg)	0	0,7 ± 0,0 <sup>ab</sup>	nd	0,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	57,0 ± 0,2 <sup>aA</sup>	nd	39,8 ± 0,0 <sup>bA</sup>	6,3 ± 0,0 <sup>cA</sup>
<i>ρ</i> -anisidina	0	1,2 ± 0,0 <sup>cB</sup>	6,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>	3,1 ± 0,0 <sup>bB</sup>	3,5 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	6,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	5,7 ± 0,1 <sup>dA</sup>	12,0 ± 0,0 <sup>bA</sup>	23,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>
Totox	0	2,5 ± 0,0 <sup>bB</sup>	6,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>	4,2 ± 0,0 <sup>abB</sup>	4,1 ± 0,0 <sup>abB</sup>
	12	120,5 ± 0,7 <sup>aA</sup>	5,7 ± 0,1 <sup>dA</sup>	91,6 ± 0,1 <sup>bA</sup>	35,9 ± 0,0 <sup>cA</sup>
Refracção (40°C)	0	1,468 ± 0,01 <sup>ab</sup>	1,452 ± 0,01 <sup>dB</sup>	1,464 ± 0,01 <sup>bb</sup>	1,461 ± 0,01 <sup>cB</sup>
	12	1,469 ± 0,01 <sup>aA</sup>	1,463 ± 0,01 <sup>cA</sup>	1,467 ± 0,01 <sup>bA</sup>	1,466 ± 0,01 <sup>bA</sup>
Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	0	104,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>	63,0 ± 0,0 <sup>dA</sup>	94,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	88,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>
	12	104,0 ± 0,0 <sup>aB</sup>	63,0 ± 0,0 <sup>dA</sup>	93,6 ± 0,0 <sup>bB</sup>	74,4 ± 0,0 <sup>cB</sup>
Estabilidade oxidativa (h)	0	6,2 ± 0,0 <sup>bA</sup>	26,0 ± 3,6 <sup>aB</sup>	5,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	5,4 ± 0,0 <sup>bA</sup>
	12	2,8 ± 0,0 <sup>bB</sup>	30,2 ± 2,2 <sup>aA</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>bB</sup>	2,2 ± 0,0 <sup>bB</sup>

S: óleo de soja, M: óleo de mamão, SMA<sub>25</sub>: óleo de soja:mamão (75:25 p/p), SMA<sub>50</sub>: óleo de soja:mamão (50:50 p/p).

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

nd: não detectado.

Em relação ao perfil de ácidos graxos, entre os saturados, o ácido palmítico se destacou nos óleos, com médias de 21,67 a 24,13%, ao se comparar com a quantidade de esteárico. Contudo, maior valor foi encontrado no óleo de mamão (Tabela 3).

A estocagem acelerada por 12 dias não modificou a quantidade de ácido palmítico nos óleos, exceto o composto SMA<sub>50</sub> que apresentou aumento de 5,4%. O óleo de mamão também apresentou maior quantidade de ácido esteárico durante a estocagem e o composto SMA<sub>50</sub> teve aumento de 6% em 12 dias.

O ácido oleico foi encontrado em maior quantidade no óleo de mamão, aproximadamente 69%. Devido a isso, os óleos SMA<sub>25</sub> e SMA<sub>50</sub> mostraram aumento de 30 e 47% de ácido oleico, respectivamente, em relação ao óleo de soja. Com exceção do óleo de

mamão, que permaneceu constante, as quantidades de ácido oleico nos óleos aumentaram com o tempo de estocagem, por causa da quebra de ligações duplas de outros ácidos graxos. O óleo de soja se destacou com maiores quantidades de ácidos linoleico (38,9-38,6%) e  $\alpha$ -linolênico (3,9-3,8%). Porém, com a adição do óleo de mamão, foi possível verificar reduções de 37 e 24% de ácido linoleico nos óleos SMA<sub>50</sub> e SMA<sub>25</sub>, respectivamente, antes da estocagem.

Tabela 3 - Perfil de ácidos graxos dos óleos antes e após estocagem em estufa.

Ácidos graxos (%)	Tempo (dias)	S	Ma	SMA <sub>25</sub>	SMA <sub>50</sub>
Palmítico	0	21,7 ± 0,0 <sup>dA</sup>	24,1 ± 0,0 <sup>aA</sup>	22,3 ± 0,0 <sup>cA</sup>	22,6 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	21,7 ± 0,0 <sup>dA</sup>	24,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>	22,5 ± 0,0 <sup>cA</sup>	23,8 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Esteárico	0	4,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	4,8 ± 0,0 <sup>aA</sup>	4,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	4,5 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	4,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	4,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	4,5 ± 0,0 <sup>cA</sup>	4,8 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Oleico	0	31,3 ± 0,0 <sup>dB</sup>	69,2 ± 0,0 <sup>aA</sup>	40,6 ± 0,0 <sup>cB</sup>	46,0 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	31,6 ± 0,0 <sup>dA</sup>	69,2 ± 0,0 <sup>aA</sup>	40,8 ± 0,0 <sup>cA</sup>	57,8 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Linoleico	0	38,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	1,6 ± 0,0 <sup>dA</sup>	29,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	24,6 ± 0,0 <sup>cA</sup>
	12	38,6 ± 0,0 <sup>aB</sup>	1,7 ± 0,0 <sup>dA</sup>	29,4 ± 0,0 <sup>bB</sup>	12,5 ± 0,0 <sup>cB</sup>
$\alpha$ -linolênico	0	3,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	3,0 ± 0,0 <sup>bA</sup>	2,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>
	12	3,8 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	2,9 ± 0,0 <sup>bA</sup>	1,1 ± 0,0 <sup>cB</sup>
Linoleico: $\alpha$ -linolênico	0	10:0,9	10:1,6	10:1	10:0,9
	12	10:0,9	10:1,6	10:0,9	10:0,9
$\Sigma$ Saturados	0	26,0 ± 0,0 <sup>dA</sup>	29,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>	26,8 ± 0,0 <sup>cB</sup>	27,1 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	26,0 ± 0,0 <sup>dA</sup>	28,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	26,9 ± 0,0 <sup>cA</sup>	28,5 ± 0,0 <sup>bA</sup>
$\Sigma$ Monoinsaturados	0	31,3 ± 0,0 <sup>dB</sup>	69,2 ± 0,0 <sup>aA</sup>	40,6 ± 0,0 <sup>cB</sup>	46,0 ± 0,0 <sup>bB</sup>
	12	31,6 ± 0,0 <sup>dA</sup>	69,2 ± 0,0 <sup>aA</sup>	40,8 ± 0,0 <sup>cA</sup>	57,8 ± 0,0 <sup>bA</sup>
$\Sigma$ Poli-insaturados	0	42,7 ± 0,0 <sup>aA</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>dA</sup>	32,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	27,0 ± 0,0 <sup>cA</sup>
	12	42,4 ± 0,0 <sup>aB</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>dA</sup>	32,3 ± 0,0 <sup>bB</sup>	13,6 ± 0,0 <sup>cB</sup>
Saturado:Mono:Poli	0	1:1,2:1,6	1:2,4:0,1	1:1,5:1,2	1:1,7:1,0
	12	1:1,2:1,6	1:2,4:0,1	1:1,5:1,2	1:2,0:0,5

S: óleo de soja, M: óleo de mamão, SMA<sub>25</sub>:óleo de soja:mamão (75:25 p/p), SMA<sub>50</sub>:óleo de soja:mamão (50:50 p/p).

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Como os ácidos graxos linoleico e  $\alpha$ -linolênico competem pelas enzimas envolvidas nas reações de dessaturação e alongamento de cadeia é importante conhecer a proporção que se encontram nos alimentos (ENSER et al., 2001; SIMOPOULOS, 2008). A relação ideal de ácidos  $\omega 6:\omega 3$  para que o óleo seja considerado adequado para consumo varia entre cada país, como por exemplo, para Canadá é de 4:1 a 10:1; EUA de 2:1 a 3:1 e Japão é 2:1 a 4:1. Por

outro lado, a Organização Mundial de Saúde considera a razão ideal de 5:1 a 10:1 (MARTIN et al., 2006; WHO, 2008). Com exceção do óleo de mamão, os demais óleos apresentaram proporção aproximadamente de 10:1, independente do tempo de estocagem.

O óleo de mamão mostrou ser predominantemente monoinsaturado, enquanto o de soja apresentou maior quantidade de ácidos poli-insaturados. Aos 12 dias, a quantidade de ácidos monoinsaturados aumentou, enquanto a de poli-insaturados diminuiu nos óleos, exceto no de mamão que se mostrou estável. Quanto à relação entre os ácidos graxos saturados, mono e poli-insaturados, os óleos compostos, inicialmente, mostraram valores aproximados aos considerados ideais pela Organização Mundial da Saúde (1:1,5:1) (WHO, 2008). Porém, com 12 dias de estocagem, somente o SMA<sub>25</sub> manteve-se dentro dessas quantidades preconizadas.

Com base nos ácidos graxos, foi obtido o perfil de triacilgliceróis, como mostra a Tabela 4. Nota-se que os óleos apresentaram 19 tipos de triacilgliceróis, exceto o de mamão que mostrou apenas 9 tipos, com destaque para o POO, devido elevada porcentagem de ácido oleico e baixas quantidades de ácidos linoleico e  $\alpha$ -linolênico em relação ao de soja. Os óleos SMA<sub>50</sub> e SMA<sub>25</sub> mostraram quantidades semelhantes de PLO e OLO, inicialmente, evidenciando a influência do óleo de soja sobre o do mamão.

No óleo de soja não foram detectados carotenoides totais, por se tratar de um óleo refinado (Tabela 5). Por outro lado, inicialmente, o óleo de mamão mostrou elevada quantidade de carotenoides totais (38,1  $\mu\text{g/g}$ ), influenciando os óleos SMA<sub>50</sub> e SMA<sub>25</sub> que apresentaram 8,4 e 22,8  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Porém, após a estocagem, a quantidade de carotenoides do óleo de mamão reduziu 79%, influenciando os óleos compostos.

Antes da estocagem, o óleo de mamão mostrou elevada quantidade de compostos fenólicos totais (235,8 mg/kg) em comparação aos demais, por ser um óleo bruto, contribuindo por elevar em 62% a quantidade desses compostos no óleo de soja, uma vez que o SMA<sub>50</sub> apresentou 139,3 mg/kg. Com a estocagem, aos 12 dias, houve aumento de compostos fenólicos nos óleos, possivelmente devido à reação do reagente de Folin-Ciocalteu com outros grupos fenóis (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005)

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

Tabela 4 - Triacilgliceróis dos óleos antes e após estocagem em estufa.

Triacilgliceróis (%)	NCE	Tempo (dias)	S	Ma	SMA <sub>25</sub>	SMA <sub>50</sub>
PPP	(C48:0)	0	1,0	1,4	1,1	1,2
		12	1,0	1,4	1,2	1,4
SPP	(C50:0)	0	0,6	0,9	0,7	0,7
		12	0,6	0,9	0,7	0,8
POP	(C50:1)	0	4,5	12,4	6,2	7,2
		12	4,6	12,2	6,3	10,1
PLP	(C50:2)	0	5,6	-	4,5	3,9
		12	5,6	-	4,6	2,2
POS	(52:1)	0	1,8	4,9	2,4	2,9
		12	1,8	5,0	2,5	4,1
POO	(C52:2)	0	6,5	35,5	11,3	14,6
		12	6,6	35,2	11,5	24,4
PLS	(C52:2)	0	2,2	-	1,8	1,5
		12	2,2	-	1,8	0,9
PLO	(C52:3)	0	16,1	1,6	16,5	15,7
		12	16,2	1,7	16,5	10,6
PLL	(C52:4)	0	10,0	-	6,0	4,2
		12	10,0	-	6,0	1,1
PLnO	(C52:4)	0	1,6	-	1,7	1,5
		12	1,6	-	1,6	0,9
PLnL	(C52:5)	0	2,0	-	1,2	0,8
		12	2,0	-	1,2	-
SOO	(C54:2)	0	1,3	7,1	2,2	2,9
		12	1,3	7,2	2,2	4,9
SLO	(C54:3)	0	3,2	-	3,3	3,1
		12	3,2	-	3,2	2,1
OOO	(C54:3)	0	3,1	33,9	6,8	10,0
		12	3,2	33,9	6,9	19,8
SLL	(C54:4)	0	2,0	-	1,2	0,8
		12	2,0	-	1,2	-
OLO	(C54:4)	0	11,6	2,4	15,0	15,9
		12	11,8	2,5	15,0	12,8
OLL	(C54:5)	0	14,4	-	11,0	8,5
		12	14,4	-	10,8	2,8
OLnO	(C54:5)	0	1,2	-	1,5	1,6
		12	1,2	-	1,5	1,1
OLnL	(C54:6)	0	2,9	-	2,2	1,7
		12	2,8	-	2,1	-

S: óleo de soja, M: óleo de mamão, SMA<sub>25</sub>: óleo de soja:mamão (75:25 p/p), SMA<sub>50</sub>: óleo de soja:mamão (50:50 p/p).

NCE: número de carbono equivalente

P: palmítico, O: oleico, L: linoleico, S: esteárico, Ln:  $\alpha$ -linolênico.

Tabela 5 - Compostos bioativos presentes nos óleos antes e após estocagem em estufa.

Compostos bioativos	Tempo (dias)	S	Ma	SMA <sub>25</sub>	SMA <sub>50</sub>
Carotenoides totais (µg/g)	0	nd	38,1 ± 1,7 <sup>a</sup>	22,8 ± 0,1 <sup>b</sup>	8,4 ± 0,1 <sup>c</sup>
	12	nd	8,1 ± 0,1	nd	nd
Fenólicos totais (mg/kg)	0	85,8 ± 0,6 <sup>dB</sup>	235,8 ± 0,6 <sup>aB</sup>	124,8 ± 3,0 <sup>cB</sup>	139,3 ± 0,1 <sup>bB</sup>
	12	93,7 ± 2,2 <sup>dA</sup>	270,3 ± 0,1 <sup>aA</sup>	163,0 ± 1,9 <sup>cA</sup>	200,1 ± 2,2 <sup>bA</sup>
α-tocoferol (mg/kg)	0	55,7 ± 0,0 <sup>aA</sup>	19,3 ± 0,1 <sup>dB</sup>	45,9 ± 0,1 <sup>bA</sup>	40,0 ± 0,1 <sup>cA</sup>
	12	26,9 ± 0,1 <sup>aB</sup>	26,2 ± 0,0 <sup>bA</sup>	5,3 ± 0,1 <sup>cB</sup>	4,1 ± 0,0 <sup>dB</sup>
γ-tocoferol (mg/kg)	0	161,2 ± 0,1 <sup>aA</sup>	nd	121,0 ± 0,7 <sup>bA</sup>	90,8 ± 0,1 <sup>cA</sup>
	12	150,2 ± 0,1 <sup>aB</sup>	nd	39,4 ± 0,0 <sup>bB</sup>	2,6 ± 0,1 <sup>cB</sup>
δ-tocoferol (mg/kg)	0	48,4 ± 0,0 <sup>aA</sup>	nd	37,4 ± 0,0 <sup>bA</sup>	31,0 ± 0,1 <sup>cA</sup>
	12	41,8 ± 0,0 <sup>aB</sup>	nd	26,3 ± 0,0 <sup>bB</sup>	12,6 ± 0,1 <sup>cB</sup>
Tocoferóis totais (mg/kg)	0	265,2 ± 0,1 <sup>aA</sup>	19,3 ± 0,1 <sup>dB</sup>	204,2 ± 1,2 <sup>bA</sup>	161,8 ± 0,1 <sup>cA</sup>
	12	218,9 ± 0,1 <sup>aB</sup>	26,2 ± 0,0 <sup>cA</sup>	71,0 ± 0,0 <sup>bB</sup>	19,3 ± 0,1 <sup>dB</sup>

S: óleo de soja, M: óleo de mamão, SMA<sub>25</sub>: óleo de soja:mamão (75:25 p/p), SMA<sub>50</sub>: óleo de soja:mamão (50:50 p/p).

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

nd: não detectado (limites de detecção α-tocol ≤ 3,15 mg/kg, γ-tocol ≤ 8,65 mg/kg, δ-tocol ≤ 2,30 mg/kg).

Os isômeros α-, γ- e δ-tocoferóis foram detectados nos óleos, exceto no de mamão. A quantidade de α-tocoferol foi maior no óleo de soja (55,7 mg/kg) e, conseqüentemente, no SMA<sub>25</sub> (45,9 mg/kg) devido ser constituído por 75% de óleo de soja. Entre os isômeros, destacou-se o γ-tocoferol, que é muito importante, pois tem propriedades anti-inflamatórias, anticancerígenas, alivia colite moderada, além disso, em combinação com a cessação do tabagismo melhora a função endotelial vascular, dentre outras propriedades (JIANG et al., 2013). Com 12 dias de estocagem, verificou-se redução na quantidade de tocoferóis totais, exceto no óleo de mamão.

## CONCLUSÕES

Os óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa apresentaram modificações nas propriedades físico-químicas com o tempo, porém o óleo de mamão foi o que obteve menor degradação, visto que se manteve com valores de *p*-anisidina e totox constantes.

O ácido oleico se sobressaiu nos óleos, exceto no de soja que mostrou ser, predominantemente, composto por ácido linoleico. Ao final da estocagem em estufa houve

aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e/ou monoinsaturados e diminuição dos poli-insaturados.

Houve uma elevada redução nos teores de carotenoides dos óleos, exceto no óleo de mamão, que apresentou retenção de 21%. O isômero  $\gamma$ -tocoferol se sobressaiu nos óleos de soja e nos compostos. Entre os óleos compostos, o S<sub>Ma25</sub> apresentou elevadas quantidades de tocoferóis totais, devido a maior quantidade de óleo de soja. Ao final do processo, os tocoferóis totais diminuíram, exceto para o óleo de mamão, por ser um óleo bruto.

Assim, as sementes de mamão apresentam potencial como matéria-prima para a extração de óleos. Constatou-se que a estabilidade do óleo de soja foi aumentada com a adição de 50% de óleo de mamão, quando submetido a estocagem em estufa.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, New York, v. 40, p. 557-562, 1995.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. **Sciences des Aliments**, Dijon, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.

CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex Stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

ENSER, M.; SCOLLAN, N.; GULATI, S.; RICHARDSON, I.; NUTE, G.; WOOD, J. The effects of ruminally-protected dietary lipid on the lipid composition and quality of beef muscle. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MEAT SCIENCE AND TECHNOLOGY, 47th, Poland. **Anais...** Poland: Meat and Fat Research Institute, 2001. v. 1, p. 12-13.

GANESAN, K.; SUKALINGAM, K.; XU, B. Impact of consumption and cooking manners of vegetable oils on cardiovascular diseases- a critical review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 71, n. 1, p. 132-154, 2017.

GHAZANI, S. M.; MARANGONI, A. G. **Healthy Fats and Oils**. 2. ed. Elsevier Ltd., 2015.

GÓMEZ-ALONSO, S.; MANCEBO-CAMPOS, V.; SALVADOR, M. D.; FREGAPANE, G. Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgen olive oil during 21 months storage at room temperature. **Food Chemistry**, London, v. 100, n. 1, p. 36-42, 2007.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, London, v. 77, n. 4, p. 503-510, 2002.

JIANG, Q.; JIANG, Z.; HALL, Y. J.; JANG, Y.; SNYDER, P. W.; BAIN, C.; HUANG, J.; JANNASCH, A.; COOPER, B.; WANG, Y.; MORELAND, M. Gamma-tocopherol attenuates moderate but not severe colitis and suppresses moderate colitis-promoted colon tumorigenesis in mice. **Free Radical Biology and Medicine**, Los Angeles, v. 65, n. 1, p. 1069-1077, 2013.

KRISHNA, K.; PARIDHAVI, M.; PATEL, J. A. Review on nutritional, medicinal and pharmacological properties of papaya (*Carica papaya* Linn.). **Natural Product Radiance**, v. 7, n. 4, p. 364-373, 2008.

KUMAR, N. S.; SREEJA DEVI, P. S. The surprising health benefits of papaya seeds: a review. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**. v. 6, n. 1, p. 424-429, 2017.

LEE, W. J.; LEE, M. H.; SU, N. W. Characteristics of papaya seed oils obtained by extrusion-expelling processes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 91, n. 1, p. 2348-2354, 2011.

MALACRIDA, C.R.; KIMURA, M.; JORGE, N. Characterization of a high oleic oil extracted from papaya (*Carica papaya* L.) seeds. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 4, p. 929-934, 2011.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids: importance and occurrence in foods. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 6, p. 761-770, 2006.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 680 p.

PARRY, J.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 6, p. 566-573, 2005.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2004. 71 p.

SAVVA, S. C.; KAFATOS, A. **Vegetable oils: dietary importance**. 1. ed. Elsevier Ltd., 2015.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

SILVA JUNIOR, E. V.; MELO, L. L.; MEDEIROS, R. A. B.; BARROS, Z. M. P.; AZOUBEL, P. M. Influence of ultrasound and vacuum assisted drying on papaya quality parameters. **Food Science and Technology**, London, v. 97, p. 317-322, 2018.

SIMOPOULOS, A. P. The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. **Experimental Biology and Medicine**, New York, v. 233, n. 1, p.674-688, 2008.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, p. 144-158, 1965.

WHO. World Health Organization. **Interim summary of conclusions & dietary recommendations on total fat & fatty acids**. Geneva, Switzerland, 2008. (The joint FAO/WHO expert consultation on fats & fatty acids in human nutrition).

# AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE SOJA (*Glycine max* L.), GIRASSOL (*Helianthus annuus* L.) E COCO (*Cocos nucifera* L.) SOB AQUECIMENTO

## Capítulo 7

Andressa Alves Pinheiro<sup>1</sup>; Débora Maria Moreno Luzia<sup>2</sup>; Neuza Jorge<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Minas Gerais - UEMG.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

Os óleos de soja e girassol são predominantemente poli e monoinsaturados, o que os tornam mais instáveis sob elevadas temperaturas e susceptíveis à oxidação. Por outro lado, o óleo de coco, saturado, tem menor potencial para oxidação e possui elevada estabilidade oxidativa. Óleos compostos podem ser altamente benéficos e servirem como alternativas para consumidores e indústria alimentícia. O objetivo do presente trabalho foi avaliar os óleos vegetais quanto às propriedades físico-químicas e ao teor de tocoferóis quando submetidos a altas temperaturas. Os óleos de soja (S), girassol (G), coco (C) e os compostos soja:coco (SC - 75:25, v/v) e girassol:coco (GC - 75:25, v/v) foram submetidos ao aquecimento a 180°C por 15 horas, cujas amostras foram avaliadas em diferentes intervalos de tempo (0, 5, 10 e 15 horas). Na avaliação da qualidade, foi possível observar que o óleo de coco apresentou menor degradação em relação aos demais. Quanto aos óleos compostos, pode-se destacar o GC como o mais eficiente em inibir a oxidação, devido ao menor nível de ácidos graxos poli-insaturados. Na termoxidação, SC e GC quando comparados a S e G, conseguiram minimizar os índices de compostos primários e secundários de degradação, além de reduzir em 40% a formação de compostos polares totais. Ao comparar os óleos compostos, o SC apresentou maior teor de tocoferóis totais, enquanto o GC obteve maior quantidade de vitamina E, maior estabilidade oxidativa e menor degradação. Portanto, é viável a aplicação de óleos compostos como SC e GC em processos que envolvam elevadas temperaturas.

Palavras-chave: estabilidade oxidativa; soja; girassol; coco; termoxidação



## INTRODUÇÃO

A produção de óleos vegetais é cada vez maior devido ao aumento do consumo, uma vez que, grande parte da população tem usado estes óleos como substituto das gorduras animais. Os óleos vegetais são produtos de grande importância para a dieta humana, pois os ácidos graxos que os constituem, contribuem para o funcionamento do metabolismo e quando consumidos de maneira adequada são importantes para prevenção de doenças degenerativas e comprometimento dos órgãos vitais (SAVVA; KAFATOS, 2016).

No âmbito industrial, os óleos vegetais são largamente empregados na preparação de alimentos e rações animais, desenvolvimento de novos produtos, fabricação de biodiesel, entre outros. Entretanto, quando utilizados em elevadas temperaturas, podem se degradar e, conseqüentemente, formar compostos tóxicos à saúde humana, além de prejudicarem a qualidade sensorial do produto (XIE et al., 2019). Desse modo, surgiram os óleos compostos que são formados a partir da mistura de dois ou mais tipos de óleos que podem aumentar a estabilidade oxidativa e contribuir para melhorar suas características físico-químicas (O'BRIEN, 2008). Além disso, a mistura dos óleos pode contribuir com uma provável melhoria na qualidade nutricional, uma vez que mais compostos bioativos poderão estar presentes.

O óleo de soja é constituído majoritariamente por ácidos graxos insaturados como o linoleico, que é um ácido graxo essencial, fundamental para o funcionamento do organismo (MIYOSHI et al., 2011). Os ácidos graxos poli-insaturados ( $\omega 3$  e  $\omega 6$ ) presentes no óleo de soja são altamente benéficos para a saúde, pois podem reduzir os níveis de colesterol e LDLc presentes no sangue e neutralizar os níveis da proteína da hepatite C no metabolismo lipídico (SUÁREZ-MAHECHA et al., 2002; MIYOSHI et al., 2011). Outros compostos minoritários, porém, importantes que estão presentes no óleo de soja são os fitosteróis ( $\beta$ -sitosterol, campesterol e estigmasterol) (CODEX, 2015). Entretanto, o óleo apresenta baixa estabilidade oxidativa devido à presença de ácidos graxos poli-insaturados que fazem com que seja instável e oxide rapidamente em processos térmicos (GUNSTONE, 2011).

O óleo de girassol médio oleico quando comparado a outros óleos vegetais, apresenta elevadas estabilidades oxidativa e térmica devido à grande quantidade de ácido oleico (SEILER; GULYA, 2016). Outros componentes minoritários presentes são campesterol,  $\beta$ -

sitosterol,  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol, etc. (CODEX, 2015). Embora o óleo de girassol médio oleico apresente de 42 a 72% de ácido oleico, que auxilia na redução do risco das doenças cardíacas, por diminuir as lipoproteínas de colesterol de baixa densidade (LDLc) e aumentar as lipoproteínas de alta densidade (HDLc) (MAHAN; SCOTT-STUMP, 2010), pode também ser facilmente oxidado em altas temperaturas.

A utilização do óleo de coco tem aumentado devido aos possíveis efeitos na saúde e maior estabilidade oxidativa, ocasionada principalmente pelos ácidos graxos saturados de cadeia média. De acordo com Nitbani et al. (2016), o óleo de coco tem praticamente 50% do ácido graxo láurico (C12:0), que é rapidamente hidrolisado por lipases, além de ser facilmente transportado para o fígado e convertido em energia ou corpos cetônicos, tornando-o facilmente digerido (DAYRIT, 2015; RIBEIRO, 2017). Esta presença faz com que o óleo de coco seja mais estável em processos térmicos, contribuindo assim, para melhor conservação das características físico-químicas e sensoriais dos produtos.

Segundo o *Indian Council of Medical Research* (ICMR, 1989) e a *American Heart Association* (LaRosa et al., 1990), sob o ponto de vista nutricional para a manutenção de uma dieta equilibrada, a melhor proporção a ser consumida diariamente de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados é de aproximadamente 1:1:1.

O processo oxidativo de óleos e gorduras é responsável pela degradação dos ácidos graxos que alteram as características sensoriais dos produtos, além de degradar compostos minoritários como as vitaminas e ácidos graxos essenciais, e formar compostos tóxicos ao organismo humano (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). Tais circunstâncias explicam a importância de conduzir estudos sobre óleos vegetais mais estáveis quando submetidos à elevadas temperaturas, porém que também forneçam benefícios à saúde humana ao serem consumidos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Os óleos de soja (S) e girassol médio oleico (G) refinados sem adição de antioxidantes sintéticos e o de coco (C) extra virgem, prensado a frio, foram adquiridos no comércio local de São José do Rio Preto-SP. Para definir a formulação dos óleos compostos

foi realizado teste preliminar com a intenção de se obter a proporção aproximada de 1:1:1 de ácidos graxos saturados, monoinsaturado e poli-insaturados, respectivamente. Os óleos S, G e C foram utilizados na proporção de 100, enquanto S:C e G:C na proporção 75:25 v/v.

## Termoxidação

Os óleos foram submetidos à termoxidação de modo descontínuo, conduzida em chapa aquecida a  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  com 0,4/cm de superfície/volume. Amostras foram tomadas em 0, 5, 10 e 15 horas de aquecimento, armazenadas em frascos de vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e acondicionadas à temperatura de  $-18^\circ\text{C}$  até o momento das análises.

## Métodos

Para as determinações dos índices de peróxidos,  $\rho$ -anisidina e ácidos dienoicos conjugados foram utilizados os métodos oficiais da AOCS (2009), cujos resultados foram expressos em meq/kg para peróxidos e em porcentagem para dienos conjugados. O valor total de oxidação foi calculado por meio da equação:  $\text{Totox} = 2 (\text{IP}) + (\text{I}\rho\text{A})$  (SHAHIDI, 2005). Os compostos polares totais foram analisados por meio do método cromatográfico proposto por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000) e expressos em porcentagem. A estabilidade oxidativa foi determinada segundo a AOCS (2009) utilizando o instrumento Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) a  $110^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de 20 L/h, expressa em horas.

A preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada conforme adaptação do método descrito por Hartman e Lago (1973) em uma micro-escala e o perfil de ácidos graxos foi determinado de acordo com o método AOCS Ce 1-62 (2009) por cromatografia de gás capilar-CGC, usando um Agilent série 6850 CG, sistema equipado com coluna capilar de 60 m Agilent DB-23 (50% cianopropil-metilpolisiloxano), com diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme. As condições cromatográficas foram as seguintes: fluxo da coluna = 1,0 mL/min.; velocidade linear 24 cm/s; temperatura do detector  $280^\circ\text{C}$ ; temperatura do injetor  $250^\circ\text{C}$ ; temperatura do forno a  $110^\circ\text{C}$  por 5 min, aumentando de  $110$  a  $215^\circ\text{C}$  a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , seguido por  $215^\circ\text{C}$  durante 34 min.; sendo o gás de arraste o hélio; volume injetado 1,0  $\mu\text{L}$ ; *split* 1:50. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação entre os tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos com os componentes

separados das amostras e a análise qualitativa foi feita por normalização de área. Utilizou-se como padrão uma mistura composta por 37 ésteres de ácidos graxos (Supelco) de C4:0 a C24:1, com grau de pureza entre 99,1 e 99,0%. A quantidade de cada ácido graxo foi expressa em porcentagem (%).

Os teores de tocoferóis foram determinados pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, CA, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, CA, Estados Unidos) e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg. O teor de vitamina E foi calculado conforme método descrito por McLaughlin e Weihrauch (1979), sendo os fatores de conversão os seguintes:  $\alpha$ -tocoferol x 1,0;  $\beta$ -tocoferol x 0,40;  $\gamma$ -tocoferol x 0,10 e  $\delta$ -tocoferol x 0,01, e o resultado expresso como equivalentes de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg).

## **Análise estatística**

O ensaio experimental foi realizado no delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (tratamentos x tempos). Os resultados obtidos das determinações analíticas para os tratamentos foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Propriedades físico-químicas**

Na Tabela 1, observa-se que o óleo de soja apresentou maior valor de ácidos dienoicos conjugados com 0,3%, enquanto os óleos compostos, SC e GC, atingiram menores valores, 0,2% devido à influência do óleo de coco (0,1%).

O valor máximo de peróxidos permitido para óleos refinados e virgens ou prensados a frio é de 10 e 15 meq/kg, respectivamente (CODEX, 2015). Os óleos estudados apresentaram valores bem abaixo do que preconiza a legislação, além disso, o óleo de coco mostrou o menor valor, 0,8 meq/kg, devido à sua composição majoritária de ácidos graxos saturados de cadeia média que favorecem a estabilidade oxidativa. Entretanto, ao comparar os óleos compostos, verificou-se que o SC mostrou maior valor, 1,7 meq/kg, devido ao efeito sinérgico entre óleos de soja e coco ter sido maior do que o ocasionado entre girassol e coco.

Tabela 1 - Caracterização dos óleos de soja, girassol médio oleico, coco e seus compostos.

Análises	S	G	C	SC	GC
Dienos conjugados (%)	0,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>ab</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>ab</sup>
Peróxidos (meq/kg)	1,0 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>d</sup>	1,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,0 <sup>b</sup>
$\rho$ -Anisidina	2,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,0 <sup>d</sup>	1,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,7 ± 0,0 <sup>c</sup>
Totox	4,1 ± 0,2 <sup>c</sup>	4,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	3,1 ± 0,0 <sup>d</sup>	5,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	4,7 ± 0,0 <sup>b</sup>
Compostos polares (%)	5,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	3,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,3 ± 0,1 <sup>c</sup>	2,4 ± 0,3 <sup>c</sup>	2,3 ± 0,2 <sup>c</sup>
Estabilidade oxidativa (h)	5,6 ± 0,0 <sup>c</sup>	5,8 ± 0,0 <sup>c</sup>	100,5 ± 0,5 <sup>a</sup>	7,5 ± 0,3 <sup>b</sup>	8,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
Ácidos graxos (%)					
$\Sigma$ Saturados	16,6 ± 0,1 <sup>d</sup>	10,4 ± 0,0 <sup>e</sup>	91,8 ± 0,2 <sup>a</sup>	33,9 ± 0,1 <sup>b</sup>	30,3 ± 0,1 <sup>c</sup>
$\Sigma$ Monoinsaturados	25,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	47,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	6,4 ± 0,1 <sup>e</sup>	20,6 ± 0,1 <sup>d</sup>	37,7 ± 0,0 <sup>b</sup>
$\Sigma$ Poli-insaturados	58,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	41,6 ± 0,2 <sup>c</sup>	1,9 ± 0,0 <sup>e</sup>	45,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	32,0 ± 0,0 <sup>d</sup>
*Sat:Mono:Poli	1:1,5:3,5	1:4,6:4,0	1:0,07:0,02	1:0,6:1,3	1:1,2:1,1

S: óleo de soja; G: óleo de girassol; C: óleo de coco; SC: óleo de soja:coco; GC: óleo de girassol:coco.

\*Proporção entre ácidos graxos saturados:monoinsaturados:poli-insaturados.

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

O óleo de coco apresentou o menor índice de  $\rho$ -anisidina com 1,5, seguido pelos compostos GC (1,7) e SC (1,8). Pode-se observar que os óleos compostos apresentaram menor degradação que os óleos de soja e girassol, embora todos se encontraram dentro do limite máximo, que é 10, para um óleo ser considerado de boa qualidade (GUILLÉN; CABO, 2002).

Segundo Berset e Culivier (1996), uma matéria graxa bem conservada, apresenta valor totox inferior a 10. Os menores valores encontrados são referentes aos óleos de coco e soja, 3,1 e 4,1, respectivamente. Comparando os óleos compostos SC e GC, pode-se afirmar que embora tenham se diferenciado estatisticamente, apresentaram resultados satisfatórios dentro do limite estipulado.

Inicialmente, os óleos C, SC e GC não se diferenciaram estatisticamente e obtiveram resultados inferiores a 2,4% de compostos polares. Entretanto, o óleo de soja apresentou maior valor de degradação com 5,7%, por ser o óleo mais insaturado, ou seja, mais susceptível a deterioração.

O óleo de coco, composto majoritariamente por ácidos graxos saturados, atingiu o maior índice de estabilidade oxidativa, chegando a um período de indução de 100 h, enquanto soja e girassol atingiram 5 h. Por outro lado, os óleos compostos não se diferenciaram estatisticamente e obtiveram valores entre 7 e 8 h de estabilidade, ou seja, em média 2,5 h a mais que seus óleos puros, demonstrando a influência benéfica do óleo de coco na estabilidade e a validação da formulação dos óleos compostos.

A composição em ácidos graxos dos óleos vegetais pode ser determinada de acordo com sua quantidade de saturados, monoinsaturados ou poli-insaturados, indicando assim, a diferença entre eles. O S é o mais poli-insaturado com 58%, compostos por ácidos graxos que auxiliam no combate a diversas doenças, apresentando proporção entre saturados, monoinsaturados e poli-insaturados (sat:mono:poli) de 1:1,5:3,5.

O óleo de girassol médio oleico tem como constituinte majoritário o ácido oleico, sendo predominantemente monoinsaturado, o que confere maior estabilidade oxidativa quando comparado com o óleo de soja. Apresenta a proporção de sat:mono:poli de 1:4,6:4,0.

O óleo de coco possui aproximadamente 92% de ácidos graxos saturados e é constituído majoritariamente pelo ácido láurico (47,6%). Por ser altamente saturado, esse óleo é mais estável do que soja e girassol quando exposto a altas temperaturas. Sua proporção sat:mono:poli é 1:0,07:0,02.

O óleo SC é constituído em sua maior parte por ácidos graxos poli-insaturados (45,5%). Embora o SC seja majoritariamente poli-insaturado foi menos oxidado que o S, apresentando proporção sat:mono:poli de 1:0,6:1,3.

O composto GC é constituído em maior parte por ácidos monoinsaturados (37,7%). Quando comparado ao G possui menor quantidade de poli-insaturados e maior de monoinsaturados, portanto, é mais estável termicamente. A proporção sat:mono:poli é de 1:1,2:1,1, sendo o GC o óleo que mais se aproximou da proporção recomendada pelo *Indian Council of Medical Research* (ICMR, 1989) e *American Heart Association* (LaROSA et al., 1990).

## Termoxidação

Observa-se na Figura 1a, que os ácidos dienóicos conjugados apresentaram aumento ao longo do tempo de aquecimento para os óleos estudados. Os óleos compostos obtiveram menores índices de ácidos dienóicos, quando comparados aos óleos de soja e girassol, demonstrando o efeito sinérgico da composição. A partir de 10 horas de termoxidação houve aumento significativo na formação de ácidos dienóicos conjugados com os menores valores para C e GC que conseguiram evitar a degradação em 18 e 4,5%, respectivamente, quando comparados aos óleos de soja e girassol. O óleo de soja obteve maior formação de ácidos dienóicos conjugados, atingindo 3%. O óleo composto GC obteve menores valores que o SC, provavelmente, por ser menos insaturado.

Os óleos apresentaram seus valores totox aumentados, conforme o tempo de aquecimento (Figura 1b). O óleo de soja inicialmente obteve 4,06, enquanto o óleo de girassol e os compostos, SC e GC, apresentaram os maiores valores totais de oxidação. Berset e Cuvelier (1996) propõem que o limite máximo para totox seja 10, portanto, inicialmente, os óleos encontram-se abaixo desse limite. Os óleos de soja e girassol expressaram aumento gradativo do tempo inicial para 5 horas de aquecimento, entretanto, de 5 a 15 horas, embora se diferenciaram estatisticamente, mantiveram baixa taxa de aumento na degradação dos óleos.

A formação de compostos polares totais aumentou gradativamente para todos os óleos com o aumento do tempo de termoxidação, conforme Figura 1c. Os óleos mais insaturados, S e G, apresentaram os maiores teores de compostos polares, atingindo ao final das 15 horas, 42,5 e 43,2%, respectivamente, por serem mais susceptíveis à oxidação. Entretanto, os demais óleos não se diferenciaram estatisticamente e mantiveram ao longo da termoxidação menores porcentagens de compostos polares. Com 15 horas, os óleos C, SC e GC apresentaram redução de aproximadamente 40% quando comparados aos óleos S e G.

Segundo Lee (2009), um óleo de boa qualidade não deve ultrapassar 25% de compostos polares totais em processo de aquecimento, caso contrário, deverá ser descartado. Logo, pode-se observar que S e G devem ser descartados a partir de 5 horas de termoxidação, entretanto, os demais podem ser utilizados até 15 horas. Portanto, é possível concluir que ácidos graxos majoritariamente saturados, do óleo de coco, contribuíram para menor oxidação dos óleos.

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

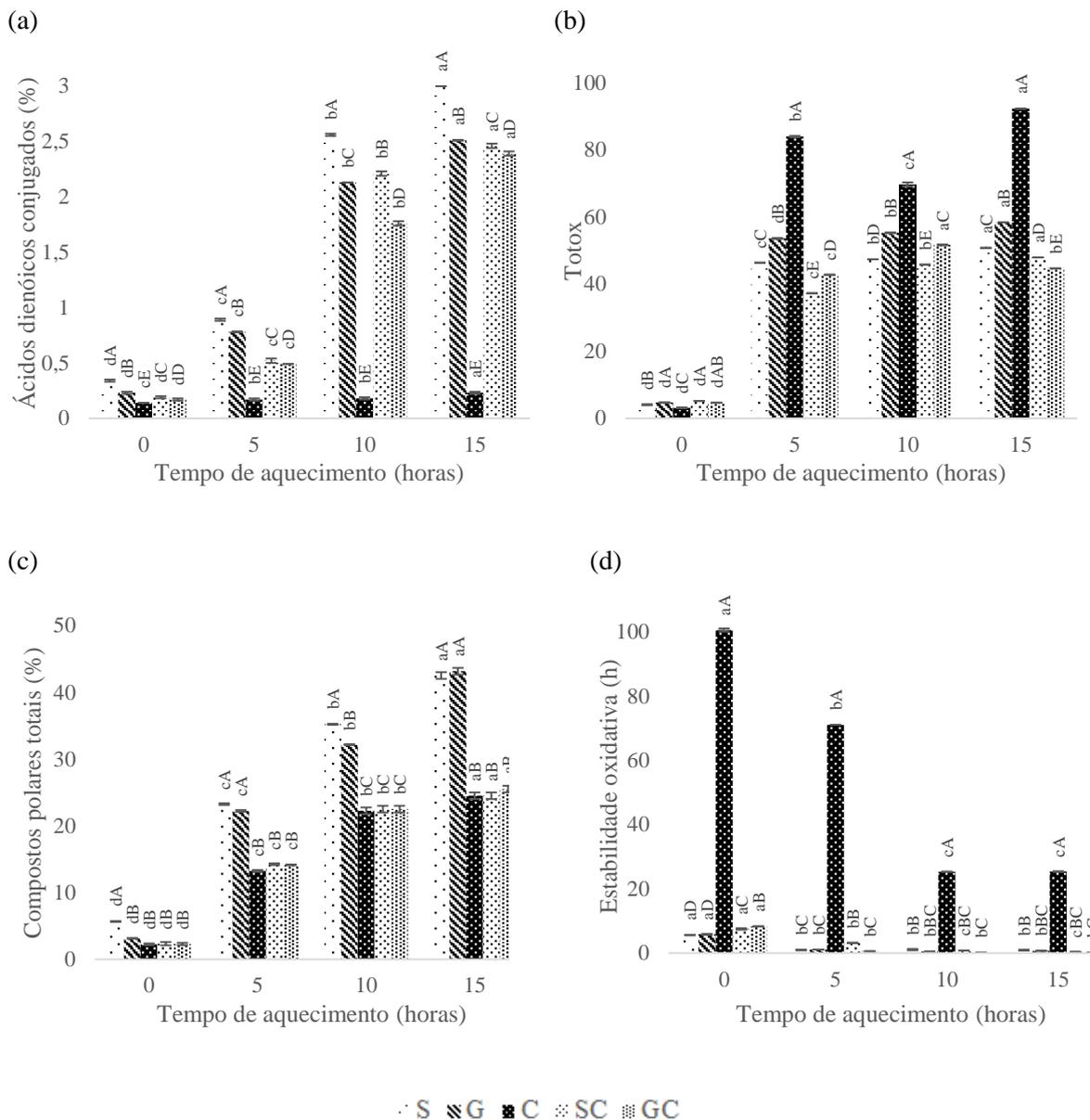


Figura 1 - Propriedades físico-químicas dos óleos de soja (S), girassol médio oleico (G), coco (C) e seus compostos, durante aquecimento a 180°C.

Para cada tempo, médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Para cada óleo, médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A estabilidade oxidativa dos óleos diminuiu ao longo da termoxidação (Figura 1d). O destaque inicial é para o óleo de coco com 100,5 h de estabilidade, ou seja, aproximadamente 90% mais estável que os demais. Com decorrer da termoxidação, S e G não se diferenciaram estatisticamente e com 15 horas de aquecimento apresentaram maior

estabilidade do que SC e GC. Comparando SC e GC, nota-se que o SC possui maior estabilidade oxidativa, devido a presença de  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Tabela 2) que agem como antioxidantes naturais protegendo o óleo da oxidação.

O óleo de coco foi o mais estável durante o ensaio de termoxidação, com os menores índices de ácidos dienólicos conjugados, compostos polares totais e 25 horas de estabilidade oxidativa ao final de 15 horas de aquecimento quando comparado com soja e girassol médio oleico. Os compostos SC e GC pouco se diferenciaram estatisticamente, entretanto, ao serem comparados a S e G obtiveram menor oxidação primária e secundária e maior estabilidade oxidativa.

O  $\alpha$ -tocoferol é responsável por proteger o metabolismo humano de reações indesejáveis de oxidação (DEBIER; LARONDELLE, 2005). É possível observar, conforme Tabela 2, que o óleo de coco não apresentou nenhum teor de tocoferóis.

O óleo de soja e SC apresentaram baixos níveis de  $\alpha$ -tocoferol com perdas consideráveis de aproximadamente 68 e 71% do isômero, respectivamente, em 5 horas de aquecimento. Por outro lado, o óleo de girassol e GC apresentaram altos níveis do isômero no tempo inicial e perdas de 81 e 95%, respectivamente, em 5 horas de aquecimento. Logo, os óleos compostos foram mais sensíveis ao aquecimento em relação a perda de  $\alpha$ -tocoferol. Veronezi e Jorge (2018) analisaram os teores de  $\alpha$ -tocoferol do óleo de soja, e dos óleos compostos soja-mamão e soja-melão e encontraram inicialmente 57,6; 53,6 e 51,07 mg/kg, respectivamente.

O isômero  $\gamma$ -tocoferol foi detectado apenas nos óleos de soja e SC nos tempos 0 e 5 horas. É possível observar que o óleo de soja apresentou maior índice deste isômero em ambos os tempos, mas perdeu 77% em 5 horas, enquanto o SC apresentou perda menor, 73%. O isômero de  $\delta$ -tocoferol foi detectado para os óleos S e SC até 10 horas de termoxidação. Ao final, o S apresentou perda de 66%, enquanto o SC em 10 horas apresentou perda de 57%. Já em 15 horas este não foi mais detectado.

O óleo de soja apresentou os maiores teores de tocoferóis totais, sendo detectados com até 15 horas de termoxidação, tendo ao final do período perda de 93%, enquanto seu composto SC teve perda final ao longo de 10 horas de 91%. Por outro lado, os óleos G e GC apresentaram elevada quantidade do isômero  $\alpha$ -tocoferol no tempo inicial e cuja presença foi detectada até 5 horas de termoxidação.

Tabela 2 - Análise de tocoferóis dos óleos de soja, girassol, coco e seus compostos.

Tocoferóis (mg/kg)/ Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	5	10	15
<b>α-tocoferol</b>				
S	27,5 ± 0,0 <sup>aC</sup>	8,8 ± 0,0 <sup>bB</sup>	nd	nd
G	134,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	25,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	nd	nd
C	nd	nd	nd	nd
SC	22,5 ± 0,0 <sup>aD</sup>	6,5 ± 0,0 <sup>bC</sup>	nd	nd
GC	120,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>	5,2 ± 0,0 <sup>bD</sup>	nd	nd
<b>γ-tocoferol</b>				
S	128,7 ± 0,0 <sup>aA</sup>	29,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	nd	nd
G	nd	nd	nd	nd
C	nd	nd	nd	nd
SC	107,8 ± 2,9 <sup>aB</sup>	28,4 ± 0,1 <sup>bA</sup>	nd	nd
GC	nd	nd	nd	nd
<b>δ-tocoferol</b>				
S	39,8 ± 0,1 <sup>aA</sup>	30,8 ± 0,0 <sup>bA</sup>	18,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	13,6 ± 0,1 <sup>d</sup>
G	nd	nd	nd	nd
C	nd	nd	nd	nd
SC	36,4 ± 0,5 <sup>aB</sup>	26,5 ± 0,6 <sup>bB</sup>	15,8 ± 0,1 <sup>cB</sup>	nd
GC	nd	nd	nd	nd
<b>Totais</b>				
S	196,0 ± 0,2 <sup>aA</sup>	68,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	18,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	13,6 ± 0,1 <sup>d</sup>
G	134,9 ± 0,0 <sup>aC</sup>	25,1 ± 0,0 <sup>bC</sup>	nd	nd
C	nd	nd	nd	nd
SC	166,7 ± 4,8 <sup>aB</sup>	61,4 ± 1,5 <sup>bB</sup>	15,8 ± 0,3 <sup>cB</sup>	nd
GC	120,5 ± 0,1 <sup>aD</sup>	5,2 ± 0,0 <sup>bD</sup>	nd	nd
<b>Vitamina E</b>				
S	45,4 ± 0,0 <sup>aC</sup>	13,1 ± 0,0 <sup>bB</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>cA</sup>	0,1 ± 0,1 <sup>c</sup>
G	134,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	25,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	nd	nd
C	nd	nd	nd	nd
SC	37,5 ± 0,0 <sup>aD</sup>	10,6 ± 0,1 <sup>bC</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>cA</sup>	nd
GC	120,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>	5,2 ± 0,0 <sup>bD</sup>	nd	nd

S: óleo de soja; G: óleo de girassol; C: óleo de coco; SC: óleo de soja:coco; GC: óleo de girassol:coco. nd: não detectado (limites de detecção: α-tocol ≤ 3,15 mg/kg; γ-tocol ≤ 8,65 mg/kg; δ-tocol ≤ 2,30 mg/kg). Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Pazzoti et al. (2018) observaram que os óleos compostos apresentaram maiores retenções de tocoferóis totais, destacando o óleo composto por linhaça e algodão (50:50) com 90,81% no final da estocagem em estufa a 60°C.

A vitamina E foi detectada até 5 horas nos óleos G e GC, embora seus valores tenham caído drasticamente. O óleo em que a vitamina E mais resistiu à termoxidação foi o S, permanecendo até 15 horas, enquanto no óleo composto SC, resistiu até 10 horas.

## CONCLUSÕES

As análises físico-químicas realizadas na caracterização dos óleos demonstraram que o C obteve menor oxidação, conseqüentemente, maior estabilidade oxidativa. Dentre os óleos compostos, o GC atingiu proporção mais próxima de 1:1:1 em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados, respectivamente.

Durante 15 horas de termoxidação, SC e GC quando comparados a S e G, conseguiram minimizar os índices de compostos primários e secundários de degradação, além de reduzir em 40% a formação de compostos polares totais. Ao comparar os óleos compostos, o SC apresentou maior teor de tocoferóis totais, enquanto o GC apresentou maior quantidade de vitamina E.

Apesar do óleo de girassol ser médio oleico e o de soja poli-insaturado, ambos apresentaram bons resultados, quando se juntaram ao coco formando SC e GC. SC foi resistente à oxidação devido a presença de antioxidantes naturais provenientes do S e a composição de ácidos graxos saturados provenientes do C. Da mesma forma, GC conseguiu resultados melhores que S e G devido a sua composição equilibrada em ácidos graxos saturados e monoinsaturados. Portanto, torna-se viável a aplicação de óleos compostos como SC e GC em processos que envolvam elevadas temperaturas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de mestrado e produtividade em pesquisa.

## REFERÊNCIAS

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, 6 ed. Champaign, 2009.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006, p. 237.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. **Sciences des Aliments**, Dijon, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex Stan 210-2015**: codex standard for vegetable oils. Codex Alimentarius, Roma, Italia, rev. 3, amendment 2015.

DAYRIT, F. M. The properties of lauric acid and their significance in coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 92, n.1, p. 1-15, 2015.

DEBIER, C.; LARONDELLE, Y. Vitamins A and E: metabolism, roles and transfer to offspring. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 93, n. 2, p. 153-174, 2005.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data *versus* peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, London, v. 77, n. 4, p. 503-510, 2002.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011, p. 376.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 1, p. 475-476, 1973.

ICMR. Indian Council for Medical Research. **Nutrient requirements and recommended daily allowances for Indians**. New Delhi, p. 53-60, 1989.

LaROSA, J. C.; HUNNINGHAKE, D.; BUSH, D.; CRIQUI, M. H.; GETZ, G. S.; GOTTO JR, A. M.; GRUNDY, S. M.; RAKITA, L.; ROBERTSON, R. M.; WEISFELDT, M. L. The cholesterol facts. A summary of the evidence relating dietary fats, serum cholesterol, and coronary heart disease. A joint statement by the American Heart Association and the National Heart, Lung, and Blood Institute. The Task Force on Cholesterol Issues, American Heart Association. **Circulation**, Dallas, v. 81, n. 5, p. 1721-1733, 1990.

LEE, C. H. How to manage the frying oil quality. **Taiwan Food News**, Taipei, v. 232, p. 38-42, 2009.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. K. **Alimentos, nutrição e dietoterapia**. São Paulo: Roca, 2010.

McLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

MIYOSHI, H.; MORIYA, K.; TSUTSUMI, T.; SHINZAWA.; FUJIE, H.; SHINTANI, Y.; FUJINAGA, H.; GOTO, K.; TODOROKI, T.; SUZUKI, T.; MIYAMURA, T.; MATSUURA, Y.; YOTSUYANAGI, H.; KOIKE, K. Pathogenesis of lipid metabolism disorder in hepatitis C: polyunsaturated fatty acids counteract lipid alterations induced by the core protein. **Journal of Hepatology**, Genebra, v. 54, n. 3, p. 432-438, 2011.

NITBANI, F. O.; JUMINA, J.; SISWANTA, D.; SOLIKHAH, E. N. Isolation and antibacterial activity test of lauric acid from crude coconut oil (*Cocos nucifera* L.). **Procedia Chemistry**, local, v. 18, p. 132-140, 2016.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 680 p.

PAZZOTI, G.; SOUZA, C.; VERONEZI, C.; LUZIA, D.; JORGE, N. Evaluation of oxidative stability of compound oils under accelerated storage conditions. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 61, 2018.

RIBEIRO, L. A verdade científica sobre um superalimento funcional denominado óleo de coco. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, Maringá, v. 18, n. 3, p. 109-117, 2017.

SAVVA, S. C.; KAFATOS, A. Vegetable oils: dietary importance. In: SMITHERS, G. (Ed). **Reference module in food science**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 365-372.

SEILER, G. J.; GULYA, T. J. Sunflower: overview. In: SMITHERS, G. (Ed). **Reference module in food science**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2016, p.1-7.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

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

SUÁREZ-MAHECHA, H.; FRANCISCO, A.; BEIRÃO, L. H.; BLOCK, J. M.; SACCOL, A.; PARDO-CARRASCO, S. Importância de ácidos graxos poli-insaturados 20 presentes em peixes de cultivo e de ambiente natural para a nutrição humana. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 101-110, 2002.

VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Effect of *Carica papaya* and *Cucumis melo* seed oils on the soybean oil stability. **Food Science and Biotechnology**, Busan, v. 22, n. 4, p. 1031-1040, 2018.

XIE, Y. S.; JIANG, M.; LI, Y.; GUO, Y.; CHENG, H.; QIAN, W.; YAO, H. Evaluation on the formation of lipid free radicals in the oxidation process of peanut oil. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 104, p. 24-29, 2019.

# COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE BURITI (*Mauritia flexuosa* L.) EM CONDIÇÕES DE TERMOXIDAÇÃO

## Capítulo 8

Pedro Alberto Pavão Pessôa<sup>1</sup>; Ana Carolina da Silva<sup>2</sup>; João da Paixão Soares<sup>3</sup>, Neuza Jorge<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia de Alimentos, Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM.

<sup>3</sup>Docente da Educação Básica e Tecnológica, Instituto Federal do Maranhão - IFTM.

<sup>4</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

O acelerado aumento no consumo de óleos vegetais no mundo tem impulsionado sua produção a partir de uma variedade extensa de matérias-primas. No Brasil, mais de 80% dos óleos produzidos são utilizados para fins alimentícios, desde tempero de saladas, frituras e até mesmo no preparo de bolos, maioneses, margarinas e cremes vegetais. Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de agregar valor nutricional, melhorar a conservação, a estabilidade e a aparência dos óleos. Partindo dessa premissa, esta pesquisa teve como objetivo estudar o comportamento do óleo de buriti prensado a frio em condições de termoxidação. O óleo de buriti foi termoxidado a 180°C e analisado em diferentes intervalos de tempo (0, 1, 2, 3, 4 e 5 horas). As amostras foram analisadas quanto ao teor de compostos polares totais, estabilidade oxidativa, composição de ácidos graxos, carotenoides totais, perfil de fitosteróis e tocoferóis. Durante o processo de termoxidação, não houve oscilação importante no perfil de ácidos graxos do óleo de buriti prensado a frio. Ao longo do aquecimento, o óleo de buriti apresentou maior retenção de fitosteróis em relação aos compostos bioativos, carotenoides e tocoferóis. A estabilidade oxidativa reduziu significativamente e o teor de compostos polares totais aumentou 40%. É possível afirmar que o óleo de buriti, por ser predominantemente monoinsaturado, não apresentou boa resistência ao aquecimento prolongado, verificando-se redução significativa nos teores de compostos bioativos. Recomenda-se, portanto, o uso do óleo em preparações sem uso de calor ou com aquecimentos mais brandos.

Palavras-chave: aquecimento; compostos bioativos; frutos amazônicos; óleos vegetais



## INTRODUÇÃO

O buriti (*Mauritia flexuosa* L.), também conhecido como buritizeiro, miriti ou buritido-brejo é uma palmeira cujo *habitat* concentra-se em campos limpos e úmidos, conhecidos como veredas, sendo indicadores de solos úmidos, com a existência de nascentes de cursos d'água. Por isso, o nome buriti, cuja origem deriva do Tupi-guarani (*mburi'ti*), e significa “árvore que dá líquido” ou “água da palmeira” (FUJITA, 2007; MATOS et al., 2014).

O buriti é muito utilizado para os mais diversos fins em lugares onde há produção. Da planta se extrai uma seiva que possui elevado teor de sacarose; as folhas são utilizadas para cobrir casas, confecção de cordas, redes, vassouras. No setor alimentício, a polpa de buriti é utilizada para produção de doces, sorvetes, geleias, óleos, entre outros (VIEIRA et al., 2010).

Estudos vêm sendo realizados no sentido de identificar as substâncias presentes no óleo do buriti desde que a polpa dos frutos dessa palmeira foi considerada oleaginosa. Dentre as principais substâncias têm-se os ácidos graxos de cadeia longa, sendo 18% de ácido palmítico e 75% de ácido oleico (ALBUQUERQUE et al., 2005). Além dos ácidos graxos, outras substâncias têm sido encontradas e analisadas no óleo de buriti.

Estudos também apontam a presença de elevado teor de  $\beta$ -caroteno fazendo do buriti grande fornecedor desse pigmento correspondendo a 90% dos carotenoides presentes no óleo extraído da polpa do fruto e seu teor é cerca de dez vezes maior que o do óleo de palma e da cenoura. A polpa de buriti contém entre 8 a 9% de óleo, contendo 300 mg de  $\beta$ -caroteno a cada 100 g da polpa, considerada uma fonte promissora de pró-vitamina A (MARIATH; LIMA; SANTOS, 1989). No entanto, mesmo diante dessas vantagens, tem-se observado poucos trabalhos científicos voltados para o estudo do buriti como fim alimentício, ou pelo uso como corante no lugar do  $\beta$ -caroteno sintético ou como pró-vitamina A.

Costa et al. (2010) realizaram pesquisa empregando polpas e amêndoas de plantas das regiões Norte e Nordeste do Brasil para verificar a presença de fitosteróis e tocoferóis. Dentre as espécies estudadas encontra-se a *Mauritia flexuosa* L. Utilizando técnicas cromatográficas para a caracterização, os autores observaram a presença de 252,15  $\mu\text{g/g}$  de  $\alpha$ -tocoferol na polpa de buriti, sugerindo que o buriti pode ser considerado uma fonte de vitamina E quando consumido *in natura*. Outro estudo foi realizado por Godoy e Rodriguez-

Amaya (1995) sobre o óleo do buriti aonde foram encontrados 700 mg/kg de tocoferóis e 800-1000 mg/kg de fitosteróis. Manhães (2014) ao analisar o óleo de buriti determinou o ponto de fumaça numa faixa entre 110-163°C, valores estes abaixo do valor máximo de fritura (180°C) adotado pela ANVISA (BRASIL, 2004). No entanto, faz-se necessário uma análise mais detalhada no óleo de buriti para verificar suas propriedades em altas temperaturas. Portanto, este trabalho teve como objetivo analisar o comportamento do óleo de buriti prensado a frio em condições de termoxidação.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

#### Polpa de buriti

Adquiriu-se no comércio do povoado Brejinho, localizado no município de Caxias-MA, Brasil, 10 kg da polpa *in natura* do fruto do buriti. A polpa foi extraída de frutos de buriti após serem coletados, lavados em água corrente e submersos em solução aquosa de hipoclorito de sódio a 10%. Logo após, foram despulpados manualmente com faca inoxidável, seguindo normas de boas práticas de fabricação.

Separou-se 0,5 kg da polpa *in natura* para análises da composição centesimal e 9,5 kg para a extração do óleo. Após a separação, as frações de polpa foram armazenadas a -18°C até o momento das análises.

#### Óleo de buriti prensado a frio

Secou-se os 9,5 kg da polpa de buriti, no Laboratório de Bioquímica e Bromatologia, da Universidade Federal do Piauí (UFPI), utilizando estufa de Secagem e Esterilização com circulação de ar mecânica (modelo 320-SE, FANEM), a uma temperatura de 40°C/120 h e depois a polpa seca foi triturada em multiprocessador (modelo RI7625, Philips Walita) obtendo-se 5,2 kg.

A extração do óleo foi realizada no Laboratório de Agroindústria do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Campus Caxias-MA. Utilizou-se os 5,2 kg da polpa seca para extração do óleo de buriti, realizada a frio, em única prensagem, com o uso de uma prensa do tipo uniaxial, hidráulica e manual (modelo P30000, Bovenau),

com uma massa de 12 ton aplicada sobre o pistão do molde de aço obtendo-se 1,0 L de óleo bruto. Logo após, o óleo bruto foi filtrado com sulfato de sódio anidro, envasado em frascos de vidro âmbar e estocado à uma temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$ , em freezer.

## Ensaio de termoxidação

O óleo de buriti extraído por prensagem a frio foi submetido à termoxidação no Laboratório de Óleos e Gorduras, do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus São José do Rio Preto-SP. Utilizou-se chapa elétrica (modelo Q-261-2, Quimis) à temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$ , e as amostras foram coletadas em 0, 1, 2, 3, 4 e 5 horas. Em seguida, transferido a um béquer um volume de 30 mL do óleo para cada tempo, obedecendo a uma relação superfície/volume de 0,40/cm. A temperatura foi controlada com auxílio de termômetro com variação de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Todas as amostras, a diferentes intervalos de tempo, foram recolhidas em frasco âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas à temperatura de aproximadamente  $-18^{\circ}\text{C}$  até o momento das análises (compostos polares totais, estabilidade oxidativa, composição de ácidos graxos e triacilgliceróis, carotenoides totais, perfil de fitosteróis e tocoferóis).

## Métodos

Os compostos polares totais, foram obtidos utilizando o leitor de compostos polares Testo 270 (Campinas, São Paulo, Brasil) com as amostras de óleo de buriti previamente aquecidas a  $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . O sensor do equipamento foi submerso na amostra e a leitura do teor de compostos polares totais foi feita no *display* do instrumento (URIARTE; GUILLÉN, 2010). Os resultados foram expressos em porcentagem.

A estabilidade oxidativa foi realizada utilizando o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), com o uso do instrumento Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland). Transferiu-se 3 g das amostras de óleo para tubos de reação e 60 mL de água destilada nos recipientes contendo o eletrodo e aqueceu-se à temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  com fluxo de ar de 20 L/h. Os resultados da curva de condutividade elétrica x tempo (período de indução) foram expressos em horas.

A esterificação das amostras foi realizada utilizando-se o método de metilação a frio, Ce 2-66 da AOCS (2009), onde os ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes nos óleos foram obtidos. Pesou-se 0,1 g de óleo, filtrado em sulfato de sódio anidro, em tubo de ensaio. Após, adicionou-se 3 mL de *n*-hexano e 0,5 mL de solução de hidróxido metanólico de potássio 0,5 N. Em seguida, agitou-se vigorosamente por 1 min. em vortex e centrifugou-se por 5 min. a 3.000 rpm. A determinação da composição em ácidos graxos foi realizada de acordo com o método Ce 1-62 (AOCS, 2009), em cromatógrafo gasoso (marca Varian Inc., modelo 3900), com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Condições de análise: coluna capilar de sílica fundida (marca Varian Inc., modelo CP-Sil 88, Microsorb) de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 µm. A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 90°C por 4 minutos, aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos de ácidos graxos com os componentes separados das amostras e a quantificação foi feita por normalização de área. Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (marca Supelco) de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%. Os resultados foram expressos em porcentagem.

A composição em triacilgliceróis foi obtida por meio de uma distribuição randômica utilizando programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). Grupos com concentração total de triacilgliceróis menor que 1% foram ignorados. Os resultados foram expressos em porcentagem.

Os carotenoides totais foram determinados de acordo com o método de Porim, descrito por Lin, Sue e Al (1995) e Pawlowicz et al. (2013), onde se pesou 0,01 g do óleo de buriti extraído por prensagem obedecendo a Lei de Lambert-Beer, cujas amostras foram dissolvidas em 10 mL de hexano e posteriormente as absorvâncias foram lidas utilizando um comprimento de onda de 446 nm em um espectrofotômetro (modelo Uv-Vis mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão). Os resultados foram expressos em mg de β-caroteno/kg.

Para determinação do teor de fitosteróis, a saponificação foi realizada conforme a metodologia de Duchateau et al. (2002). Para realização da saponificação primeiramente preparou-se uma solução de 3 mg/mL de  $\beta$ -colestanol em terc-butil-metil-éter, com grau de pureza para fins cromatográfico, denominada de padrão interno (PI). Em seguida, pesou-se aproximadamente 0,50 g de óleo em um tubo de ensaio com tampa de rosca, adicionou-se 100  $\mu$ L do padrão interno e 1 mL de solução alcóolica de hidróxido de potássio. Logo após, homogeneizou-se em vortex a solução por 10 segundos e colocou-se em banho-maria a 70°C por 50 min., homogeneizando a cada 5 min. em vortex. Adicionou-se 1 mL de água destilada e 5 mL de *n*-hexano. Agitou-se vigorosamente e transferiu-se a camada orgânica para outro tubo de ensaio contendo sulfato de sódio anidro. Esta operação foi repetida mais duas vezes com 5 e 4 mL de *n*-hexano. As fases orgânicas foram combinadas, homogeneizadas e deixadas em repouso até ficarem límpidas. Durante todo o procedimento, o tubo de ensaio foi coberto com papel alumínio para evitar degradação dos fitosteróis pela ação da luz. A determinação do teor de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. A análise foi realizada em cromatografia gasosa (marca Shimadzu, modelo Plus-2010), com detector de ionização de chama, injetor split e amostrador automático. Condições de análise: coluna capilar de sílica fundida (marca Shimadzu, modelo Restek RTX 5) de 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25  $\mu$ m. A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 100°C por 2 min., aquecida a 15°C/min. até 260°C e mantida em isoterma durante 35 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 280 e 320°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min. Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização interna com base nas áreas dos picos, utilizando padrões, campesterol, estigmasterol,  $\beta$ -sitosterol e estigmastanol (marca Supelco) com grau de pureza de 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente. Os teores de fitosteróis individuais foram expressos mg/kg.

O teor de tocoferóis foi determinado utilizando o método da Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (marca Varian Inc., modelo 210-263), com detector de fluorescência. Condições de análise: coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si, marca Varian Inc.) de 250 x 4,60 mm com

poro de 0,50  $\mu\text{m}$  e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática de fase móvel constituída de n-hexano:álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v) com fluxo de 1,20 mL/min. Os tocoferóis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (marca Supelco) com grau de pureza de 99,90, 98,00, 99,40 e 99,60%, respectivamente. A média dos teores de tocoferóis individuais foi expressa em mg/kg.

## **Análise estatística**

As análises foram realizadas e os resultados expressos pelo valor médio  $\pm$  desvio padrão e os dados avaliados pelos métodos de análise de variância (ANOVA) com comparação das médias pelo Teste de Tukey com 95% de confiança, utilizando o XLSTAT 7.5®.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A termoxidação é usada para avaliar as características do óleo em elevadas temperaturas, comparado aos processos de fritura, porém, sem a interferência do alimento. Normalmente, a temperatura utilizada em frituras é 180°C e, por isso, adotou-se esse valor (MBA; DUMONT; NGADI, 2015).

Na análise dos compostos polares totais observa-se que no intervalo de 0 a 2 horas o percentual permaneceu constante (Tabela 1). Nos tempos de 3, 4 e 5 horas houve diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) com o aumento dos percentuais de compostos polares, indicando uma oxidação e formação de compostos que causam a degradação do óleo, podendo ser detectados, também, pelo aroma. De acordo com Freire, Mancini-Filho e Ferreira (2013), o processo de termoxidação é comparado a uma fritura do tipo contínua, onde o alimento é frito em uma só etapa, em que o óleo é aquecido continuamente, servindo para pré-fritura e fritura de batatas. Segundo os autores, ocorre reação de hidrólise com formação de ácidos graxos livres que diminuem a qualidade do óleo.

Tabela 1 - Análises do óleo de buriti prensado sob termoxição a 180°C/5 horas.

Tempo (horas)	Compostos polares (%)	Estabilidade oxidativa (h)
0	3,0 ± 0,0 <sup>d</sup>	40,7 ± 0,4 <sup>a</sup>
1	3,0 ± 0,0 <sup>d</sup>	34,5 ± 0,8 <sup>b</sup>
2	3,0 ± 0,0 <sup>d</sup>	27,7 ± 1,3 <sup>c</sup>
3	4,5 ± 0,0 <sup>c</sup>	14,4 ± 2,5 <sup>d</sup>
4	6,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	5,8 ± 0,0 <sup>e</sup>
5	12,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	2,6 ± 0,2 <sup>e</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A ANVISA por meio de um Informe Técnico considera que o óleo utilizado em frituras não pode ser utilizado em temperatura superior a 180°C e, no caso das fritadeiras domésticas que não possuem termostatos para controle, não é permitido a produção de fumaça, nem teor de compostos polares totais acima de 25%, a quantidade de ácidos graxos livres não deve ser superior a 0,9% e o teor de ácido  $\alpha$ -linolênico não deve ultrapassar o limite de 2% (BRASIL, 2004). Assim, pode-se observar que o percentual de compostos polares do óleo de buriti termoxidado não ultrapassou o limite até 5 horas.

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada com a presença de antioxidantes e estes sofrem influência direta de elevadas temperaturas (JORGE; VERONEZI; DEL RÉ, 2015). Como o óleo de buriti prensado a frio foi submetido a 180°C, à medida que o tempo aumentou, a concentração das substâncias antioxidantes diminuiu, ocasionando uma redução brusca no período de indução, causando uma diferença significativa entre os intervalos de tempo, principalmente, 4 e 5 horas.

Aquino et al. (2012) ao analisarem a capacidade antioxidante dos óleos de buriti bruto e refinado concluíram que o óleo bruto apresentou maior potencial antioxidante do que o óleo refinado e, em consequência, maior estabilidade oxidativa.

O percentual dos ácidos graxos saturados teve um pequeno aumento, enquanto os percentuais de monoinsaturados e poli-insaturados sofreram pequenas reduções (Tabela 2). A redução foi mais acentuada à medida que aumentou a quantidade de insaturações, ou seja, a diminuição se deu na seguinte ordem:  $\alpha$ -linolênico > linoleico > oleico.

Tabela 2 - Perfil de ácidos graxos do óleo de buriti prensado sob termoxidação a 180°C/5 horas.

Ácidos graxos (%)	Tempos (horas)			
	0	1	3	5
Palmítico (C16:0)	25,4 ± 0,2 <sup>b</sup>	24,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	25,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	26,2 ± 0,0 <sup>a</sup>
Esteárico (C18:0)	1,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,2 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>ba</sup>
Oleico (C18:1n9)	72,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	73,0 ± 0,1 <sup>a</sup>	72,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	71,9 ± 0,0 <sup>c</sup>
Linoleico (C18:2n6)	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>
α-linolênico (C18:3n3)	0,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>c</sup>
Σ Saturados	26,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	26,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	26,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	27,5 ± 0,0 <sup>a</sup>
Σ Monoinsaturados	72,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	73,0 ± 0,1 <sup>a</sup>	72,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	71,9 ± 0,0 <sup>c</sup>
Σ Poli-insaturados	1,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>c</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Machado, García e Abrantes (2008) avaliaram o grau de insaturação do óleo em processo de fritura e, para isso, empregaram o óleo de palma com elevado percentual de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e o óleo de soja com maior predominância de ácidos graxos poli-insaturados. Os autores observaram que houve uma crescente redução do percentual dos ácidos graxos insaturados com o aumento do tempo de aquecimento e concluíram que isto ocorreu devido à termoxidação destas substâncias, ocasionada pela alta temperatura e ação do oxigênio. Também, observaram que a perda dos ácidos graxos insaturados aumentou com o seu grau de insaturação, fato igualmente ocorrido nesta pesquisa. Essa alteração, também, foi observada por Osawa e Gonçalves (2012), ao analisarem o perfil de ácidos graxos da oleína de palma aquecida em processo de fritura por imersão e, de acordo com sua pesquisa, isto ocorreu principalmente com o ácido linoleico, que, segundo os autores, tal perda pode ter sido ocasionada durante os ciclos de fritura devido a oxidação lipídica e a formação de compostos polares.

Os triacilgliceróis PPP, POP, SOP e POO apresentaram um ligeiro aumento, em virtude do maior percentual de ácidos graxos saturados em relação ao dos ácidos graxos insaturados (Tabela 3). Por outro lado, os percentuais dos triacilgliceróis SOO e OOO sofrem redução. A composição dos triacilgliceróis é análoga à composição dos ácidos graxos, uma vez que estes formam as estruturas dos triacilgliceróis.

Tabela 3 - Composição de triacilgliceróis do óleo de buriti prensado sob termoxidação a 180°C/5 horas.

Triacilgliceróis	NCE	Tempos (horas)			
		0	1	3	5
PPP	48:0	1,6	1,5	1,6	1,8
POP	50:1	14,0	13,6	13,9	14,8
SOP	52:1	1,4	1,3	1,4	1,5
POO	52:2	39,8	39,8	39,9	40,6
SOO	54:2	2,0	1,9	2,1	2,0
OOO	54:3	37,8	38,9	38,1	37,2

NCE: número de carbono equivalente.

O: oleico; P: palmítico; S: esteárico.

Jorge e Gonçalves (1998) analisaram o comportamento dos óleos de girassol convencional e com alto teor de ácido oleico em processo de termoxidação e em fritura descontínua e constataram que a perda de triacilgliceróis depende principalmente da composição do óleo que das variáveis do processo. Também observaram que o óleo de girassol convencional teve maior perda dos triacilgliceróis em relação ao óleo de girassol com alto teor de ácido oleico, podendo ser justificado pelo maior percentual de ácidos graxos poli-insaturados no óleo de girassol convencional.

Os valores de carotenoides totais (Tabela 4) apresentaram diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) apenas nos dois primeiros tempos, 0 e 1 hora, onde houve um decaimento considerável no teor de carotenoides presentes no óleo. Para os demais tempos não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ), mas, ainda assim, ocorreu uma pequena redução destes compostos, podendo ser observada na Figura 1 a diferença de tonalidade, indicando a perda de carotenoides.

O conteúdo de carotenoides no óleo de buriti no tempo 0 é semelhante ao encontrado no óleo do jerivá (1219 mg/kg). Estes valores são bem superiores ao teor de carotenoides da cenoura, 62 mg/kg, considerada fonte de vitamina A (JORGE; SILVA; VERONEZI, 2021).

Os teores de fitosteróis e tocoferóis tiveram, também, uma redução significativa com o aumento do tempo. Assim como os carotenoides, esses compostos também são sensíveis ao aquecimento do óleo (AQUINO et al., 2012). Observa-se que há uma pequena concentração de fitosteróis em 5 horas de aquecimento e os tocoferóis não são mais detectados desde 4 horas de aquecimento.

Tabela 4 - Carotenoides totais, composição de fitosteróis e tocoferóis do óleo de buriti prensado sob termoxidação a 180°C/5 horas.

Determinações	Tempos (horas)					
	0	1	2	3	4	5
Carotenoides (mg/kg)	1.195,7 ± 88,2 <sup>c</sup>	199,1 ± 14,7 <sup>b</sup>	51,8 ± 1,0 <sup>a</sup>	16,9 ± 1,7 <sup>a</sup>	12,9 ± 0,4 <sup>a</sup>	12,13 ± 0,6 <sup>a</sup>
Fitosteróis (mg/kg)						
Campesterol	6,8 ± 0,1 <sup>d</sup>	5,7 ± 0,4 <sup>c</sup>	4,8 ± 0,4 <sup>b</sup>	nd	nd	nd
Estigmasterol	29,9 ± 0,1 <sup>e</sup>	26,5 ± 0,7 <sup>d</sup>	24,6 ± 0,7 <sup>c</sup>	24,1 ± 0,2 <sup>c</sup>	20,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	14,1 ± 0,2 <sup>a</sup>
Totais	36,8 ± 0,3 <sup>f</sup>	32,1 ± 0,3 <sup>e</sup>	29,4 ± 0,3 <sup>d</sup>	24,1 ± 0,2 <sup>c</sup>	20,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	14,1 ± 0,2 <sup>a</sup>
Tocoferóis (mg/kg)						
α-tocoferol	263,8 ± 0,3 <sup>d</sup>	94,2 ± 0,9 <sup>c</sup>	54,2 ± 0,6 <sup>b</sup>	11,5 ± 0,3 <sup>a</sup>	nd	nd
β-tocoferol	14,1 ± 0,3 <sup>a</sup>	nd	nd	nd	nd	nd
γ-tocoferol	355,3 ± 0,3 <sup>d</sup>	124,3 ± 0,4 <sup>c</sup>	81,5 ± 0,5 <sup>b</sup>	20,0 ± 0,9 <sup>a</sup>	nd	nd
δ-tocoferol	42,0 ± 0,6 <sup>d</sup>	24,0 ± 0,5 <sup>c</sup>	21,2 ± 0,2 <sup>b</sup>	15,5 ± 0,1 <sup>a</sup>	nd	nd
Totais	675,2 ± 0,2 <sup>d</sup>	242,4 ± 1,1 <sup>c</sup>	156,8 ± 0,3 <sup>b</sup>	47,0 ± 0,6 <sup>a</sup>	nd	nd

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

nd: não-detectado (campesterol < 4,25 mg/kg; α-tocoferol < 3,90 mg/kg; β-tocoferol < 3,50 mg/kg; γ-tocoferol < 4,90 mg/kg; δ-tocoferol < 2,30 mg/kg).

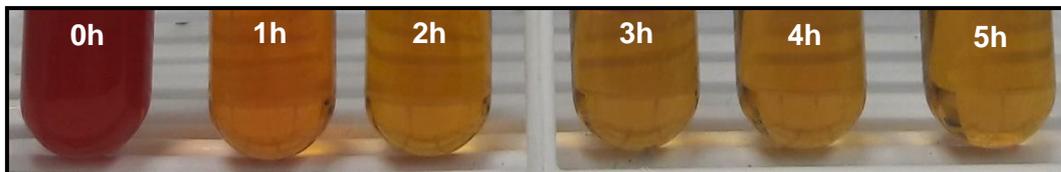


Figura 1 - Óleo de buriti prensado sob termoxidação a 180°C/5 horas  
Fonte: Imagens originais de Pessoa, P. A. P.

Observa-se que só há presença dos isômeros campesterol e estigmasterol e a partir de 3 horas, o campesterol já não é mais detectado. Os teores de fitosteróis totais sofreram redução ao longo do processo de termoxidação, apresentando diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) em todos os tempos de aquecimento. A diminuição do teor de fitosteróis está diretamente relacionada com o tempo de permanência do óleo no processo de termoxidação, pois são sensíveis ao aquecimento (AQUINO et al., 2012).

No tempo inicial, o óleo contém todos os isômeros de tocoferóis, porém, em 1 hora de termoxidação do óleo, o isômero  $\beta$ -tocoferol já não é mais detectado e os demais em 4 horas. Há uma redução significativa dos teores de tocoferóis nos intervalos de tempo, pois são sensíveis ao calor.

Segundo Osawa e Gonçalves (2012), a perda dos tocoferóis durante o aquecimento pode ser um parâmetro para avaliar a degradação do óleo, uma vez que essas substâncias se degradam mais rapidamente em óleos sob aquecimento do que em temperatura ambiente. Na análise da oleína de palma em processo de fritura, os autores identificaram que o isômero  $\alpha$ -tocoferol foi o que sofreu menor redução.

Costa (2015) analisou azeite de dendê bruto, artesanal, semi-industrial e industrial submetidos à termoxidação. O autor não detectou a presença do isômero  $\beta$ -tocoferol nos azeites artesanal e industrial desde o tempo 0 hora e o semi-industrial apresentou o isômero apenas no tempo 0 hora. Observou, também, que o tempo afetou todos os isômeros que sofreram uma redução brusca à medida que o tempo foi aumentando.

## CONCLUSÕES

Durante o processo de termoxidação não houve oscilação importante no perfil de ácidos graxos do óleo de buriti prensado a frio. Ao longo do aquecimento, o óleo de buriti apresentou maior retenção de fitosteróis em relação aos compostos bioativos, carotenoides e tocoferóis. O

óleo de buriti prensado a frio demonstrou grande potencial para novas fontes de óleo “alto-oleico”, vitaminas A e E e antioxidantes naturais, despontando como uma via para o uso do buriti na região do município de Caxias-MA.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro e bolsa de doutorado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade em pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. L. S.; GUEDES, I.; ALCANTARA JR., P.; MOREIRA, S. G. C.; BARBOSA NETO, N. M.; CORREA, D. S.; ZILIO, S. C. Characterization of buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 16, n. 6A, p. 1113-1117, 2005.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Chicago, v. 40, n. 9, p. 557-562, 1995.

ANVISA. Informe Técnico nº 11, de 05 de outubro de 2004. Estabelece normas para óleos e gorduras utilizados em frituras. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 05 out. 2004.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.

AQUINO, J. S.; PESSOA, D. C. N.; ARAÚJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; SHULER, A. R. P.; SOUZA, A. G.; STAMFORD, T. L. M. Refining of buriti oil (*Mauritia flexuosa*) originated from the Brazilian Cerrado: physicochemical, thermal-oxidative and nutritional implications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 212-219, 2012.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex standart for named vegetable oils: codex stan 210-1999**. *Codex Alimentarius*, v. 10, 2009.

COSTA, M. M. **Caracterização físico-química de azeites de dendê bruto (*Elaeis guineenses*) submetidos à termoxidação**. 59 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos, Nutrição e Saúde), - Programa de Pós-Graduação em Alimentos, nutrição e saúde, Universidade Federal Rural da Bahia, Salvador, 2015.

COSTA, P. A.; BALLUS, C. A.; TEIXEIRA-FILHO, J.; GODOY, H. T. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 6, p. 1603-1606, 2010.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; HAM, M.; BOERMA, M.; ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends, and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

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**, Campinas, v. 26, p. 353-358, 2013.

FUJITA, E. **Qualidade e conservação frigorificada do fruto de buriti** (*Mauritia flexuosa* L. f.). 52 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2007.

GODOY, H. T.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Buriti (*Mauritia vinifera* Mart), uma fonte riquíssima de pró-vitamina A. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v. 38, p. 109-120, 1995.

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. Comportamento do óleo de girassol com alto teor de ácido oleico em termoxidação e fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 1-15, 1998.

JORGE, N.; SILVA, A. C.; VERONEZI, C. M. *Syagrus romanzoffiana*. In: Lima, F. F.; LESCANO, C. H.; OLIVEIRA, I. P. (org.). **Fruits of the Brazilian Cerrado: composition and functional benefits**. Gewerbestrasse: Springer Nature, 2021, p. 141-159.

JORGE, N.; VERONEZI, C. M.; DEL RÉ, P. V. Antioxidant effect of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts in soybean oil under thermoxidation. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 39, n. 6, p. 1399-1406, 2015.

LIN, S.; SUE, T.; AI, T. **Methods of test for palm oil and palm oil products**. PORIM Test Methods, 1995.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. C. D.; ABRANTES, S. M. P. Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 786-792, 2008.

MANHÃES, L. R. T **Avaliação do potencial nutricional, funcional e sensorial de óleo de buriti** (*Mauritia flexuosa* Mart.). 105 f. Tese (Doutorado em Ciências), - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2014.

MARIATH, J. G.; LIMA, M. C.; SANTOS, L. M. Vitamin A activity of buriti (*Mauritia vinifera* Mart) and its effectiveness in the treatment and prevention of xerophthalmia. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Rockville, v. 49, n. 5, p. 849-853, 1989.

MATOS, F. D. S.; NUNES, Y. R. F.; SILVA, M. A. P.; OLIVEIRA, I. D. S. Variação biométrica de diásporos de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f. - Arecaceae) em veredas em diferentes estágios de conservação. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 4, p. 833, 2014.

MBA, O. I.; DUMONT, M.-J.; NGADI, M. Palm oil: processing, characterization and utilization in the food industry - a review. **Food Bioscience**, London, v. 10, p. 26-41, 2015.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Deep-fat of meat products in palm olein. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 4, p. 804-811, 2012.

PAWŁOWICZ, R.; GROMADZKA, J.; TYNEK, M.; TYLINGO, R.; WARDENCKI, W.; KARLOVITS, G. The influence of the UV irradiation on degradation of virgin rapeseed oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 115, n. 6, p. 648-658, 2013.

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

VIEIRA, R. F.; AGOSTINI-COSTA, T.; SILVA, D.; FERREIRA, F. R.; SANO, S. M. **Frutas nativas da região Centro-Oeste do Brasil**. Embrapa Informação Tecnológica, 2010.

# ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICA, BIOATIVA E ANTIOXIDANTE DOS ÓLEOS DE FRUTOS DE PALMÁCEAS AMAZÔNICAS

## Capítulo 9

Tainara Costa<sup>1</sup>; Carolina Médici Veronezi<sup>2</sup>; Neuza Jorge<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>2</sup>Pós-doutoranda do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

As palmeiras do gênero *Oenocarpus* produzem frutos que são bastante apreciados pela população, e podem contribuir para a ingestão diária de nutrientes e compostos bioativos. Assim, o trabalho teve como objetivos avaliar a composição centesimal da polpa e amêndoa de bacabá e patauá; e caracterizar os óleos quanto às propriedades físico-químicas, bioativas e antioxidantes. A composição centesimal da polpa e amêndoa dos frutos são bastante distintas, sendo que a polpa apresentou maiores teores de lipídios (27,1-37,2%) e proteínas (4,6-6,3%), enquanto a amêndoa obteve mais fibras (72,8-82,1%). Houve significativa presença de minerais, especialmente, sódio, magnésio e fósforo em ambos os frutos. As propriedades físico-químicas comprovaram que o óleo da polpa de patauá apresentou maior qualidade, visto que mostrou menores valores de índice de peróxidos (3,2 meq/kg) e dienos conjugados (0,1%). O óleo da amêndoa de bacabá mostrou ter baixa estabilidade oxidativa, apenas 0,2 h, devido não possuir teores de tocoferóis, embora tenha apresentado 25,7% de ácidos graxos saturados. As frações lipídicas do patauá apresentaram maiores quantidades de compostos bioativos e significativa capacidade antioxidante. Visto que as frações lipídicas apresentaram boa qualidade e compostos benéficos à saúde humana, esses frutos podem ser utilizados como matéria-prima para a extração de óleos.

Palavras-chave: bacabá; compostos bioativos; patauá; qualidade



## INTRODUÇÃO

A variabilidade genética encontrada nas espécies frutíferas nativas é um importante instrumento para enfrentar o aumento cada vez maior da demanda por alimentos. A região amazônica é reconhecida como a principal reserva genética de plantas nativas do Brasil, onde são encontradas diversas espécies de palmeiras que podem ser utilizadas pela população (NOGUEIRA; CERQUEIRA; SOARES, 2010).

As palmeiras do gênero *Oenocarpus* abrangem várias espécies, como bacabá (*O. bacaba* Mart.) e o patauá (*O. bataua* Mart.). O bacabá é uma palmeira que fornece um fruto arredondado, de casca roxa e polpa branco-amarelada, de sabor agradável. Por conter proteínas de excelente valor biológico é muito utilizado na alimentação de populações locais e possui potencial de provimento de matéria-prima para a indústria de alimentos. Pode ser consumido na forma de bebidas, como vinhos e sucos, e também como azeite, por ser muito similar ao de oliva. Além disso, é útil no uso farmacêutico para a produção de xaropes contra tosse (MARTORANO et al., 2016). Abadio Finco et al. (2012) avaliando a atividade antioxidante da polpa de bacabá na tentativa de identificar 14 tipos de compostos, concluíram que o bacabá é uma fonte promissora de compostos fenólicos.

O patauá é uma palmeira que tem um fruto comestível, do qual se extrai uma bebida conhecida popularmente por “vinho de pataua”. É rico em diversos aminoácidos, estando o triptofano e a lisina presentes em menor quantidade, o que o torna comparável à carne animal ou ao leite humano, além de ser rico em óleo de alta qualidade (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004). Estudos demonstraram que durante séculos, os povos indígenas extraíram o óleo do patauá com água em ebulição, esfregando o mesocarpo e deixando o óleo flutuar na superfície. Este óleo pode ser utilizado na culinária ou como tônico capilar (JARAMILLO-VIVANCO et al., 2022). Na medicina popular, é utilizado como laxante, para tuberculose, asma e outros problemas respiratórios (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004).

A fim de explorar e utilizar estes recursos naturais presentes no país, em especial os frutos amazônicos, os objetivos deste trabalho foram caracterizar os óleos, provenientes da polpa e amêndoa de bacabá e patauá, quanto às propriedades físico-químicas, bioativas e capacidade antioxidante.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

#### Obtenção dos frutos

Os frutos de bacabá (*Oenocarpus bacaba*) e patauá (*Oenocarpus batauá*) foram adquiridos por meio da EMBRAPA Amazônia Oriental (Belém, Pará, Brasil), congelados e transportados em caixas térmicas via correios até o Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil). Os frutos que apresentavam rachaduras, danificações por insetos, animais e/ou aves foram desprezados, e o restante foram secos em estufa com circulação de ar forçada a 40°C, por 3 h. Após secagem prévia, a polpa e as amêndoas foram separadas manualmente e secas em estufa com circulação de ar forçada a 40°C até atingirem umidade inferior a 10%.

#### Extração dos óleos

As frações lipídicas da polpa e amêndoa, separadamente, foram obtidas por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando um extrator Soxhlet, com refluxo por 6 h. Em seguida, foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas a -18°C.

### Métodos

#### Composição centesimal e mineral

As determinações analíticas de umidade, lipídios e cinzas foram realizadas de acordo com os métodos oficiais da AOCS (2009). As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl descrito pela AOAC (2012). Fibras alimentares solúveis e insolúveis foram determinadas pela técnica gravimétrica enzimática, segundo o método de Prosky et al. (1992). Os carboidratos totais foram quantificados por diferença e o valor calórico foi calculado utilizando fator de correção de 9 kcal/g para lipídios e 4 kcal/g para os teores de proteínas e carboidratos, segundo o método de Merrill e Watt (1973).

Os teores de minerais foram extraídos segundo método da AOAC (2012) e quantificados por espectrofotômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (modelo 720-ES, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), utilizando uma curva de calibração para cada mineral, sendo os resultados expressos em mg/100 g.

## Propriedades físico-químicas e bioativas

As análises de ácidos graxos livres, índices de peróxidos, dienos conjugados, iodo, saponificação e matéria insaponificável foram realizadas de acordo com os métodos oficiais da AOCS (2009). A estabilidade oxidativa também foi determinada segundo o método da AOCS (2009), utilizando o Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) a 100°C e fluxo de ar de 20 L/h.

Para determinar o perfil de ácidos, as amostras foram previamente esterificadas utilizando-se o método de metilação a frio, segundo procedimento descrito pela AOCS (2009). Após esterificação, os ésteres metílicos foram analisados por cromatografia em fase gasosa, utilizando um cromatógrafo (modelo CG 3900, Varian, Walnut Creek Estados Unidos,) com coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 µm). O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min, a temperatura da coluna de 90 a 195°C, com aumento de 10°C/min, mantida em isoterma por 16 min, a temperatura do injetor e detector de 230 e 250°C, respectivamente e razão de divisão de 1:30. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção utilizando como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%. Por meio do perfil de ácidos graxos foram calculados os índices de aterogenicidade, trombogenicidade, como definido por Ulbricht e Southgate (1991) e a razão hipocolerterolêmica/hipercolesterolêmica de acordo com Santos-Silva, Bessa e Santos-Silva (2002).

Carotenoides totais foram determinados segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2004) em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) e os resultados foram expressos em (µg/g). Os compostos fenólicos totais foram extraídos de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005) e quantificados conforme método descrito por Singleton e Rossi (1965) em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) utilizando uma curva padrão de ácido gálico, e os resultados expressos em mg EAG/g. Os teores de tocoferóis foram analisados conforme o método da AOCS (2009) utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) e

comprimentos de ondas de excitação e emissão de 290 e 330 nm, respectivamente. Individualmente, os teores foram expressos em mg/kg.

Para a análise de teores de fitosteróis, a amostra foi previamente saponificada, conforme a metodologia por Duchateau et al. (2002). O perfil de fitosteróis foi realizado segundo a AOCS (2009), em cromatógrafo a gás (modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção split e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) e as temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C, respectivamente. Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões de colesterol, campesterol, estigmasterol,  $\beta$ -sitosterol e estigmastanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) com grau de pureza de 99, 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente, e os resultados foram expressos em mg/100 g.

## Capacidade antioxidante

A atividade antioxidante por meio do DPPH<sup>\*</sup> foi determinada segundo o método de Kalantzakis et al. (2006) utilizando solução de DPPH<sup>\*</sup> em acetato de etila na concentração de 200  $\mu$ g/mL e expressa em porcentagem. O método FRAP foi realizado conforme Szydłowska-Czerniak et al. (2008), cujo resultado foi expresso em  $\mu$ M Trolox/100 g. O método de captura do radical livre ABTS<sup>+</sup> foi determinado segundo Re et al. (1999) e o resultado foi expresso em  $\mu$ M Trolox/100 g. Ambas as metodologias foram realizadas em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão).

## Análise estatística

Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, através do programa ASSISTAT, versão 7.6.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Composição centesimal e mineral

Durante a secagem ocorre a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade, e uma porcentagem de umidade menor que 10% auxilia na extração do óleo e melhora a

conservação da matéria-prima (SCHWARTZBERG, 1987). Observa-se que ambas as frações dos frutos obtiveram umidade abaixo de 10%. Entre os frutos, a umidade da amêndoa foi significativamente superior a da polpa, e a amêndoa de bacabá apresentou maior teor (9,5%), conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Composição centesimal da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

Composição centesimal (%)	Bacabá	Patauí
Umidade		
Polpa	4,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>	4,4 ± 0,1 <sup>aB</sup>
Amêndoa	9,5 ± 0,1 <sup>aA</sup>	8,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Proteína		
Polpa	6,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>	4,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Amêndoa	4,2 ± 0,1 <sup>bB</sup>	4,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Lipídios		
Polpa	37,2 ± 0,3 <sup>aA</sup>	27,1 ± 0,1 <sup>bA</sup>
Amêndoa	2,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>	1,8 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Cinzas		
Polpa	1,8 ± 0,0 <sup>aA</sup>	1,2 ± 0,0 <sup>bB</sup>
Amêndoa	1,5 ± 0,0 <sup>bB</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>aA</sup>
Fibras alimentares totais		
Polpa	48,8	61,4
Amêndoa	72,8	82,1
Fibras solúveis		
Polpa	4,4 ± 0,3 <sup>aA</sup>	5,0 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Amêndoa	3,2 ± 0,1 <sup>bB</sup>	9,3 ± 0,1 <sup>aA</sup>
Fibras insolúveis		
Polpa	44,4 ± 0,3 <sup>bB</sup>	56,3 ± 0,4 <sup>aB</sup>
Amêndoa	69,7 ± 0,3 <sup>bA</sup>	72,8 ± 0,6 <sup>aA</sup>
Carboidratos disponíveis*		
Polpa	1,7	1,3
Amêndoa	9,8	1,0
Valor calórico (kcal/100 g)		
Polpa	366,3	267,7
Amêndoa	76,1	37,7

\*Carboidratos obtidos por diferença.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Em relação ao teor de proteínas, a polpa apresentou maiores quantidades do que a amêndoa, destacando a de bacabá (6,3%). Por outro lado, a amêndoa de patauí mostrou ser 3,8% mais proteica que a do bacabá. A polpa mostrou ser importante fonte de lipídios para a

alimentação, tendo destaque a de bacabá, que obteve o maior teor de matéria graxa (37,2%). Em contrapartida, as amêndoas de ambos os frutos não diferiram significativamente e apresentaram pequena quantidade de lipídios. Diferentemente, do que ocorre com outras palmeiras, como o *Syagrus romanzoffiana*, em que a amêndoa do fruto apresenta maior quantidade de lipídios em relação a polpa (JORGE; SILVA; VERONEZI, 2021).

Quanto ao teor de cinzas, mais uma vez houve diferença significativa entre as quantidades encontradas na polpa e amêndoa. Neste caso, o teor de cinzas foi significativamente maior na polpa de bacabá e na amêndoa de patauá. Observa-se que ambas as frações dos frutos mostraram-se importantes fontes de fibra alimentar total, com destaque para a polpa e amêndoa de patauá com 61,4 e 82,1%, respectivamente. Em relação às fibras solúveis, as polpas não apresentaram diferença significativa, enquanto entre as amêndoas destacou-se a de patauá. As amêndoas apresentaram quantidades de fibras insolúveis superior às polpas, sobressaindo a amêndoa de patauá (72,8%).

A polpa de bacabá apresentou quantidade de carboidratos digeríveis inferior as amêndoas, porém, a amêndoa deste fruto mostrou ser um importante fornecedor desse macronutriente quando incluído na dieta, visto que apresentou 9,8%. As polpas mostraram maior valor calórico quando comparado às amêndoas, devido as elevadas quantidades de proteínas e lipídios.

As polpas e amêndoas dos frutos amazônicos revelaram elevadas concentrações de micronutrientes, como cálcio, sódio, fósforo, potássio e magnésio (Tabela 2). Maiores teores de cálcio, fósforo e potássio foram quantificados na polpa de bacabá. Em contrapartida, as amêndoas de patauá e de bacabá mostraram maiores quantidades de sódio e magnésio, respectivamente. A amêndoa de bacabá pode ser considerada um boa fonte de magnésio (49,7 mg/100 g), visto que o valor encontrado contribui com cerca de 19% do recomendado para adultos pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2005a).

Os minerais boro, cobre, ferro e manganês e zinco foram quantificados em ambas as frações dos frutos estudados com concentrações diferentes, sobressaindo a quantidade de ferro encontrada na polpa de patauá, 1,5 mg/100 g. Por outro lado, o selênio foi encontrado somente na polpa de patauá (0,1 mg/100 g). O zinco e o selênio apresentam importância nutricional, por serem antioxidantes, embora seus conteúdos são limitados em alimentos vegetais.

Tabela 2 - Composição mineral da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

Minerais (mg/100 g)	Bacabá	Patauí
<b>Cálcio</b>		
Polpa	20,0 ± 0,3 <sup>aA</sup>	1,2 ± 0,1 <sup>bA</sup>
Amêndoa	12,9 ± 0,1 <sup>aB</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>bB</sup>
<b>Fósforo</b>		
Polpa	45,9 ± 0,6 <sup>aA</sup>	32,5 ± 0,7 <sup>bA</sup>
Amêndoa	3,1 ± 0,0 <sup>aB</sup>	2,3 ± 0,1 <sup>bB</sup>
<b>Potássio</b>		
Polpa	21,2 ± 0,2 <sup>aA</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>bB</sup>
Amêndoa	2,2 ± 0,0 <sup>aB</sup>	2,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>
<b>Sódio</b>		
Polpa	38,2 ± 0,3 <sup>bB</sup>	143,5 ± 1,3 <sup>aB</sup>
Amêndoa	206,0 ± 0,9 <sup>bA</sup>	212,6 ± 0,8 <sup>aA</sup>
<b>Magnésio</b>		
Polpa	32,8 ± 0,2 <sup>bB</sup>	40,9 ± 0,6 <sup>aB</sup>
Amêndoa	49,7 ± 0,8 <sup>aA</sup>	44,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>
<b>Boro</b>		
Polpa	0,7 ± 0,0 <sup>aB</sup>	0,5 ± 0,1 <sup>bA</sup>
Amêndoa	0,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>bB</sup>
<b>Cobre</b>		
Polpa	0,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>
Amêndoa	0,4 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>
<b>Ferro</b>		
Polpa	0,8 ± 0,1 <sup>bB</sup>	1,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>
Amêndoa	1,3 ± 0,1 <sup>aA</sup>	1,1 ± 0,1 <sup>bB</sup>
<b>Manganês</b>		
Polpa	0,4 ± 0,0 <sup>bA</sup>	0,8 ± 0,1 <sup>aA</sup>
Amêndoa	0,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>
<b>Zinco</b>		
Polpa	0,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>
Amêndoa	0,5 ± 0,1 <sup>aB</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>
<b>Selênio</b>		
Polpa	tr	0,1 ± 0,0
Amêndoa	tr	tr

tr ≤ 0,05 mg/100 g.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

No Brasil, o valor de ingestão diária de minerais é controlado pelo Ministério da Saúde que recomenda para cálcio, fósforo, magnésio, ferro, manganês, zinco quantidades de 1.000; 700; 260; 14; 2,3 e 7 mg/dia para adultos, a fim de prevenir o aparecimento de doenças

vinculadas a falta de minerais (BRASIL, 2005a). Assim, os frutos amazônicos deste estudo apresentaram quantidades significativas desses minerais, principalmente a polpa de patauá. Os minerais cobalto, molibdênio e níquel não foram detectados nas amostras em estudo, nem cádmio e chumbo, que são considerados contaminantes de solo, demonstrando boa qualidade do mesmo.

## **Propriedades físico-químicas e bioativas**

Observa-se que houve diferença significativa entre os teores de ácidos graxos livres encontrados nos óleos da polpa e da amêndoa (Tabela 3), destacando os óleos da amêndoa de bacabá e patauá que apresentaram 14,2 e 14,1%, respectivamente.

Os valores de peróxidos dos óleos analisados estão abaixo do limite de 15 meq/kg, adotado pela Instrução Normativa nº 87/2021 da ANVISA (BRASIL, 2021), exceto para a polpa de bacabá. O elevado índice de peróxidos encontrado no óleo da polpa de bacabá (59,3 meq/kg) pode ser explicado pelo fato desses frutos terem apenas uma película envolvendo a polpa, que, dessa forma, fica mais exposta a fatores, como à ação da luz, temperatura e oxigênio, que aceleram o processo de oxidação e a formação de peróxidos.

Visto que, um nível baixo de peróxidos não indica garantia de estabilidade oxidativa, uma vez que estes compostos são degradados ao longo do processo oxidativo, foi realizada a determinação dos dienos conjugados, que são produtos primários da oxidação. A formação de dienos conjugados está relacionada com a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados do óleo, formados pelo deslocamento de duplas ligações (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). Entre os óleos dos frutos, o bacabá apresentou maiores teores de dienos conjugados na polpa e amêndoa, 3,0 e 1,5%, respectivamente, em decorrência do transporte e colheita.

O índice de iodo dos óleos da polpa foi significativamente inferior aos dos óleos da amêndoa. Assim, pode-se inferir que os óleos da amêndoa são mais insaturados, e que seu consumo pode oferecer menor risco para o aparecimento de doenças cardiovasculares, já que controla as taxas de colesterol sanguíneo. Entre os óleos da polpa, o de patauá obteve maior índice de iodo (72,6 g I<sub>2</sub>/100 g), enquanto para a amêndoa, o óleo de bacabá se destacou com índice de iodo superior (151,3 g I<sub>2</sub>/100 g). Diferentemente deste estudo, Coimbra e Jorge (2011a), analisando os óleos extraídos das polpas e amêndoa de jerivá, encontraram índices de iodo superiores na polpa.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos óleos da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

<b>Propriedades físico-químicas</b>	<b>Bacabá</b>	<b>Patauí</b>
Ácidos graxos livres (% oleico)		
Polpa	0,8 ± 0,1 <sup>bb</sup>	2,6 ± 0,4 <sup>aB</sup>
Amêndoa	14,2 ± 0,5 <sup>aA</sup>	14,1 ± 0,6 <sup>aA</sup>
Peróxidos (meq/kg)		
Polpa	59,3 ± 1,0 <sup>a</sup>	3,2 ± 0,1 <sup>bb</sup>
Amêndoa	nd	8,7 ± 0,3 <sup>A</sup>
Dienos conjugados (%)		
Polpa	3,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>bb</sup>
Amêndoa	1,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Íodo (g I <sub>2</sub> /100 g)		
Polpa	69,2 ± 0,0 <sup>bb</sup>	72,6 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Amêndoa	151,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>	78,4 ± 0,1 <sup>bA</sup>
Saponificação (mg KOH/g)		
Polpa	195,6 ± 0,0 <sup>aA</sup>	193,0 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Amêndoa	194,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>	193,3 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Matéria insaponificável (%)		
Polpa	1,2 ± 0,0 <sup>bb</sup>	1,8 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Amêndoa	2,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>
Estabilidade oxidativa (h)		
Polpa	20,2 ± 0,0 <sup>aA</sup>	20,2 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Amêndoa	0,2 ± 0,0 <sup>bb</sup>	22,4 ± 0,0 <sup>aA</sup>

nd: não detectado.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

De acordo com a resolução RDC nº 270 da ANVISA (BRASIL, 2005b), o índice de saponificação da maioria dos óleos vegetais consumidos no Brasil varia entre 181 e 265 mg KOH/g. Como observado na Tabela 3, os óleos estudados encontram-se com valores próximos aos estabelecidos para óleos vegetais. Os óleos da polpa e amêndoa de patauí não apresentaram diferença significativa no índice de saponificação. Entre os frutos, o bacabá foi o que apresentou maior índice de saponificação, tanto na polpa (195,6 mg KOH/g) quanto na amêndoa (194,3 mg KOH/g). Costa-Singh, Bitencourt e Jorge (2012), ao avaliarem óleo extraído da castanha de cutia, encontraram índice de saponificação de 187,73 mg KOH/g, próximo ao apresentado pelas polpas e amêndoas de bacabá e patauí.

Quanto ao teor de matéria insaponificável, houve diferença significativa nas porcentagens encontradas entre os frutos. Para a polpa, houve destaque para o óleo de patauí (1,8%), enquanto na amêndoa, o maior teor de matéria insaponificável foi encontrado no óleo

de bacabá (2,3%). Como a matéria insaponificável inclui substâncias naturais como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, os óleos da polpa e amêndoa devem conter maiores quantidades desses compostos.

Pela resolução RDC nº 270 da ANVISA (BRASIL, 2005b), o máximo de matéria insaponificável para os óleos de coco, girassol, soja e algodão é de 1,5%. Já para o óleo de milho é de 2,8%. Tendo por bases esses valores, os óleos analisados estão dentro do limite aceito pela legislação para óleos comestíveis.

A estabilidade oxidativa é um importante parâmetro para avaliar as possíveis aplicações dos óleos em alimentos e outros produtos comerciais. Conforme Tabela 3, analisando somente as polpas de bacabá (20,2 h) e patauá (20,2 h) não houve diferença significativa para a estabilidade oxidativa. Por outro lado, entre os óleos das amêndoas houve diferença, visto que o óleo de bacabá apresentou apenas 0,2 h de estabilidade oxidativa. Pinto et al. (2018) avaliando o óleo da polpa de bacabá extraído por meio de CO<sub>2</sub> supercrítico encontraram um período de indução de 339 minutos. Santos et al. (2020) analisando o óleo de patauá extraído por prensagem a frio verificaram que o tempo de indução foi de 2,79 h utilizando o Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) com temperatura de 100°C e fluxo de ar de 10 L/h. O tempo de resistência oxidativa está diretamente relacionado ao grau de compostos insaturados, promovendo uma menor estabilidade do material contra a simulação de condições reais de trabalho, como atmosfera de ar e elevada temperatura (PARDAUIL et al., 2011).

De acordo com o perfil de ácidos graxos apresentado na Tabela 4, os ácidos palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico e linoleico estão presentes tanto nos óleos das polpas quanto das amêndoas, com o ácido oleico como o predominante.

Os ácidos poli-insaturados foram encontrados em menores quantidades do que os saturados e monoinsaturados, sobressaindo o linoleico no óleo da polpa de bacabá (13,8%). Com relação ao ácido graxo  $\alpha$ -linolênico foram detectadas pequenas quantidades nos óleos da polpa de bacabá (0,1%) e da amêndoa de patauá (1,0%). O consumo de alimentos ricos em ácidos graxos, como bacaba e patauá, pode desempenhar um papel importante na base alimentar humana, pois os ácidos  $\alpha$ -linolênico, linoleico e oleico são considerados funcionais e auxiliam na redução de inflamação e no aumento da imunidade do corpo humano (COSTA et al., 2017).

Por meio do perfil de ácidos graxos foi possível calcular os índices de funcionalidade dos óleos (Tabela 5), e verificou-se que o óleo de patauá mostrou menores índices de

aterogenicidade e trombogenicidade, e, por outro lado, maiores valores de relação hipocolesterolêmica/hipercolesterolêmica, sobressaindo a polpa. De acordo com Barros et al. (2013), quanto menores os índices de aterogenicidade e trombogenicidade, maior a quantidade de ácidos graxos antiaterogênicos presentes em um determinado óleo, e, conseqüentemente, melhor a composição nutricional e funcional. Em contrapartida, a razão hipocolesterolêmica/hipercolesterolêmica deve ser inversamente proporcional aos outros índices, visto que elevados valores está relacionado à formação de lipoproteínas de alta densidade (SANTOS-SILVA; BESSA; SANTOS-SILVA, 2002).

Embora os óleos de polpa e amêndoa de patauí mostraram ter elevada funcionalidade na prevenção de doenças cardiovasculares, o óleo de bacabá também pode ser considerado um alimento funcional. Os índices de aterogenicidade, trombogenicidade e a razão hipocolesterolêmico/hipercolesterolêmico apresentaram valores próximos ao encontrado por Pinto et al. (2018), 0,30; 0,67 e 3,32 respectivamente, ao analisarem o óleo de bacabá extraído por meio de CO<sub>2</sub> supercrítico.

Uma importante função dos carotenoides nos alimentos é a de pigmentação, sendo responsáveis pela cor amarela ou avermelhada da maioria dos óleos vegetais. Conforme a Tabela 6, os óleos de patauí mostraram maiores quantidades de carotenoides em relação ao de bacabá, principalmente o óleo da polpa (HERNÁNDEZ; FREGAPANE; MOYA, 2009).

Hernández, Fregapane e Moya (2009) obtiveram valor de 10,9 µg/g de carotenoides totais em óleos extraídos da polpa de patauí (*Jessenia bataua*), valor inferior ao encontrado no presente estudo. De acordo com a análise colorimétrica realizada por Santos et al. (2020), o óleo de patauí (*Oenocarpus bataua*) tendeu a uma coloração do verde ao amarelo. Segundo Ramadan e Mörsel (2003), essa diferença na quantidade de pigmentos ocorre, devido ao estágio de maturação do fruto, do processo de extração e das condições de estocagem do óleo.

Em relação aos teores de compostos fenólicos totais verificou-se que a quantidade foi significativamente superior nos óleos das amêndoas, destacando a de patauí com 4,0 mg/g. Segundo Coimbra e Jorge (2011b), em estudo realizado com frutos das palmeiras guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) e macaúba (*Acrocomia aculeata*), verificou-se que as amêndoas também apresentaram conteúdos de compostos fenólicos significativamente maiores do que as polpas.

Tabela 4 - Perfil em ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

Ácidos graxos (%)	Bacabá	Patauí
Láurico (C12:0)		
Polpa	nd	nd
Amêndoa	nd	0,2 ± 0,0
Mirístico (C14:0)		
Polpa	0,3 ± 0,0	tr
Amêndoa	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0
Miristoleico (C14:1)		
Polpa	nd	0,3 ± 0,0
Amêndoa	nd	nd
Palmítico (C16:0)		
Polpa	30,6 ± 0,0	14,2 ± 0,0
Amêndoa	23,3 ± 0,0	16,8 ± 0,0
Palmitoleico (C16:1)		
Polpa	0,7 ± 0,0	0,4 ± 0,0
Amêndoa	0,6 ± 0,0	0,8 ± 0,0
Esteárico (C18:0)		
Polpa	2,6 ± 0,0	4,2 ± 0,0
Amêndoa	2,1 ± 0,0	3,6 ± 0,0
Oleico (C18:1n9c)		
Polpa	51,6 ± 0,0	77,3 ± 0,0
Amêndoa	67,5 ± 0,0	67,2 ± 0,0
Linoleico (C18:2n6c)		
Polpa	13,8 ± 0,0	3,0 ± 0,0
Amêndoa	6,1 ± 0,0	9,7 ± 0,1
Araquídico (C20:0)		
Polpa	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0
Amêndoa	0,2 ± 0,0	nd
Cis-11-eicosenoico (C20:1)		
Polpa	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0
Amêndoa	nd	0,5 ± 0,0
α-linolênico (C18:3n3)		
Polpa	0,1 ± 0,0	tr
Amêndoa	nd	1,0 ± 0,0
Σ Saturados		
Polpa	33,7 ± 0,0 <sup>aA</sup>	18,5 ± 0,0 <sup>bB</sup>
Amêndoa	25,7 ± 0,0 <sup>aB</sup>	20,8 ± 0,1 <sup>bA</sup>
Σ Monoinsaturados		
Polpa	52,4 ± 0,0 <sup>bB</sup>	78,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>
Amêndoa	68,1 ± 0,0 <sup>aA</sup>	68,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>
Σ Poli-insaturados		
Polpa	13,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	3,0 ± 0,0 <sup>bB</sup>
Amêndoa	6,1 ± 0,0 <sup>bB</sup>	10,7 ± 0,0 <sup>aA</sup>

nd: não detectado.

tr ≤ 0,1%.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p &gt; 0,05).

Tabela 5 - Índices de funcionalidade dos óleos da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

<b>Índices de funcionalidade</b>	<b>Bacabá</b>	<b>Patauá</b>
Aterogenicidade		
Polpa	0,5	0,2
Amêndoa	0,3	0,2
Trombogenicidade		
Polpa	1,0	0,5
Amêndoa	0,7	0,5
Hipocolesterolêmica/Hipercolesterolêmica		
Polpa	2,1	5,6
Amêndoa	3,1	4,6

Nos óleos vegetais, os tocoferóis protegem os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica, e no organismo humano apresentam atividade biológica de vitamina E. Nos óleos de polpa e amêndoa de bacabá não foi detectado nenhum isômero de tocoferóis, diferentemente dos óleos de patauá. Nesses óleos foi encontrado somente  $\alpha$ -tocoferol, destacando-se o óleo de amêndoa com quantidade, aproximadamente, de 23 vezes a mais do que o óleo da polpa.

Os fitosteróis são os constituintes que estão presentes em menor quantidade na fração insaponificável da matéria vegetal. O colesterol e o estigmastanol foram detectados somente nos óleos da polpa e amêndoa de bacabá, respectivamente. O campesterol, estigmasterol,  $\beta$ -sitosterol e  $\Delta$ -5-avenasterol foram encontrados em todos os óleos, sendo o  $\beta$ -sitosterol o mais abundante, destacando-se o da amêndoa de bacabá (110,7 mg/100 g). A maioria dos óleos vegetais contém de 100-1.500 mg/100 g de óleo, sendo o  $\beta$ -sitosterol presente em maior quantidade (FERNANDES; CABRAL, 2007).

Segundo alguns estudos, óleos extraídos de frutos apresentam significativas fontes de fitosteróis. A quantidade de fitosteróis totais foi significativamente maior nos óleos das amêndoas do que das polpas, destacando o de bacabá (140,8 mg/100 g).

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

Tabela 6 - Compostos bioativos dos óleos da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

Compostos bioativos	Bacabá	Patauá
Carotenoides totais ( $\mu\text{g/g}$ )		
Polpa	nd	$23,4 \pm 0,1^{\text{aA}}$
Amêndoa	$16,8 \pm 0,4^{\text{a}}$	$21,4 \pm 0,6^{\text{bA}}$
Fenólicos totais ( $\text{mg/g}$ )		
Polpa	$2,5 \pm 0,0^{\text{bB}}$	$3,8 \pm 0,0^{\text{aB}}$
Amêndoa	$3,1 \pm 2,1^{\text{bA}}$	$4,0 \pm 0,1^{\text{aA}}$
$\alpha$ -tocoferol ( $\text{mg/kg}$ )		
Polpa	nd	$7,6 \pm 0,2^{\text{B}}$
Amêndoa	nd	$170,2 \pm 1,0^{\text{A}}$
Colesterol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	$2,6 \pm 0,0$	nd
Amêndoa	nd	nd
Estigmastanol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	nd	nd
Amêndoa	$6,5 \pm 0,1$	nd
Campesterol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	$12,9 \pm 0,0^{\text{aA}}$	$3,3 \pm 0,1^{\text{bA}}$
Amêndoa	$1,7 \pm 0,1^{\text{aB}}$	$0,7 \pm 0,1^{\text{bB}}$
Estigmasterol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	$10,7 \pm 0,0^{\text{aA}}$	$1,8 \pm 0,1^{\text{bB}}$
Amêndoa	$4,3 \pm 0,1^{\text{aB}}$	$2,8 \pm 0,2^{\text{bA}}$
$\beta$ -sitosterol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	$43,8 \pm 0,1^{\text{aB}}$	$13,7 \pm 0,1^{\text{bB}}$
Amêndoa	$110,7 \pm 0,1^{\text{aA}}$	$45,4 \pm 0,3^{\text{bA}}$
$\Delta$ -5-avenasterol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	$12,7 \pm 0,2^{\text{bA}}$	$15,2 \pm 0,2^{\text{aB}}$
Amêndoa	$3,2 \pm 0,1^{\text{bB}}$	$25,2 \pm 0,1^{\text{aA}}$
$\Delta$ -7-avenasterol ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	nd	$12,8 \pm 0,1^{\text{B}}$
Amêndoa	$14,5 \pm 0,3^{\text{b}}$	$34,3 \pm 0,1^{\text{aA}}$
Fitosteróis totais ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )		
Polpa	$82,7 \pm 0,0^{\text{aB}}$	$46,7 \pm 0,2^{\text{bB}}$
Amêndoa	$140,8 \pm 0,4^{\text{aA}}$	$108,4 \pm 0,2^{\text{bA}}$

nd: não detectado (limites de detecção:  $\alpha$ -tocol  $\leq 3,15 \text{ mg/kg}$ ; colesterol  $\leq 0,65 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ; campesterol  $\leq 5,20 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ; estigmasterol  $\leq 5,60 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ; estigmastanol  $\leq 4,25 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ;  $\Delta$ -5-avenasterol  $\leq 5,60 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ;  $\Delta$ -7-avenasterol  $\leq 5,92 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ).

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

## Capacidade antioxidante

Os antioxidantes impedem a formação de espécies reativas de oxigênio e espécies de nitrogênio que podem facilitar a aparecimento de diversas doenças no corpo humano (COSTA et al., 2017). Vários métodos devem ser utilizados para medir a capacidade antioxidante dos óleos, visto que cada teste se baseia em um parâmetro diferente (mecanismos, substratos, radicais) (REZAIRE et al., 2014). Como mostra a Tabela 7, os óleos dos frutos amazônicos apresentaram comportamentos distintos entre os sistemas DPPH<sup>•</sup>, FRAP e ABTS<sup>•+</sup>.

Tabela 7 - Capacidade antioxidante dos óleos da polpa e amêndoa de frutos amazônicos secos.

Capacidade antioxidante	Bacabá	Patauí
DPPH <sup>•</sup> (%)		
Polpa	45,2 ± 0,2 <sup>aA</sup>	39,4 ± 0,3 <sup>bB</sup>
Amêndoa	34,4 ± 0,1 <sup>bB</sup>	49,3 ± 0,1 <sup>aA</sup>
EC <sub>50</sub> (mg/mL)		
Polpa	53,8	50,0
Amêndoa	46,0	44,6
FRAP (µM Trolox/100 g)		
Polpa	58,4 ± 0,1 <sup>bB</sup>	173,1 ± 0,1 <sup>aB</sup>
Amêndoa	148,1 ± 0,1 <sup>bA</sup>	196,4 ± 0,1 <sup>aA</sup>
ABTS <sup>•+</sup> (µM Trolox/100 g)		
Polpa	12,6 ± 0,2 <sup>bB</sup>	16,1 ± 0,2 <sup>aB</sup>
Amêndoa	59,4 ± 0,2 <sup>aA</sup>	52,1 ± 0,2 <sup>bA</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Em geral, os óleos demonstraram capacidade sequestradora do radical DPPH<sup>•</sup>, no entanto, os óleos da polpa de bacabá e da amêndoa de patauí foram os menos efetivos. A quantidade de óleo necessária para decrescer em 50% o DPPH<sup>•</sup> variou de 44 a 53 mg/mL. Em estudo realizado por Hernández, Fregapane e Moya (2009), com óleo extraído da polpa de patauí, foi encontrado EC<sub>50</sub> de 46,7 mg/mL; tal valor se aproxima do obtido no presente estudo. O método FRAP mostrou diferenças significativas entre os frutos, destacando-se o óleo da amêndoa do patauí com 196,4 µM Trolox/100 g. Para o sistema da capacidade antioxidante por meio do ABTS<sup>•+</sup>, os óleos das polpas dos frutos amazônicos apresentaram valores bem inferiores aos óleos das amêndoas, sendo a maior atividade antioxidante encontrada no óleo de amêndoa de bacabá, 59,4 µM Trolox/100 g. Pinto et al. (2018) analisando a capacidade antioxidante por meio do ABTS<sup>•+</sup> de óleo de polpa de bacabá extraído sob as condições de 60°C

e 42 bar de pressão, encontraram 20,69  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g, enquanto Abadio Finco et al. (2012) obtiveram 3294,55  $\mu\text{M}$  Trolox/100 g. Essa diferença nos valores pode estar relacionada a presença de compostos de maior polaridade, como as antocianinas, que por sua vez, não foi totalmente extraída devido ao tipo de solvente utilizado na extração do óleo.

## CONCLUSÕES

As polpas e amêndoas dos frutos analisados mostraram-se bastante distintas em sua composição centesimal. Nas polpas, os constituintes principais foram os lipídios e as proteínas, enquanto nas amêndoas as fibras perfazem mais de 50% da composição.

As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos das polpas de bacabá e patauá foram comparáveis as de óleos convencionais e de boa qualidade. Em relação aos ácidos graxos, os óleos da amêndoa de bacabá e polpa de patauá mostraram ser mais insaturados com predominância do ácido graxo oleico. Apenas os óleos de patauá apresentaram tocoferóis, enquanto, somente os de bacabá mostraram quantidades significativas de colesterol e estigmastanol. Os óleos mostraram ter capacidade antioxidante para inibir os radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico, além de sequestrar radicais livres, pela interação com o radical DPPH $\cdot$ .

Assim, conclui-se que esses frutos amazônicos podem ser utilizados para a extração de óleos, visto que fornecem benefícios quando consumidos, como combate aos radicais livres *in vivo*. Além disso, podem ser utilizados como matéria-prima nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão do auxílio à pesquisa e bolsa de produtividade.

## REFERÊNCIAS

ABADIO FINCO, F. D. B.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R.; TSENG, W. H.; BÖSER, S.; GRAEVE, L. Antioxidant activity and characterization of phenolic compounds from bacaba

(*Oenocarpus bacaba* Mart.) Fruit by HPLC-DAD-MSn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 60, n. 31, p. 7665–7673, 2012.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6. ed. Champaign, 2009.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). Official and Tentative Methods of the AOAC International. Maryland, 2012.

BARROS, P. A. V.; GLÓRIA, M. B. A.; LOPES, F. C. F.; GAMA, M. A. S.; SOUZA, S. M.; MOURTHÉ, M. H. F.; LEÃO, M. I. Qualidade nutricional e estabilidade oxidativa de manteigas produzidas do leite de vacas alimentadas com cana-de-açúcar suplementada com óleo de girassol. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 65, n. 5, p. 1545-1553, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n.º 269, de 22 de setembro de 2005. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Aprova o **Regulamento técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais**. Brasília, 2005a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n.º 270, de 22 de setembro de 2005. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005. Aprova o **Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Brasília, 2005b.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n.º 87, de 15 de Março de 2021. Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 15 de Março de 2021. Estabelece a **Lista de espécies vegetais autorizadas, as designações, a composição de ácidos graxos e os valores máximos de acidez e de índice de peróxidos para óleos e gorduras vegetais**. Brasília, 2021.

BRINKMANN, B. Quality criteria of industrial frying oils and fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 8-9, p. 539-541, 2000.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the pulp and kernel oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana*, and *Acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 76, n. 8, p. 1156-1161, 2011a.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 92, n. 3, p. 679-684, 2011b

COSTA, W. A.; OLIVEIRA, M. S.; SILVA, M. P.; CUNHA, V. M. B.; PINTO, R. H. H.; BEZERRA, F. W. F.; JUNIOR, R. N. C. Açai (*Euterpe oleracea*) and Bacaba (*Oenocarpus*

*bacaba*) as Functional Food. In: WAISUNDARA, V.; SHIOMI, N. **Superfood and Functional Food - An Overview of Their Processing and Utilization**. London: InTechopen, 2017. p. 60.

COSTA-SINGH, T.; BITENCOURT, T. B.; JORGE, N. Caracterização e compostos bioativos do óleo da castanha de Cotia (*Couepia edulis*). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 71, n. 1, p. 61-68, 2012.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethy sterol's, content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, p. 273-278, 2002.

GOMES-SILVA, D. A. P.; WADT, L. H. O.; EHRINGHAUS, C. Ecologia e manejo de pataúá (*Oenocarpus bataua* Mart.) para produção de frutos e óleo. 1 ed. Rio Branco: Embrapa Acre, 2004. 37 p.

HERNÁNDEZ, P. B. N.; FREGAPANE, G.; MOYA, M. D. S. Bioactive compounds, volatiles and antioxidant activity of virgin seje oils (*Jessenia bataua*) from the Amazonas. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 16, n. 4, p. 629-644, 2009.

JORGE, N.; SILVA, A. C.; VERONEZI, C. M. *Syagrus romanzoffiana*. In: LIMA, F. F.; LESCANO, C. H.; OLIVEIRA, I. P. (Eds). **Fruits of the Brazilian Cerrado: composition and functional benefits**, 1 ed. Switzerland: Springer, 2021, 192 p.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radicalscavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, p. 329-335, 2006.

MARTORANO, L. G.; OLIVEIRA, M. S. P.; LISBOA, L. S. S.; OLIVEIRA, A. H. M. Ocorrência de populações de palmeiras do gênero *Oenocarpus* associada às condições topoclimáticas de Terra Santa, Pará. 1 ed. Belém: Embrapa Amazônica Oriental, 2016. 43 p.

MERRIL, A. L.; WATT, B. K. **Energy value of foods: basis and derivation**. Washington:United States Department of Agriculture, 1973. 105 p.

NOGUEIRA, R. C.; CERQUEIRA, H. F.; SOARES, M. B. P. Patenting bioactive molecules from biodiversity: the Brazilian experience. **Expert Opinion on Therapeutic Patents**, Toscana, v. 20, n. 2, p. 1-13, 2010.

PARDAUIL, J. J. R.; SOUZA, L. K. C.; MOLFETTA, F. A.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; DA COSTA, C. E. F. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, Lucknow, v. 102, p. 5873-5877, 2011.

PARRY, J.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red

raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 6, p. 566-573, 2005.

PINTO, R. H. H.; SENA, C.; SANTOS, O. V.; COSTA, W. A.; RODRIGUES, A. M. C.; CARVALHO JUNIOR, R. N. Extraction of *bacaba* (*Oenocarpus bacaba*) oil with supercritical CO<sub>2</sub>: global yield isotherms, fatty acid composition, functional quality, oxidative stability, spectroscopic profile and antioxidant activity. **Grasas y Aceites**, Seville, v. 69, n. 2, p. 1-8, 2018.

PROSKY, L.; ASP, N. G.; SCHWEIZER, T. F.; DEVRIES, J. W.; FURDA, I. Determination of insoluble and soluble dietary fibers in foods and food products. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, Oxford, v. 75, p. 360-367, 1992.

RAMADAN, M. F.; MÖRSEL, J. T. Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.). **Food Chemistry**, London, v. 82, n. 3, p. 339-345, 2003.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

REZAIRE, A.; ROBINSON, J. C.; BERAU, D.; VERBAERE, A.; SOMMERER, N.; KHAN, M. K.; DURAND, P.; PROST, E.; FILS-LYCAON, B. Amazonian palm *Oenocarpus bataua* (“patawa”): Chemical and biological antioxidant activity – Phytochemical composition. **Food Chemistry**, London, v. 149, n.1, p. 62-70, 2014.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2004. 71 p.

SANTOS, O. V.; GONÇALVES, B. S.; MACÊDO, C. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; COSTA, C. E. F.; MONTEIRO JUNIOR, O. V.; SOUZA, A. L. G.; LANNES, S. C. S. Evaluation of quality parameters and chromatographic, spectroscopic, and thermogravimetric profile of Pataua oil (*Oenocarpus bataua*). **Food Science and Technology**, Campinas, v. 40, p. 76-82, 2020.

SANTOS-SILVA, J.; BESSA, R. J. B.; SANTOS-SILVA, F. Effect of genotype, feeding system and slaughter weight on the quality of light lambs: II fatty acid composition of meat. **Livestock Production Science**, Villaviciosa, v. 77, p. 187-194, 2002.

SCHWARTZBERG, H. G. Leaching-organic material. In: ROSSEAU, R. **Handbook of Separation Process Technology**. New York: J. Wiley, 1010 p.1987.

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

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, p. 144-158, 1965.

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, p. 141-149, 2008.

ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: seven dietary factors. **Lancet**, London, v. 338, p. 985-992, 1991.

YABUUCHI, Y.; MATSUSHITA, Y.; OTSUKA, H.; FUKAMACHI, K.; KOBAYASHI, Y. Effects of supplemental lauric acid-rich oils in high-grain diet on *in vitro* rumen fermentation. **Animal Science Journal**, Musashino, v. 77, n. 3, p. 300-307, 2006.

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ANTIOXIDANTES DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA

## Capítulo 10

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti<sup>1</sup>; Carolina Médici Veronezi<sup>2</sup>; Neuza Jorge<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>2</sup>Pós-doutoranda do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

Óleos vegetais especiais são utilizados para preparação de pratos culinários e enriquecimento de alimentos industrializados, com restrição de uso em temperaturas mais elevadas, devido a sua composição química. O presente trabalho objetivou-se avaliar os óleos de chia, gergelim (branco e preto) e linhaça (marrom e dourada), extraídos por prensagem a frio, quando submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C por 5 horas. O óleo de chia apresentou menor estabilidade quando submetido a diferentes temperaturas, devido aos elevados índices de acidez, maiores teores de peróxidos, *p*-anisidina e ácido  $\alpha$ -linolênico. Por outro lado, os óleos de gergelim se destacaram pela maior estabilidade oxidativa (média = 10 horas) e menor teor de compostos polares totais (média = 9%). Os teores de carotenoides dos óleos diminuíram com o aumento da temperatura, porém, o óleo de gergelim branco apresentou maior retenção a 120°C (94%). Os teores de tocoferóis decresceram com a elevação da temperatura. Os óleos de gergelim mostraram quantidades consideráveis de tocoferóis totais, em média, 2591,8 mg/kg. Dentre os óleos utilizados nas condições apresentadas desse estudo, os de gergelim se sobressaíram pela estabilidade oxidativa e maiores quantidades de compostos bioativos. Os óleos mostraram significativa capacidade antioxidante quando submetidos a elevação de temperatura, com habilidade para inibir radicais livres e também recomenda-se que possam ser de interesse do ponto de vista funcional, devido a presença de compostos bioativos. Assim, concluiu-se que os óleos de chia, gergelim e linhaça podem ser utilizados a 60, 90 e 120°C/5 horas, nas condições avaliadas.

Palavras-chave: atividade antioxidante; compostos bioativos; oxidação lipídica



## INTRODUÇÃO

Os lipídios são componentes importantes dos alimentos, constituintes estruturais e funcionais das células em sistemas biológicos. No entanto, este grupo diversificado de substâncias é propenso à oxidação através de vários caminhos. Sua estabilidade oxidativa depende de um número de fatores intrínsecos e extrínsecos, incluindo a insaturação de seus ácidos graxos, condições ambientais, uso de antioxidantes, entre outros. A oxidação lipídica tem efeitos prejudiciais, tanto na qualidade dos alimentos, como na saúde humana (SHAHIDI; ZHONG, 2010).

A gastronomia utiliza diversas fontes lipídicas para muitas preparações culinárias, entre elas, os óleos vegetais especiais de chia, gergelim e linhaça que fornecem benefícios à saúde. A procura por alimentos saudáveis, sejam os obtidos por preparações culinárias ou industrializados, é frequente. O consumo de alimentos que podem retardar o aparecimento de doenças, aliado à prática de exercícios físicos, proporcionam qualidade de vida, o que reflete em uma maior longevidade.

Óleos originários de certas fontes vegetais, bem como os provenientes de origem marinha são conhecidos por seu alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, e estão entre os mais instáveis, exibindo mudanças significativas na composição durante a oxidação, que fornecem uma medida indireta para a extensão da oxidação (SHAHIDI; ZHONG, 2010).

Os óleos de chia, linhaça e gergelim são compostos por ácidos graxos poli-insaturados (COELHO; SALAS-MELLADO, 2014). O óleo de chia é poli-insaturado, composto por cadeias longas de ácidos graxos, altamente suscetíveis à oxidação lipídica, o que, muitas vezes leva à perda do prazo de validade, aceitabilidade pelo consumidor, funcionalidade, valor e segurança (IMRAN et al., 2016). O óleo de gergelim apresenta cerca de 44% de ácidos graxos poli-insaturados (TUNDE-AKINTUNDE; OKE; AKINTUNDE, 2012). Em comparação com outros óleos vegetais, o de linhaça distingue-se pelo maior conteúdo do ácido graxo  $\alpha$ -linolênico (53%), importante para o organismo humano, mas infelizmente baixo em estabilidade oxidativa (POPA et al., 2012; BERNACCHIA; PRETI; VINCI, 2014).

A oxidação não ocorre de forma espontânea, e sim por influência dos agentes catalisadores, como luz, traços de metais, metaloproteínas, enzimas e calor, durante a estocagem da matéria-prima ou do produto final, processamento e tratamento térmico com

ocorrência da polimerização ou oxidação térmica, que podem ser aceleradas pelo calor (CHOE; MIN, 2006; THODE FILHO et al., 2014).

A oxidação lipídica é a maior causa de deterioração nos alimentos e leva ao desenvolvimento de *off-flavours*, perda de nutrientes e bioativos, formação de compostos potencialmente tóxicos e afeta negativamente a integridade do sistema biológico (SHAHIDI; ZHONG, 2010). Os produtos oriundos da oxidação são absorvidos pelo organismo e representam riscos para a mucosa intestinal. Os peróxidos afetam a atividade de diversas enzimas, alteram proteínas de baixa densidade (LDLc) e interagem com o DNA, funcionando como promotores da carcinogênese (ARAÚJO, 2019).

Assim, o aumento pela busca por alimentos mais saudáveis, principalmente de origem vegetal e a necessidade de óleos vegetais ricos em compostos bioativos com considerável estabilidade oxidativa, motivaram o estudo dos óleos de chia, gergelim e linhaça submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 h, com a possibilidade de conhecer a viabilidade de aplicação em preparações culinárias diversas e enriquecimento de produtos industrializados.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Os óleos das sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom foram obtidos por prensagem a frio. No processo de extração, as sementes foram introduzidas em um secador a gás GLP (modelo SMR 610-G, Scott Tech, Vinhedo, Brasil) por 25 min. a 50°C para redução do teor de umidade. Posteriormente, foram destinadas à extratora de óleos vegetais (modelo ERT 60 III, Scott Tech, Vinhedo, Brasil) em sistema de extração radial tubular. Concluída a extração, os óleos passaram por filtro prensa (modelo FP 240-N2-5, Scott Tech, Vinhedo, Brasil), foram envasados em frascos âmbar, mantidos sob congelamento, transportados em recipiente térmico até o Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista – UNESP em São José do Rio Preto-SP e mantidos a -18°C.

Os óleos adquiridos foram submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 horas no equipamento Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), empregando 120 g de cada óleo. Finalizado o aquecimento, os óleos foram armazenados em frascos de vidro

âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso e acondicionados à -18°C até o momento das análises.

## Métodos

### Propriedades físico-químicas

Para as determinações dos índices de acidez, peróxidos (IP) e  $\rho$ -anisidina (I $\rho$ A) foram utilizados os métodos oficiais da AOCS (2009), cujos resultados foram expressos em mg KOH/g e meq/kg, para acidez e peróxidos, respectivamente. O valor total de oxidação foi calculado por meio da equação:  $Totox = 2 (IP) + (I\rho A)$  (PEREIRA DE ABREU et al., 2010). A estabilidade oxidativa foi determinada segundo a AOCS (2009) utilizando o instrumento Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, expressa em horas. Os compostos polares totais foram analisados pelo instrumento de qualidade de óleo Testo 265 (Lenzkirch Black Forest, Germany) que se baseia na constante dielétrica do meio, com uma sensibilidade de 0,5%, resultado expresso em %.

O perfil de ácidos graxos foi realizado por cromatografia gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método Ce 2-66 AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, Estados Unidos) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, Microsorb, Varian Inc., Walnut Creek, Estados Unidos) de 60 m de comprimento, 0,20 mm de espessura de filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 90°C/10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrão de pureza entre 99,1 e 99,9% (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) expresso em porcentagem.

Os carotenoides totais foram determinados por espectrofotometria de varredura (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-Ku, Toquio, Japão), segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvidade de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação: concentração ( $\mu$ /g de óleo) =  $[(Abs \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$ , onde Abs representa a absorvância da amostra em  $\lambda = 450-477$  nm, e P é o peso da amostra de óleo.

Os compostos fenólicos totais foram extraídos de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005), quantificados conforme a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e detectados a  $\lambda = 765$  nm em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-Ku, Tóquio, Japão). Foi utilizado ácido gálico (0-500 mg/L) para plotar a curva padrão, cujos resultados foram expressos em mg/kg.

Os teores de tocoferóis, utilizando o método da AOCS (2009), foram realizados em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inóx empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de  $\alpha$ -,  $\beta$ -  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg. A vitamina E foi calculada de acordo com o método descrito por Mclaughlin e Weihrauch (1979). Os fatores de conversão foram os seguintes:  $\alpha$ -tocoferol x 1,0;  $\beta$ -tocoferol x 0,40;  $\gamma$ -tocoferol x 0,10 e  $\delta$ -tocoferol x 0,01. O resultado foi expresso como equivalentes de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg).

## Capacidade antioxidante

Três metodologias distintas foram utilizadas para determinação da capacidade antioxidante, realizadas em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão). A capacidade de eliminação do radical DPPH<sup>•</sup> foi determinada conforme metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v). Em 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH<sup>•</sup> (40  $\mu$ g/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vórtex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso a 25°C no escuro por 30 min. A absorvância foi medida a 517 nm em espectrofotômetro. Além disso foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH<sup>•</sup> nas mesmas condições. A capacidade em sequestrar o radical DPPH<sup>•</sup> foi determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) =  $[(A_0 - A_1) / A_0] \times 100$ , onde  $A_0$  representa a absorvância da amostra controle e  $A_1$  a absorvância da amostra.

A capacidade antioxidante pelo método ABTS<sup>•+</sup> foi realizada pela metodologia descrita por Re et al. (1999), baseada na habilidade dos antioxidantes moleculares tanto lipofílicos, quanto hidrofílicos, em reduzir o radical ABTS<sup>•+</sup>. O radical ABTS<sup>•+</sup> foi preparado pela reação de 10 mL da solução de ABTS (7 mM) com 176 µL de solução de persulfato de potássio (140 mM). Essa mistura foi mantida a temperatura ambiente (25°C) no escuro por 12-16 horas. A solução de ABTS<sup>•+</sup> foi diluída com álcool etílico até uma absorvância de  $0,70 \pm 0,05$  a 734 nm. Então, 30 µL de cada óleo foi misturado com 3 mL da solução de ABTS<sup>•+</sup>. A mistura foi agitada em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) colocada no escuro e após 6 min. a absorvância foi medida a  $\lambda = 734$  nm em espectrofotômetro. A capacidade antioxidante dos óleos foi calculada por uma curva padrão obtida pela medida das absorvâncias da solução de Trolox (50-2000 µM). O resultado foi expresso em µM Trolox/100 g.

O poder antioxidante de redução do ferro (FRAP) foi realizado pela metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008) que é baseada na capacidade dos fenóis em reduzir o complexo Fe<sup>+3</sup>-TPTZ (férico tripiridiltriazina) ao complexo Fe<sup>+2</sup>-TPTZ (ferroso tripiridiltriazina) em pH 3,6. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 µL de álcool etílico, em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 µL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mmol do complexo Fe<sup>+3</sup>-TPTZ em 40 mmol HCl mais 2,5 mL de FeCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O a 20 mmol) foi misturado com 90 µL da amostra e 270 µL de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min. em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a  $\lambda = 595$  nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em µM Trolox/100 g.

## **Análise estatística**

O experimento foi realizado por meio do delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (4 Temperaturas x 5 Óleos). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades físico-químicas

Com a elevação da temperatura, os óleos estudados apresentaram aumento no índice de acidez, exceto os de linhaça dourada e marrom (Tabela 1). O óleo de chia apresentou maior acidez a 120°C (5,5 mg KOH/g), por outro lado, o de linhaça marrom o menor. O de linhaça dourada não apresentou diferença significativa ( $p > 0,05$ ) perante o aumento de temperatura, mostrando-se mais estável à degradação hidrolítica.

Tabela 1 - Índices de acidez, peróxidos,  $\rho$ -anisidina e Totox dos óleos brutos antes e após 5 horas de aquecimento, sob diferentes temperaturas.

Análises/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
<b>Acidez (mg KOH/g)</b>					
Controle	5,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>	2,8 ± 0,0 <sup>bC</sup>	2,6 ± 0,1 <sup>cBC</sup>	1,3 ± 0,1 <sup>dA</sup>	0,9 ± 0,1 <sup>eAB</sup>
60	5,3 ± 0,1 <sup>aB</sup>	2,9 ± 0,1 <sup>bB</sup>	2,5 ± 0,0 <sup>cC</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>dA</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>eA</sup>
90	5,3 ± 0,0 <sup>aB</sup>	3,1 ± 0,1 <sup>bA</sup>	2,7 ± 0,0 <sup>cAB</sup>	1,3 ± 0,1 <sup>dA</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>eA</sup>
120	5,5 ± 0,1 <sup>aA</sup>	3,1 ± 0,1 <sup>bA</sup>	2,7 ± 0,1 <sup>cA</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	0,9 ± 0,0 <sup>eB</sup>
<b>Peróxidos (meq/kg)</b>					
Controle	2,8 ± 0,1 <sup>aC</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>bB</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>bC</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>bB</sup>	0,2 ± 0,01 <sup>bB</sup>
60	2,8 ± 0,1 <sup>aC</sup>	0,2 ± 0,1 <sup>cB</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>bC</sup>	0,6 ± 0,0 <sup>bB</sup>	0,4 ± 0,01 <sup>bcB</sup>
90	4,4 ± 0,1 <sup>aA</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>dB</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>bB</sup>	2,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>	2,0 ± 0,1 <sup>cA</sup>
120	3,1 ± 0,1 <sup>bB</sup>	3,2 ± 0,1 <sup>bA</sup>	5,1 ± 0,1 <sup>aA</sup>	2,7 ± 0,0 <sup>cA</sup>	2,1 ± 0,0 <sup>dA</sup>
<b><math>\rho</math>-Anisidina</b>					
Controle	3,2 ± 0,0 <sup>aC</sup>	1,0 ± 0,1 <sup>bB</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>cB</sup>	0,7 ± 0,0 <sup>cC</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>cC</sup>
60	3,1 ± 0,2 <sup>aC</sup>	1,5 ± 0,2 <sup>bA</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>cB</sup>	1,7 ± 0,1 <sup>bB</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>cC</sup>
90	5,0 ± 0,1 <sup>aB</sup>	1,6 ± 0,1 <sup>cA</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>dAB</sup>	1,8 ± 0,0 <sup>cB</sup>	3,5 ± 0,2 <sup>bB</sup>
120	7,1 ± 0,2 <sup>aA</sup>	1,5 ± 0,0 <sup>cA</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>dA</sup>	5,2 ± 0,2 <sup>bA</sup>	5,1 ± 0,1 <sup>bA</sup>
<b>Totox</b>					
Controle	8,8 ± 0,0 <sup>aB</sup>	1,4 ± 0,1 <sup>bC</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>cC</sup>	1,4 ± 0,1 <sup>bD</sup>	0,7 ± 0,1 <sup>cD</sup>
60	8,6 ± 0,3 <sup>aB</sup>	1,9 ± 0,2 <sup>cB</sup>	0,8 ± 0,0 <sup>dC</sup>	2,9 ± 0,1 <sup>bC</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>dC</sup>
90	13,8 ± 0,2 <sup>aA</sup>	2,0 ± 0,1 <sup>dB</sup>	5,6 ± 0,3 <sup>cB</sup>	7,0 ± 0,0 <sup>bB</sup>	7,5 ± 0,1 <sup>bB</sup>
120	13,5 ± 0,2 <sup>aA</sup>	8,1 ± 0,3 <sup>dA</sup>	10,4 ± 0,3 <sup>bA</sup>	10,6 ± 0,2 <sup>bA</sup>	9,6 ± 0,1 <sup>cA</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

O índice de acidez é uma medida do conteúdo de ácidos graxos livres, um importante parâmetro de qualidade na produção, armazenamento, comercialização de óleos e gorduras comestíveis e no controle oficial de alimentos (SKIERA et al., 2012). O óleo de chia encontra-

se fora do limite preconizado pela legislação, que admite até 4 mg KOH/g de acidez para óleos prensados a frio e não refinados (CODEX, 2009), o que reflete sua qualidade inferior como matéria-prima para extração de óleo. As sementes de chia apresentam maior teor de umidade, 6,5%, que aliado a ação das lipases, pode ter favorecido o aumento da acidez.

Com o aumento da temperatura, os óleos apresentaram maior quantidade de peróxidos, exceto o de chia, que oscilou, o que pode ser devido a decomposição dos hidroperóxidos, formação de hidrocarbonetos, ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis ou, ainda, reações com antioxidantes naturais presentes. O óleo de gergelim preto atingiu maior quantidade de peróxidos a 120°C, 5,1 meq/kg. Kaleem et al. (2015) estudaram 20 óleos a diferentes temperaturas, e constataram que o aquecimento favoreceu o aumento do índice de peróxidos.

Os peróxidos são de natureza transitória e instáveis, seu teor alcança um valor máximo, e se decompõem após sua formação, devido a sua instabilidade, sobretudo com aumento da temperatura (RIBEIRO, 2013).

O *Codex Alimentarium Commission* (2009) estabelece índice de peróxidos de 15 meq/kg para óleos brutos. Considerando que esse índice é utilizado como um parâmetro de qualidade para avaliar a formação dos compostos de degradação, os óleos em questão, quando submetidos a diferentes temperaturas apresentaram considerável qualidade.

Com a elevação da temperatura, os óleos também apresentaram aumento no teor de *p*-anisidina. O óleo de chia apresentou maior valor a 120°C (7,1) e os de linhaça dourada e marrom não apresentaram diferença significativa, com valor médio de 5,15. Segundo Guillén e Cabo (2002) e Marina et al. (2009), um óleo de boa qualidade deve apresentar índice de *p*-anisidina inferior a 10. Assim, é possível inferir que os óleos estudados apresentaram boa qualidade. Shahidi e Zhong (2005) relataram que os óleos brutos devem ter índice de *p*-anisidina de 1 a 3.

O índice de *p*-anisidina é um parâmetro utilizado para determinar a qualidade dos óleos, quanto à eficiência do processamento e às alterações durante a estocagem (O'BRIEN, 2008). Mensura os produtos de oxidação secundária após a formação de hidroperóxidos, que são aldeídos, cetonas e lactonas, encontrados na maioria dos substratos oxidados. Maiores índices de *p*-anisidina podem estar relacionados com maiores índices de peróxidos, o que se confirma nesse estudo para o óleo de chia.

Os valores Totox se elevaram com o aumento da temperatura, o óleo de chia a 120°C, obteve maior valor (13,5), enquanto o de gergelim branco o menor (8,1), indicando ser o mais estável e resistente às alterações oxidativas. Berset e Cuvelier (1996) consideram que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar Totox inferior a 10. Assim, observa-se que a 120°C, somente os óleos de gergelim branco e linhaça marrom atendem ao limite recomendado por estes autores. De acordo com Matthäus, Haas e Unbehend (2009), o valor Totox limite para óleo de fritura é 30. Assim, os óleos atendem ao limite recomendado ( $\leq 10$ ), independente das temperaturas estudadas.

O Totox mede tanto hidroperóxidos quanto os produtos de degradação e fornece uma estimativa progressiva da deterioração oxidativa de óleos e gorduras (RIBEIRO, 2013). Uma vez que o valor Totox está associado ao índice de peróxidos e *p*-anisidina, a variação observada entre os óleos estudados, deve-se a diferentes valores obtidos para estes índices em cada análise.

A Tabela 2 apresenta os resultados da estabilidade oxidativa e compostos polares totais para os fatores Temperaturas e Óleos. Observa-se que o aumento da temperatura não influenciou significativamente ( $p > 0,05$ ) na estabilidade oxidativa dos óleos, cujo valor médio foi 4,5 h. Dentre os óleos estudados, os de gergelim apresentaram maiores valores para estabilidade oxidativa, sobressaindo o branco com 12,2 h, possivelmente devido a presença de antioxidantes naturais,  $\gamma$ -tocoferol, sesamina, sesamolina e sesamol (GHARBY et al., 2017). Por outro lado, os óleos de chia e linhaça exibiram índices de estabilidade oxidativa abaixo de 1 h. Segundo Michotte et al. (2011), o alto teor de ácidos graxos insaturados do óleo de linhaça, o torna extremamente sensível às reações oxidativas.

Por se tratarem de óleos brutos, devido a possível presença de compostos interferentes como fosfolipídios e pigmentos, a detecção da redução da estabilidade oxidativa com o aumento da temperatura dos óleos tenha sido dificultada. Os pigmentos naturais, carotenoides e clorofilas, além de conferirem cor característica a tipos específicos de óleos não refinados, podem influenciar na estabilidade oxidativa (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

A estabilidade oxidativa dos óleos é um indicador importante da qualidade e prazo de validade, favorecendo a sua qualidade nutricional e segurança (MARTÍNEZ-CRUZ; PAREDES-LÓPEZ, 2014).

Tabela 2 - Médias da estabilidade oxidativa e compostos polares totais para os fatores temperaturas e óleos.

Fatores	Estabilidade oxidativa (h)	Compostos polares totais (%)
Temperaturas (°C)		
Controle	4,5 <sup>a</sup>	14,9 <sup>b</sup>
60	4,6 <sup>a</sup>	15,6 <sup>a</sup>
90	4,4 <sup>a</sup>	15,6 <sup>a</sup>
120	4,5 <sup>a</sup>	15,7 <sup>a</sup>
Óleos		
Chia	0,8 <sup>c</sup>	20,3 <sup>a</sup>
G. branco	12,2 <sup>a</sup>	9,3 <sup>b</sup>
G. preto	8,3 <sup>b</sup>	8,4 <sup>b</sup>
L. dourada	0,5 <sup>c</sup>	19,6 <sup>a</sup>
L. marrom	0,7 <sup>c</sup>	19,6 <sup>a</sup>

Para cada fator, médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Observa-se, pela Tabela 2, que a temperatura entre 60 e 120°C não influenciou ( $p > 0,05$ ) o teor dos compostos polares totais, apresentando valores inferiores ao limite estabelecido para descarte de óleos aquecidos, 25% (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013).

O óleo de chia foi o que apresentou o maior teor de compostos polares (20,3%), seguido pelos óleos de linhaça dourada e marrom que não apresentaram diferença significativa, com valor médio de 19,6%, o que possivelmente se deve ao elevado grau de insaturação. Segundo Ju et al. (2019), os compostos oriundos da oxidação do óleo de fritura, podem perturbar a função hepática através da inibição da taxa de crescimento, promovendo o aumento do fígado e atenuando as enzimas de desintoxicação relacionadas com os mecanismos de defesa contra a peroxidação lipídica *in vivo*.

A determinação dos compostos polares totais é um dos indicadores mais utilizados para avaliação da qualidade do óleo de fritura, devido a sua importância em relação à saúde pública (CHEN et al., 2013).

Embora a composição de ácidos graxos tenha apresentado pequenas mudanças entre o Controle e 120°C, os óleos de gergelim branco, preto e linhaça dourada não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para ácidos graxos palmítico, oleico, linoleico e  $\alpha$ -linolênico (Tabela 3).

Tabela 3 - Composição de ácidos graxos dos óleos brutos antes e após 5 horas de aquecimento a 120°C.

Ác. Graxos (%)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
<b>Palmitico (16:0)</b>					
Controle	15,6 ± 0,0 <sup>cA</sup>	17,9 ± 0,1 <sup>aA</sup>	16,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	10,3 ± 0,0 <sup>eA</sup>	11,6 ± 0,0 <sup>dA</sup>
120	15,4 ± 0,0 <sup>cB</sup>	17,9 ± 0,0 <sup>aA</sup>	16,6 ± 0,0 <sup>bA</sup>	10,2 ± 0,0 <sup>dA</sup>	10,3 ± 0,0 <sup>dB</sup>
<b>Esteárico (18:0)</b>					
Controle	2,8 ± 0,0 <sup>eB</sup>	6,2 ± 0,0 <sup>bA</sup>	6,4 ± 0,0 <sup>aB</sup>	3,8 ± 0,0 <sup>dB</sup>	5,1 ± 0,0 <sup>cA</sup>
120	3,3 ± 0,0 <sup>eA</sup>	6,2 ± 0,0 <sup>bA</sup>	6,4 ± 0,0 <sup>aA</sup>	3,8 ± 0,0 <sup>dA</sup>	4,8 ± 0,0 <sup>cB</sup>
<b>Oleico (18:1n9c)</b>					
Controle	7,5 ± 0,0 <sup>dB</sup>	48,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>	48,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>	25,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	27,4 ± 0,0 <sup>bA</sup>
120	7,9 ± 0,0 <sup>dA</sup>	48,6 ± 0,0 <sup>aA</sup>	48,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>	25,3 ± 0,0 <sup>bA</sup>	24,4 ± 0,0 <sup>cB</sup>
<b>Linoleico (18:2n6c)</b>					
Controle	16,0 ± 0,0 <sup>cA</sup>	27,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	28,3 ± 0,0 <sup>aA</sup>	11,9 ± 0,0 <sup>eA</sup>	13,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>
120	15,9 ± 0,0 <sup>cB</sup>	27,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	28,2 ± 0,0 <sup>aA</sup>	11,9 ± 0,0 <sup>eA</sup>	12,6 ± 0,0 <sup>dB</sup>
<b>α-linolênico (18:3n3)</b>					
Controle	58,0 ± 0,0 <sup>aA</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>dA</sup>	48,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	42,6 ± 0,0 <sup>cB</sup>
120	57,5 ± 0,0 <sup>aB</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>dA</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>dA</sup>	48,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	47,9 ± 0,0 <sup>cA</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Em relação ao ácido esteárico, o óleo de chia apresentou cerca de 14% de aumento a 120°C, o que possivelmente foi devido a elevação de temperatura que ocasionou a quebra das ligações duplas presentes nos ácidos insaturados, transformando-os em saturados.

Maiores quantidades de ácidos palmítico e oleico foram encontradas nos óleos de gergelim branco e preto, mostrando-se mais estáveis. Pesquisas demonstraram que a presença de ácido oleico na dieta humana diminui os níveis da fração de lipoproteínas de baixa densidade no sangue, a pressão sanguínea, além de melhorar as doenças inflamatórias (LOPEZ-HUERTAS, 2010). Elevadas quantidades de ácido oleico nos óleos fazem com que estes sejam desejáveis em termos de nutrição e culinária, representando estabilidade em óleos utilizados para aquecimento. Por outro lado, óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados se oxidam facilmente, quando usados em elevadas temperaturas (BRINKMANN, 2000).

Apesar do óleo de chia, em 120°C, ter apresentado uma redução de ácido α-linolênico, ainda se destacou com a maior quantidade, 57,51%. Considerando a porcentagem desse ácido graxo em óleos comestíveis como canola (5-13%) e soja (4,5-11%) (CODEX, 2009), os óleos de chia e linhaça analisados neste estudo, apresentaram quantidades consideravelmente altas deste ácido graxo essencial, que é muito importante do ponto de vista nutricional, visto que não

é produzido pelo ser humano, porém necessário para formação de membranas celulares, vitamina D e muitos hormônios (FRUHWIRTH; HERMETTER, 2007).

Com a elevação da temperatura, os óleos de gergelim (branco e preto) e linhaça dourada não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) nas quantidades de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados, demonstrando maior estabilidade (Figura 1). Os óleos estudados são principalmente constituídos de ácidos graxos insaturados, com destaque para os óleos de linhaça, cuja média é 85% do total. Esse perfil é considerado ideal para óleos comestíveis, cuja qualidade e digestibilidade são determinadas pela quantidade e composição de ácidos graxos insaturados, com possível uso para saladas ou na formulação de margarinas (MALACRIDA; JORGE, 2012).

Observa-se na Tabela 4 que os teores de carotenoides dos óleos Controle variaram de 4,1 a 128,4  $\mu\text{g/g}$  para os óleos de gergelim preto e branco, respectivamente. Com a elevação da temperatura, os óleos apresentaram decaimento significativo ( $p \leq 0,05$ ) nos teores de carotenoides totais até 90°C. Entre 90 e 120°C, os óleos de chia, gergelim preto e linhaça marrom não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ). O óleo de gergelim branco, independentemente da temperatura, apresentou maiores valores, podendo contribuir para prevenção da oxidação lipídica.

Os óleos de gergelim branco e linhaça marrom apresentaram, a 120°C, retenções de 94 e 85% de carotenoides, respectivamente. A elevada retenção para o gergelim branco se deveu, provavelmente, pela presença de 48% de ácido oleico.

Esses conteúdos diferentes de carotenoides entre as variedades de sementes são comuns, visto que possuem coloração e, conseqüentemente, são constituídos por pigmentos distintos. De acordo com Rafalowski et al. (2008), o  $\beta$ -caroteno está presente em maiores concentrações nos óleos prensados a frio, quando comparados aos óleos refinados, visto que durante o processamento há perda desse composto. Enfatizam, ainda, que a sua presença é importante por ser um efetivo antioxidante natural.

A síntese e acúmulo de carotenoides em alimentos de origem vegetal é variável em função da espécie, variedade, manejo, condições climáticas, estágio de maturação e condições de armazenamento (FERREYRA et al., 2007). Devido à estrutura altamente insaturada, os carotenoides são propensos à degradação durante o processamento, armazenamento, exposição à luz e ao aumento de temperatura (ACHIR et al., 2010).

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

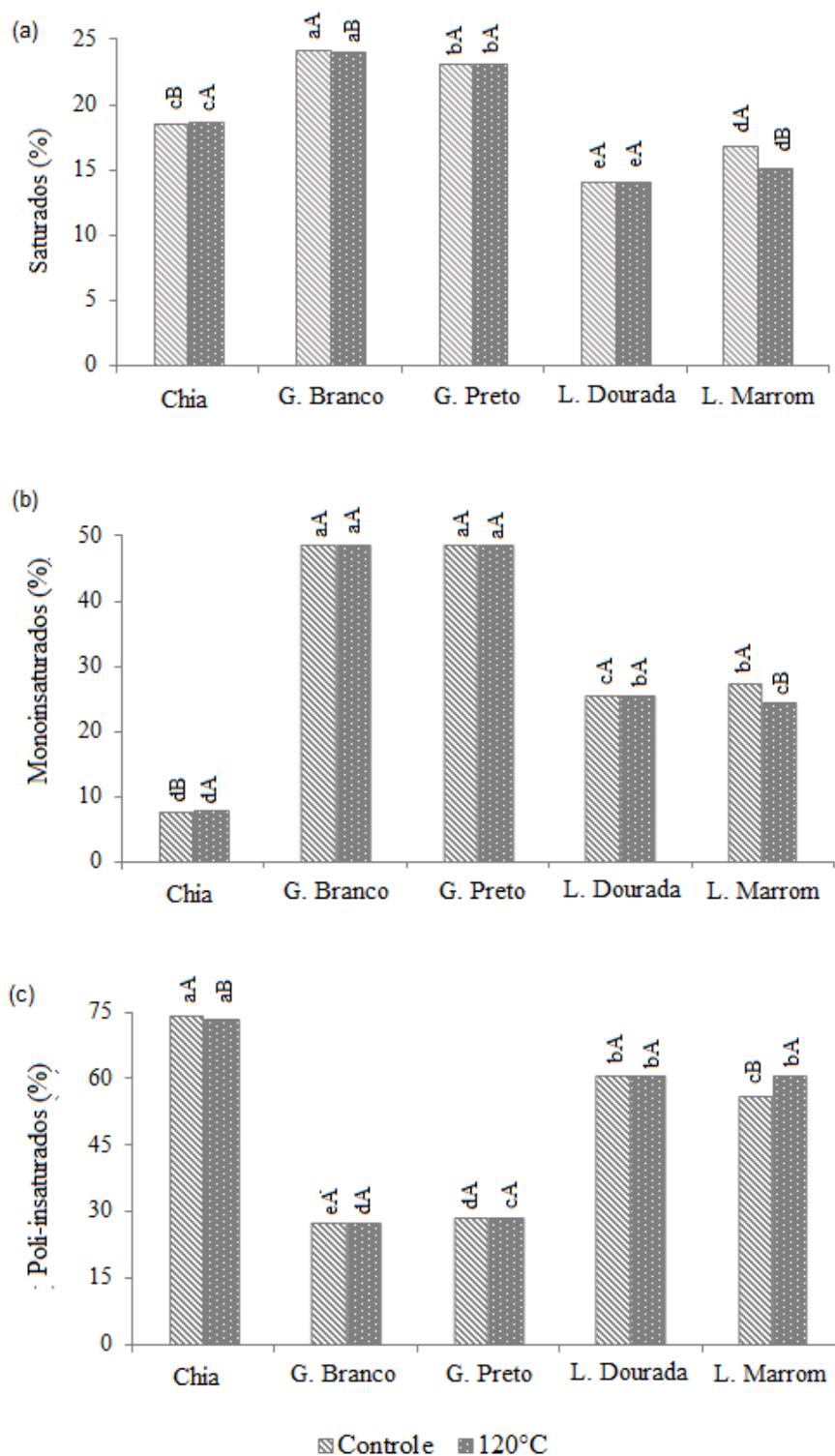


Figura 1 - Ácidos graxos saturados (a), monoinsaturados (b) e poli-insaturados (c) dos óleos antes e após 5 horas de aquecimento a 120°C.

Para cada temperatura, médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Para cada óleo, médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ). Controle = temperatura média de 25°C.

Tabela 4 - Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos brutos antes e após 5 horas de aquecimento, sob diferentes temperaturas.

Análises/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Carotenoides totais (µg/g)					
Controle	19,02 ± 0,7 <sup>CA</sup>	128,4 ± 1,7 <sup>AA</sup>	4,1 ± 0,3 <sup>DA</sup>	32,5 ± 0,3 <sup>BA</sup>	17,9 ± 0,7 <sup>CA</sup>
60	13,9 ± 0,2 <sup>DB</sup>	125,7 ± 0,7 <sup>AB</sup>	2,8 ± 0,1 <sup>AB</sup>	27,2 ± 0,6 <sup>BB</sup>	17,8 ± 0,6 <sup>CA</sup>
90	10,3 ± 0,5 <sup>DC</sup>	123,5 ± 1,5 <sup>AC</sup>	2,4 ± 0,2 <sup>EB</sup>	20,0 ± 0,5 <sup>BC</sup>	15,6 ± 0,6 <sup>CB</sup>
120	9,0 ± 0,2 <sup>CC</sup>	120,4 ± 0,2 <sup>AD</sup>	2,5 ± 0,1 <sup>EB</sup>	8,4 ± 0,6 <sup>DD</sup>	15,2 ± 1,2 <sup>BB</sup>
Fenólicos totais (mg/kg)					
Controle	218,4 ± 1,0 <sup>BA</sup>	135,1 ± 0,7 <sup>CA</sup>	218,9 ± 5,4 <sup>BA</sup>	287,3 ± 5,4 <sup>AA</sup>	214,1 ± 1,5 <sup>BA</sup>
60	78,7 ± 5,7 <sup>AB</sup>	51,4 ± 1,0 <sup>CB</sup>	61,4 ± 0,3 <sup>CB</sup>	66,4 ± 4,4 <sup>BC</sup>	70,7 ± 0,8 <sup>abB</sup>
90	54,1 ± 0,3 <sup>BC</sup>	41,3 ± 3,0 <sup>CB</sup>	42,4 ± 2,0 <sup>BC</sup>	78,0 ± 5,1 <sup>AB</sup>	45,8 ± 3,7 <sup>bcC</sup>
120	29,5 ± 2,3 <sup>BD</sup>	17,5 ± 1,4 <sup>cdC</sup>	28,6 ± 2,3 <sup>bcD</sup>	42,4 ± 2,4 <sup>AD</sup>	16,5 ± 1,2 <sup>DD</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os compostos fenólicos totais para os óleos Controle variaram de 135,1 mg/kg para o de gergelim branco a 287,3 mg/kg para o de linhaça dourada (Tabela 4). De acordo com Kasote (2013), a linhaça é rica em diferentes tipos de fenólicos, como lignanas, ácidos fenólicos, flavonóides, fenilpropanóides e taninos. Por outro lado, o gergelim branco apesar de apresentar menor quantidade, possui outros compostos antioxidantes, como os carotenoides.

Os teores de fenólicos totais reduziram significativamente ( $p \leq 0,05$ ) com o aumento da temperatura para os óleos estudados, exceto para o de linhaça dourada, que apresentou oscilações. Em 120°C, o óleo de linhaça dourada se sobressaiu com maior valor (42,4 mg/kg), seguido pelos de chia e gergelim preto e apresentaram retenções, em torno de 13% de compostos fenólicos.

Réblová (2012) estudou a influência da temperatura sobre a capacidade antioxidante de compostos fenólicos, que diminuiu com o aumento da temperatura, na faixa de 90 a 150°C. A decomposição térmica tem sido apontada como a maior causadora da redução do conteúdo de polifenóis (MOURE et al., 2000). Ainda, segundo Conde et al. (1998), o conteúdo total de fenólicos diminuiu com o aumento da temperatura, o que foi observado nesse estudo.

Segundo Franco et al. (2014), a quantidade de compostos fenólicos totais nos azeites virgens de oliva de sete variedades, apresentam variações, mesmo entre cultivares de mesma espécie. Uma série de processos metabólicos, tais como reações químicas e enzimáticas

ocorrem, e induzem a produção de fenóis livres e variações no teor de compostos fenólicos totais.

Freitas e Jorge (2021), estudando os óleos brutos de soja, canola, milho e girassol, encontraram teores de compostos fenólicos totais que variaram de 130,62 a 337,07 mg/kg, corroborando com os resultados obtidos para os óleos Controle, investigados nesse estudo.

Conforme Tabela 5, os isômeros  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferóis foram identificados nos óleos submetidos às diferentes temperaturas, sendo os isômeros  $\beta$ - e  $\delta$ -tocoferóis somente nos óleos de linhaça (dourada e marrom) e chia, respectivamente. Em contrapartida, o  $\gamma$ -tocoferol foi encontrado em todos os óleos como sendo o majoritário, no entanto, em quantidades significativas nos de gergelim (1897,8 e 1850,9 mg/kg, branco e preto, respectivamente), equivalendo, em média, a 72% do total. Diferentemente do encontrado por Gharby et al. (2017), que identificaram em seus estudos, o  $\gamma$ -tocoferol com 90% do total de tocoferóis no óleo de gergelim. Tal diferença pode ser justificada por se tratar de sementes de diferentes variedades e locais de cultivo. Fatores ambientais que podem influenciar a composição das sementes, incluem temperatura, luz, composição do solo, etc. Os óleos de gergelim branco e preto foram os únicos que apresentaram  $\alpha$ -tocoferol. Este isômero possui maior atividade biológica, em relação aos demais, sendo recomendado para o consumo.

Com o aumento da temperatura houve redução da concentração dos isômeros, exceto o  $\gamma$ -tocoferol do óleo de linhaça dourada, o que pode ser atribuído pela presença de outros compostos antioxidantes, como compostos fenólicos que promovem a proteção oxidativa deste óleo.

Segundo Lampi, Kamal-Eldin e Piironen (2002), agentes oxidantes, especialmente, calor, luz, metais e álcalis oxidam facilmente os tocoferóis totais. Tocoferóis e vitamina E decresceram perante o aumento da temperatura, devido a ação de agentes oxidantes, exceto a linhaça dourada, que apresentou, a 120°C, retenções de 97% de tocoferóis totais e vitamina E.

Tabela 5 - Perfil de tocoferóis dos óleos brutos antes e após 5 horas de aquecimento, sob diferentes temperaturas.

# ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, BIOATIVAS E ANTIOXIDANTES

Tocóis (mg/kg)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
<b>α-tocol</b>					
Controle	nd	747,8 ± 0,1 <sup>aA</sup>	687,2 ± 0,1 <sup>bA</sup>	nd	nd
60	nd	745,1 ± 0,3 <sup>aB</sup>	660,6 ± 0,2 <sup>bB</sup>	nd	nd
90	nd	717,0 ± 1,1 <sup>aC</sup>	659,9 ± 0,4 <sup>bB</sup>	nd	nd
120	nd	621,7 ± 0,5 <sup>aD</sup>	508,4 ± 0,0 <sup>bC</sup>	nd	nd
<b>β-tocol</b>					
Controle	nd	nd	nd	48,6 ± 0,2 <sup>aA</sup>	40,5 ± 0,1 <sup>bA</sup>
60	nd	nd	nd	46,9 ± 0,1 <sup>aB</sup>	39,2 ± 0,1 <sup>bB</sup>
90	nd	nd	nd	46,8 ± 0,0 <sup>aB</sup>	38,3 ± 0,0 <sup>bC</sup>
120	nd	nd	nd	46,8 ± 0,2 <sup>aB</sup>	36,1 ± 0,4 <sup>bD</sup>
<b>γ-tocol</b>					
Controle	144,2 ± 0,1 <sup>cA</sup>	1897,8 ± 0,5 <sup>aA</sup>	1850,9 ± 2,9 <sup>bA</sup>	129,4 ± 0,0 <sup>dA</sup>	132,2 ± 0,2 <sup>dA</sup>
60	144,1 ± 0,1 <sup>cA</sup>	1872,7 ± 1,8 <sup>aB</sup>	1706,1 ± 1,6 <sup>bB</sup>	129,1 ± 0,1 <sup>dA</sup>	127,7 ± 0,0 <sup>dB</sup>
90	128,2 ± 0,2 <sup>cB</sup>	1848,3 ± 1,2 <sup>aC</sup>	1688,1 ± 4,0 <sup>bC</sup>	129,0 ± 0,2 <sup>cA</sup>	125,4 ± 0,4 <sup>cB</sup>
120	122,7 ± 0,1 <sup>cC</sup>	1578,5 ± 0,6 <sup>aD</sup>	1576,6 ± 1,3 <sup>aD</sup>	126,9 ± 0,0 <sup>bA</sup>	125,4 ± 0,0 <sup>bcB</sup>
<b>δ-tocol</b>					
Controle	13,1 ± 0,2 <sup>A</sup>	nd	nd	nd	nd
60	13,0 ± 0,2 <sup>A</sup>	nd	nd	nd	nd
90	12,5 ± 0,1 <sup>A</sup>	nd	nd	nd	nd
120	11,7 ± 0,2 <sup>B</sup>	nd	nd	nd	nd
<b>Totais</b>					
Controle	157,2 ± 0,3 <sup>eA</sup>	2645,6 ± 0,6 <sup>aA</sup>	2538,1 ± 2,8 <sup>bA</sup>	178,0 ± 0,2 <sup>cA</sup>	172,8 ± 0,3 <sup>dA</sup>
60	157,1 ± 0,3 <sup>eA</sup>	2617,8 ± 1,6 <sup>aB</sup>	2366,7 ± 1,8 <sup>bB</sup>	176,0 ± 0,1 <sup>cAB</sup>	166,9 ± 0,1 <sup>dB</sup>
90	140,7 ± 0,2 <sup>eB</sup>	2565,3 ± 0,1 <sup>aC</sup>	2348,1 ± 4,4 <sup>bC</sup>	175,8 ± 0,1 <sup>cAB</sup>	163,7 ± 0,4 <sup>dB</sup>
120	134,5 ± 0,1 <sup>eC</sup>	2200,2 ± 0,1 <sup>aD</sup>	2085,0 ± 1,3 <sup>bD</sup>	173,6 ± 0,2 <sup>cB</sup>	161,4 ± 0,4 <sup>dC</sup>
<b>Vitamina E</b>					
Controle	19,8 ± 0,0 <sup>eA</sup>	1006,6 ± 0,0 <sup>aA</sup>	939,1 ± 0,0 <sup>bA</sup>	30,9 ± 0,0 <sup>cA</sup>	29,1 ± 0,0 <sup>dA</sup>
60	19,8 ± 0,0 <sup>eA</sup>	1000,5 ± 0,0 <sup>aA</sup>	893,2 ± 0,4 <sup>bA</sup>	30,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	28,1 ± 0,0 <sup>dA</sup>
90	17,6 ± 0,0 <sup>eB</sup>	969,1 ± 0,9 <sup>aB</sup>	890,1 ± 1,0 <sup>bB</sup>	30,4 ± 0,0 <sup>cA</sup>	27,6 ± 0,1 <sup>dAB</sup>
120	16,8 ± 0,0 <sup>eB</sup>	836,9 ± 0,1 <sup>aC</sup>	723,4 ± 0,3 <sup>bC</sup>	30,1 ± 0,0 <sup>cA</sup>	26,9 ± 0,0 <sup>dB</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

nd: não detectado (limites de detecção:  $\alpha \leq 3,15$  mg/kg,  $\beta \leq 1,10$  mg/kg,  $\gamma \leq 8,65$  mg/kg,  $\delta \leq 2,30$  mg/kg).

## Capacidade antioxidante

Os óleos submetidos ao aumento de temperatura demonstraram capacidade sequestradora do radical DPPH<sup>\*</sup> (Tabela 6). Com a elevação da temperatura, os óleos estudados, exceto o de gergelim branco, apresentaram aumento na capacidade antioxidante, devido uma possível superestimação. A presença de interferentes, por se tratar de óleos brutos, superestimam o valor do percentual de remoção do DPPH<sup>\*</sup> que apresenta absorvância máxima

na mesma região espectral de outros compostos (HUANG; OU; PRIOR, 2005). O óleo de chia apresentou oscilações, possivelmente por causa da estequiometria da reação do DPPH<sup>\*</sup> que difere com o tipo de antioxidante, ou seja, pode ser de 2:1 ou 3:1 (radical/antioxidante), dependendo da quantidade de grupos hidroxilas (ARNAO, 2000).

Os óleos de gergelim preto e os de linhaça não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) para capacidade antioxidante a 120°C, com cerca de 80%. Extratos com capacidade antioxidante pelo método DPPH<sup>\*</sup> com cerca de 70% são considerados efetivos, enquanto os com capacidade entre 60-70% são classificados com ação moderada e menor do que 60% são considerados com pouca capacidade antioxidante (MENSOR et al., 2001; LUZIA; JORGE, 2014). Desta forma, os óleos brutos de gergelim preto e os de linhaça deste estudo podem ser considerados efetivos quanto à capacidade antioxidante. Esses óleos demonstraram atividade sequestradora do radical DPPH<sup>\*</sup> superior a 50%, no entanto, inferior ao óleo de soja refinado (94,60%) (VERONEZI; JORGE, 2018). Isso acontece, devido a remoção parcial ou total de carotenoides e clorofilas, no processo de refino, presentes no óleo bruto, que agem como pró-oxidantes (CHAIYASIT et al., 2007; CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Segundo Castelo-Branco e Torres (2011) é importante combinar ao menos dois ou mais ensaios para a obtenção de informações mais completas quanto à capacidade antioxidante de óleos vegetais, cuja determinação dependerá do radical livre ou oxidante. Também deve ser considerado o processo de obtenção do óleo, a composição físico-química, que pode estar associada a atributos de qualidade dos óleos, a sua bioatividade e, possivelmente, a sua estabilidade oxidativa.

O ensaio do DPPH<sup>\*</sup> é o mais amplamente utilizado para a determinação da capacidade antioxidante em diferentes óleos vegetais, mede a captação de um radical por meio da diminuição da absorvância, que acontece devido a redução de um antioxidante ou por reação com radicais.

Os resultados para capacidade antioxidante podem ser expressos de várias formas, como equivalente de trolox, eficiência antirradical, porcentagem de inibição da oxidação, concentração eficiente, o que limita e dificulta a comparação entre as amostras, devido a diferentes valores de capacidade antioxidante, além dos diferentes protocolos analíticos.

Tabela 6 - Capacidade antioxidante dos óleos brutos antes e após 5 horas de aquecimento, sob diferentes temperaturas.

Análises/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
<b>DPPH• (%)</b>					
Controle	55,1 ± 1,0 <sup>bc</sup>	63,0 ± 2,0 <sup>aA</sup>	65,2 ± 0,3 <sup>aB</sup>	64,4 ± 1,5 <sup>aB</sup>	57,2 ± 1,2 <sup>bB</sup>
60	71,1 ± 2,4 <sup>bB</sup>	60,9 ± 2,1 <sup>cA</sup>	81,8 ± 2,2 <sup>aA</sup>	82,4 ± 0,2 <sup>aA</sup>	81,5 ± 4,3 <sup>aA</sup>
90	79,2 ± 3,3 <sup>aA</sup>	60,0 ± 0,6 <sup>bA</sup>	84,6 ± 1,9 <sup>aA</sup>	83,5 ± 3,8 <sup>aA</sup>	82,7 ± 1,4 <sup>aA</sup>
120	71,3 ± 5,0 <sup>bB</sup>	63,9 ± 2,5 <sup>cA</sup>	79,3 ± 0,5 <sup>aA</sup>	81,9 ± 1,0 <sup>aA</sup>	79,1 ± 3,3 <sup>aA</sup>
<b>ABTS•+ (µM Trolox/100 g)</b>					
Controle	60,0 ± 0,7 <sup>abC</sup>	57,1 ± 5,1 <sup>bc</sup>	68,1 ± 6,1 <sup>aC</sup>	56,2 ± 1,8 <sup>bc</sup>	41,0 ± 3,3 <sup>cC</sup>
60	85,1 ± 2,8 <sup>aB</sup>	90,1 ± 7,0 <sup>aB</sup>	85,3 ± 1,2 <sup>aB</sup>	87,2 ± 6,1 <sup>aB</sup>	85,0 ± 2,3 <sup>aB</sup>
90	132,8 ± 1,5 <sup>aA</sup>	124,2 ± 5,9 <sup>bA</sup>	131,8 ± 1,8 <sup>abA</sup>	131,0 ± 0,9 <sup>abA</sup>	132,8 ± 0,7 <sup>aA</sup>
120	37,3 ± 3,3 <sup>aC</sup>	34,8 ± 2,3 <sup>aC</sup>	36,1 ± 2,3 <sup>aC</sup>	38,4 ± 1,4 <sup>aC</sup>	31,5 ± 0,9 <sup>aC</sup>
<b>FRAP (µM Trolox/100 g)</b>					
Controle	104,5 ± 2,2 <sup>bB</sup>	71,0 ± 1,7 <sup>cC</sup>	144,5 ± 2,7 <sup>aA</sup>	102,1 ± 3,4 <sup>bc</sup>	97,2 ± 4,7 <sup>bc</sup>
60	101,1 ± 2,9 <sup>cB</sup>	125,3 ± 0,4 <sup>bA</sup>	86,6 ± 0,9 <sup>dAB</sup>	165,6 ± 0,5 <sup>aA</sup>	166,6 ± 5,9 <sup>aA</sup>
90	127,0 ± 4,1 <sup>aA</sup>	89,7 ± 2,1 <sup>bB</sup>	93,7 ± 0,0 <sup>bA</sup>	100,4 ± 6,3 <sup>bc</sup>	87,2 ± 0,9 <sup>bc</sup>
120	64,4 ± 5,4 <sup>cC</sup>	43,6 ± 3,3 <sup>dC</sup>	78,3 ± 2,3 <sup>cB</sup>	135,9 ± 5,7 <sup>bb</sup>	153,7 ± 5,7 <sup>aB</sup>

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Bodoira et al. (2017) utilizando tolueno como solvente, determinaram a capacidade antioxidante de óleo de chia pelo método DPPH•, e o valor obtido foi inferior ao encontrado nesse estudo, comparação que deve ser feita com ressalvas, devido ao solvente utilizado.

Em estudo com óleos comestíveis de oliva, girassol, soja, linhaça, milho, gergelim, entre outros, foram testados os solventes *n*-hexano, clorofórmio, acetona, éter de petróleo e acetato de etila, para determinação da capacidade antioxidante pelo método DPPH•. Os melhores resultados obtidos foram para o acetato de etila, utilizado no presente estudo (ESPÍN; SOLER-RIVAS; WICHERS, 2000).

Quanto à capacidade antioxidante pelo método ABTS•+, com a elevação da temperatura, os óleos estudados apresentaram oscilações, possivelmente devido a reação do radical ABTS•+ com os compostos fenólicos em duas etapas, o que leva a alteração da sua concentração, que desaparece no sistema de medição devido à sua redução e degradação (OSMAN; WONG; FERNYHOUGH, 2006). A capacidade antioxidante dos óleos Controle, pelo ensaio ABTS•+, variou de 41 a 68,1 µM Trolox/100 g, superior a encontrada para as cinco marcas de óleos de soja brutos (14,82 a 28,60 µM Trolox/100 g) (FREITAS; JORGE, 2021).

Pelo método FRAP, com a elevação da temperatura, os óleos em questão apresentaram oscilações, que se devem à presença de pró-oxidantes, por se tratarem de óleos brutos. Dependendo da concentração dos carotenoides presentes, especialmente quando a concentração de oxigênio no meio é elevada, são convertidos em pró-oxidantes. A energia luminosa absorvida por esses pigmentos pode ser transferida para o oxigênio triplete, transformando-o em singlete, que é um agente oxidante mais reativo (CARIS-VEYRAT, 2007; CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). A capacidade antioxidante dos óleos Controle variou de 71 a 144,5 ( $\mu\text{M Trolox}/100\text{ g}$ ), próximos aos encontrados por Saura-Calixto e Goñi (2006), para óleos brutos de oliva e girassol, 152 e 65,3  $\mu\text{M Trolox}/100\text{ g}$ , respectivamente. O óleo de linhaça marrom se destacou, com a maior capacidade antioxidante, 153,7  $\mu\text{M Trolox}/100\text{ g}$ , seguido pelo de linhaça dourada, 135,9  $\mu\text{M Trolox}/100\text{ g}$ , a 120°C, possivelmente por apresentarem os maiores teores de compostos fenólicos.

Szydłowska-Czerniak et al. (2008), em estudo com diferentes óleos vegetais sobre avaliação da capacidade antioxidante pelo método de FRAP, encontraram valores de 39,5-339,6  $\mu\text{mol sulfato ferroso}/100\text{ g}$ , próximos dos valores encontrados nesse estudo. Segundos os autores, o ensaio FRAP tem sido utilizado principalmente para determinação da capacidade antioxidante na fração polar de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos, como azeite de oliva e óleo de canola. O reagente do ensaio FRAP é incompatível com os solventes orgânicos utilizados para dissolver óleos ou sua fração apolar.

É possível que óleos vegetais prensados a frio apresentem teores igualmente elevados de compostos fenólicos, os quais podem apresentar importante papel como determinantes da capacidade antioxidante (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011), o que pode ser observado no presente estudo para os óleos investigados.

## CONCLUSÕES

Os óleos submetidos às diferentes temperaturas apresentaram aumento nos índices de acidez, peróxidos e  $\rho$ -anisidina, mas ainda assim, atenderam aos limites preconizados pela legislação, com exceção do óleo de chia que mostrou degradação hidrolítica. Por outro lado, os de gergelim se destacaram pela maior estabilidade oxidativa (média = 10 h) e menor teor de compostos polares totais (média = 9%).

Os óleos de gergelim e chia, em 120°C, se destacaram com maiores quantidades dos ácidos linoleico (27%) e  $\alpha$ -linolênico (57%), respectivamente, considerados ácidos graxos essenciais importantes para a saúde. Com a elevação da temperatura, os óleos de gergelim (branco e preto) apresentaram maiores quantidades de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e menores teores de poli-insaturados, demonstrando maior estabilidade oxidativa.

Os teores de carotenoides e compostos fenólicos totais decaíram com o aumento da temperatura. A maior retenção de carotenoides totais, em 120°C, foi observada para o óleo de gergelim branco (94%), enquanto a retenção nos óleos para compostos fenólicos foi, apenas 13%. Os tocoferóis totais decresceram perante o aumento da temperatura. Em 120°C, os óleos de gergelim branco e preto se sobressaíram, apresentando quantidades significativas, 2200,2 e 2085,0 mg/kg, respectivamente. Os óleos mostraram significativa capacidade antioxidante, embora com a elevação da temperatura apresentaram oscilações.

Assim, concluiu-se que os óleos de chia, gergelim e linhaça podem ser utilizados na indústria alimentícia para produção de molhos, maioneses, cremes vegetais, etc. e na gastronomia quando submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 h, sobretudo os de gergelim que se sobressaíram pela estabilidade termoxidativa e maiores quantidades de compostos bioativos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de doutorado e produtividade em pesquisa, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

ACHIR, N.; RANDRIANATOANDRO, V. A.; BOHUON, P.; LAFARGUE, A.; AVALLONE, S. Kinetic study of  $\beta$ -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 112, n. 3, p. 349-361, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices**. 6. ed. Champaign, 2009.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends Food Science and Technology**, Norwich, v. 11, n. 1, p. 419-421, 2000.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 7a ed. Viçosa: Editora UFV, 2019. 666 p.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p.

BERNACCHIA, R.; PRETI, R.; VINCI, G. Chemical composition and health benefits of flaxseed. **Austin Journal of Nutrition and Food Science**, Austin, v. 2, n. 8, p. 1045, 2014.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. **Sciences des Aliments**, Dijon, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.

BODOIRA, R. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D.; MARTÍNEZ, M. L. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: study of the effect of natural antioxidants. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 75, p. 107-113, 2017.

BRINKMANN, B. Quality criteria of industrial frying oils and fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 8-9, p. 539-541, 2000.

CARIS-VEYRAT, C. Antioxidant and prooxidant actions and stabilities of carotenoids *in vitro* and *in vivo* and carotenoid oxidation products. *In*: SOCACIU, C. **Food colorants: chemical and function properties**. Washington: CRC Press, 2007. p. 177-195.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 47, n. 3, p. 299-317, 2007.

CHEN, W. A.; CHIU, C. P.; CHENG, W. C.; HSU, C. K.; KUO, M. I. Total polar compounds and acid values of repeatedly used frying oils measured by standard and rapid methods. **Journal of Food and Drug Analysis**, Philadelphia, v. 21, n. 1, p. 58-65, 2013.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 5, n. 4, p. 169-186, 2006.

CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

COELHO, S.; SALAS-MELLADO, M. M. Chemical characterization of chia (*Salvia hispanica* L.) for use in food products. **Journal of Food and Nutrition Research**, Jakarta, v. 2. n. 5, p. 263-269, 2014.

CONDE, E.; CADAHIA, E.; GARCIA-VALLEJO, M.C.; SIMON, B. F. Polyphenolic composition of *Quercus suber* cork from different Spanish provenances. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, n. 8, p. 3166-3171, 1998.

ESPÍN, J. C.; SOLER-RIVAS, C.; WICHERS, H. Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 3, p. 648-656, 2000.

FERREYRA, R. M.; VIÑA, S. Z.; MUGRIDGE, A.; CHAVES, A. R. Growth and a ripening season effects on antioxidant capacity of strawberry cultivar Selva. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 112, n. 1, p. 27-32, 2007.

FRANCO, M. N.; GALEANO-DÍAZ, T.; LÓPEZ, O.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. G.; SÁNCHEZ, J.; DE MIGUEL, C.; GIL, M. V.; MARTÍN-VERTEDOR, D. Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil. **Food Chemistry**, London, v. 163, p. 289-298, 2014.

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**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.

FREITAS, I. R.; JORGE, N. Avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos de soja, canola, milho e girassol. In: CORDEIRO, C. A. M.; SILVA, E. M.; EVANGELISTA-BARRETO, N. S. (eds.). **Ciência & Tecnologia de Alimentos: Pesquisas e Práticas Contemporâneas**. São Paulo: Editora Científica Digital, 2021, p. 193-210.

FRUHWIRTH, G. O.; HERMETTER, A. Seeds and oil of the Styrian oil pumpkin: components and biological activities. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 11, p. 1128-1140, 2007.

GHRBY, S.; HARHAR, H.; BOUZOUBAA, Z.; ASDADI, A.; EL YADINI, A.; CHARROUF, Z. Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, Amsterdam, v. 16, p. 105-111, 2017.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, London, v. 77, n. 4, p. 503-510, 2002.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 6, p. 1841-1856, 2005.

IMRAN, M.; NADEEN, M.; MANZOOR, M. F. JAVED, A.; ALI, Z.; AKLTAR, M. N.; ALI, M.; HUSSAIN, Y. Fatty acids characterization, oxidative perspectives and consumer acceptability of oil extracted from pre-treated chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Lipids in Health and Disease**, London, v. 15, n. 1, p. 162, 2016.

JU, J.; ZHENG Z.; XU, Y. J.; CAO, P.; LI, J.; LI, Q.; LIU, Y. Influence of total polar compounds on lipid metabolism, oxidative stress and cytotoxicity in HepG2 cells. **Lipids in Health and Disease**, London, v.18, n. 37, p. 1-13, 2019.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KALEEM, A., AZIZ, S.; IQTEDAR, M.; ABDULLAH, R.; AFTAB, M.; RASHID, F.; SHAKOORI, F. R.; NAZ, S. Investigating changes and effect of peroxide values in cooking oils subject to light and heat. **Fuuast Journal of Biology**, Pakistan, v. 5, n. 2, p. 191-196, 2015.

KASOTE, D. M. Flaxseed phenolics as natural antioxidants. **International Food Research Journal**, Selangor, v. 20, n. 1, p. 27-34, 2013.

LAMPI, A. M.; KAMAL-ELDIN, A.; PIIRONEN, V. Chapter 1. *In*: SHI, J.; MAZZA, G.; MAGUER, M, L. (eds.). **Functional foods, biochemical and processing aspects: tocopherols and tocotrienols from oil and cereal grains**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

LOPEZ-HUERTAS, E. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. **Pharmacological Research**, Milano, v. 61, n.1 p. 200-207, 2010.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Study of antioxidant activity of non-conventional Brazilian fruits. **Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 51, n. 6, p.1167-1172, 2014.

MALACRIDA, C. R.; JORGE. N. Yellow passion fruit seed oil (*Passiflora edulis* f. flavicarpa): physical and chemical characteristics. **Brazilian Archives Biology and Technology**, Curitiba, v. 55, n. 1, p.127-134, 2012.

McLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

MARINA, A. M.; CHEMAN, Y. B.; NAZIMAH, S. A. H.; AMIN, I. Chemical properties of virgin coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 4, p. 301-307, 2009.

MARTÍNEZ-CRUZ, O.; PAREDES-LÓPEZ, O. Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by ultra high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1346, p. 43-48, 2014.

MATTHÄUS, B., HAASE, N. U.; UNBEHEND, G. Chemical and sensory characteristics of products fried in high-oleic, low-linolenic rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 8, p.799-808, 2009.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, New Jersey, v. 15, n. 2, p.127-130, 2001.

MICHOTTE, D.; ROGEZ, H.; CHIRINOS, R.; MIGNOLET, E.; CAMPOS, D.; LARONDELLE, Y. Linseed oil stabilization with pure natural phenolic compounds. **Food Chemistry**, London, v.129, n. 3, p. 1228-1231, 2011.

MOURE, A.; FRANCO, D.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Evaluation of extracts from *Gevuina avellanahulls* as antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 9, p. 3890-3897, 2000.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 680 p.

OSMAN, A. M.; WONG, K. K. Y.; FERNYHOUGH, A. ABTS radical driven oxidation of polyphenols: isolation and structural elucidation of covalent adducts. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Padua, v. 346, n. 1, p. 321-329, 2006.

PARRY, J. W.; SU, L.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L.; Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PEREIRA DE ABREU, D. A.; LOSADA, P. P.; MAROTO, J.; CRUZ, J. M. Evaluation of the effectiveness of antioxidants (from barley husks) that retard lipid damage in frozen atlantic salmon (*Salmo salar* L.). **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 5, p.1277-1282, 2010.

POPA, V. M.; GRUIA, A.; RABA, D. N.; DUMBRAVA, D.; MOLDOVAN, C.; BORDEAN, D., MATEESCU, C. Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, Timisoara, v. 18, n. 2, 2012.

RAFALOWSKI, R.; ZEGARSKA, Z.; KUNCEWICZ, A.; BOREJSZO, Z. Fatty acid composition, tocopherol and  $\beta$ -carotene content in polish commercial vegetable oils. **Pakistan Journal Nutrition**, Faisalabad, v. 7, p. 278-282, 2008.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, Los Angeles, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RÉBLOVÁ, Z. Effect of temperature on the antioxidant activity of phenolic acids. **Czech Journal of Food Sciences**, Prague, v. 30, n. 2, p.171-175, 2012.

RIBEIRO, P. C. E. **Avaliação da qualidade oxidativa de margarinas adicionadas de extratos de casca de noz-pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch) e de alecrim (*Rosmarinus officinallis*)**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2001. 64 p.

SAURA-CALIXTO, F.; GOÑI, I. Antioxidant capacity of the Spanish mediterranean diet. **Food Chemistry**, London, v. 94, n. 3, p. 442-447, 2006.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation: measurement methods. *In*: SHAHIDI, F. (ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. Newfoundland: John Wiley & Sons, 2005. p. 357-386.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, n. 11, p. 406-4079, 2010.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SKIERA, C.; STELIOPOULOS, P.; KUBALLA, T.; HOLZGRABE, U.; DIEHL, B. Determination of free fatty acids in edible oils by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. **Lipid Technology**, High Wycombe, v. 24, n. 12, p. 279-281, 2012.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapessed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

THODE FILHO, S.; CABRAL, G. B.; MARANHÃO, F. S.; SENA, M. F. M.; SILVA, E. R. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, p. 7-13, 2014.

TUNDE-AKINTUNDE, T. Y; OKE, M. O; AKINTUNDE, B. O. Sesame seed. *In*: AKPAN, U. G. (ed.). **Oilseeds**. Rijeka: InTech, 2012. p. 81-98.

VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Effect of *Carica papaya* and *Cucumis melo* seed oils on the soybean oil stability. **Food Science and Biotechnology**, Seoul, v. 27, n. 4, p. 1031-1040, 2018.

# CARACTERIZAÇÃO DO AZEITE DE PEQUI (*Caryocar brasiliensis* Camb.) SOB AQUECIMENTO

## Capítulo 11

Mara Lina Rodrigues<sup>1</sup>; Irene Rodrigues Freitas<sup>2</sup>;  
Neuza Jorge<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>2</sup>Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

<sup>3</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

Devido ao alto teor de lipídios encontrados na polpa do pequi, uma forma de aproveitamento secular deste fruto desenvolvida pelos agricultores familiares da região do Cerrado é a fabricação do azeite de pequi. Entretanto, pouco se sabe sobre as características desse azeite quando utilizado sob aquecimento. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o azeite de pequi comercial (APC) e o azeite de pequi extraído em condições controladas (APECC) sob aquecimento acelerado em estufa (60°C/20 dias) em comparação com a gordura de palma comercial (GPC) e o óleo de soja comercial (OSC). As amostras foram avaliadas fisicoquimicamente e quanto à estabilidade dos seus compostos bioativos. As análises físico-químicas revelaram comportamentos semelhantes para o APC e APECC, com resultados aproximados aos da GPC; enquanto para o OSC, os resultados foram maiores em relação aos demais. A estabilidade oxidativa dos azeites de pequi e da GPC foi similar e diminuiu ao longo da estocagem. Na análise de cor, os óleos avaliados não sofreram grandes alterações. Quanto aos compostos bioativos, os carotenoides e os fenólicos totais dos azeites de pequi resistiram até o final da estocagem. Os maiores teores de fitosteróis foram encontrados nos azeites de pequi e os maiores teores de tocoferóis foram identificados no OSC, que foram degradados ao longo do teste acelerado em estufa. Pode-se concluir que, embora ambos os processos de extração sejam laboriosos, independentemente deles, o azeite de pequi tem elevado potencial para ser utilizado sob aquecimento brando.

Palavras-chave: aquecimento; *Caryocar brasiliensis* Camb.; estocagem



## INTRODUÇÃO

O bioma Cerrado ocupa aproximadamente 24% do território nacional, sendo o 2º maior do Brasil e localizado, principalmente, no estado de Goiás e Distrito Federal. Possui uma flora formada por vegetação herbácea, arbustos, árvores pequenas e solo com pouca fertilidade (PEREIRA et al., 2021). Apresenta inúmeros recursos naturais renováveis adaptados às duras condições climáticas, edáficas e hídricas que determinam sua própria existência (MAROUELLI, 2003). Segundo Batista e Sousa (2019), o Cerrado tem várias espécies nativas com potencial extrativista. Dentre as espécies frutíferas que merece atenção, destaca-se a *Caryocar brasiliense Camb*, cujo nome popular é pequi.

Na região do Cerrado, o pequi apresenta-se como espécie importante: primeiro por constituir-se como fonte alimentícia e como elemento gerador de renda para os agricultores familiares que residem nesta região e, segundo porque esta espécie pode ser utilizada na recuperação de áreas degradadas do Cerrado. A família *Caryocaraceae* engloba dois gêneros e cerca de 25 espécies, sendo que no Brasil há 13 espécies, distribuídas em 10 *Caryocar* e três *Anthodiscus* (SOUZA; LORENZI, 2005).

O fruto do pequi, conhecido como pequi, é constituído pelo exocarpo de coloração esverdeada ou marrom-esverdeada, mesocarpo externo e mesocarpo interno, que constitui a porção comestível do fruto, possuindo coloração amarelada (pirênios). Possui grandes quantidades de lipídios, proteínas, vitamina A e carotenoides (MELO JUNIOR et al., 2004).

O azeite de pequi é muito apreciado pela população, embora ainda seja obtido artesanalmente por meio de um processo laborioso e demorado e, apresente baixo rendimento, ou seja, para cada 100 dúzias de pirênios são obtidos, em média, dois litros de azeite (AQUINO, 2007). O azeite de pequi tem ação anti-inflamatória, antioxidante, antimicrobiana, antifúngica e reduz problemas cardiovasculares (NUNES et al., 2021; PEREIRA et al., 2021), podendo ser utilizado como substituto do óleo de soja na cozinha.

Desta maneira, faz-se necessário investigar o comportamento do azeite de pequi quando submetido ao aquecimento por meio de avaliações físico-químicas e de substâncias bioativas.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Foram utilizados dois diferentes azeites de pequi, um extraído de forma comercial (APC) e outro em condições controladas (APECC). Comercialmente, o azeite de pequi é extraído da polpa por meio de sucessivas fervuras dos pirênios, seguidas de solidificação com água fria e secagem em chama para eliminação de água residual. Aproximadamente, 20 L de azeite comercial foram adquiridos de uma empresa localizada em Canedo-GO.

Para a extração sob condições controladas, os frutos de pequi foram adquiridos em Catalão-GO e transportados ao Laboratório de Processamento de Alimentos do Instituto Federal de Goiás (IFG), em Aparecida de Goiânia-GO. Os pequis foram mantidos em temperatura ambiente por três dias, e, depois, excluíram-se os frutos que apresentavam excesso de injúrias e os que não estavam completamente maduros. Em seguida, as cascas dos frutos foram retiradas manualmente, para a obtenção dos pirênios. Os pirênios foram colocados em recipiente de alumínio, na proporção de 1:5 de pirênios:água (m:v), e aquecidos em um fogão industrial (Focco, Pagolli, Goiânia, Goiás, Brasil) por 5 horas. Após esse período, o azeite sobrenadante foi retirado e colocado sob refrigeração ( $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ) por 2 horas. Novamente o azeite obtido foi aquecido em béquer por  $5 \pm 2$  minutos para eliminação do excesso de água.

Ambos os azeites foram transportados para São José do Rio Preto-SP, fundidos em banho-maria ( $40 \pm 5^\circ\text{C}$ ), filtrados em cinco camadas de nylon para a remoção de eventuais resíduos, de acordo com o método de Rodrigues et al. (2013). Em seguida, foram envasados em vidros âmbar de 1 L, inertizados com nitrogênio gasoso e estocados sob congelamento ( $-18^\circ\text{C}$ ) até o momento das análises.

Além disso, foi utilizada a gordura de palma comercial (GPC) obtida da polpa do fruto da palmeira oleaginosa *Elaeis Guineensis* por métodos físicos, embalada em balde de 15 kg e adquirida no comércio de Aparecida de Goiânia-GO. E também foi usado óleo de soja comercial (OSC) adquirido em São José do Rio Preto-SP. Tanto a gordura de palma, quanto o óleo de soja foram homogeneizados, e, posteriormente, envasados em vidros âmbar de 1 L, inertizados com nitrogênio gasoso e estocados sob congelamento ( $-18^\circ\text{C}$ ) até o momento das análises. Os óleos foram analisados no Laboratório de Óleos e Gorduras do IBILCE-UNESP em São José do Rio Preto-SP.

## Teste acelerado em estufa

Os óleos ( $\pm 85$  mL de cada) foram colocados em béqueres de 250 mL, com relação superfície/volume de 0,4/cm. Foram mantidos continuamente a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  em estufa com circulação forçada de ar (MA 035, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil), retirados nos períodos de 0, 5, 10, 15 e 20 dias de estocagem, transferidos para frascos âmbar de 100 mL, inertizados com nitrogênio gasoso e acondicionados à temperatura de  $-18^\circ\text{C}$  até a realização das análises.

## Métodos

### Propriedades físico-químicas

Os ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos conjugados e  $p$ -anisidina foram determinados de acordo com a AOCS (2009). Os compostos polares totais foram realizados por meio do instrumento Testo 270 (Campinas, São Paulo, Brasil) com os óleos previamente aquecidos a  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ , seguindo a metodologia de Osawa et al. (2012). O índice de estabilidade oxidativa foi medido conforme a AOCS (2009) utilizando o Rancimat (modelo 743, Metrohm Ltda., Herisau, Switzerland) a  $110^\circ\text{C}$ , com fluxo de ar de 20 L/h. A análise de cor foi realizada em colorímetro (ColorFlex EZ 45/0, Hunterlab, Virginia, Estados Unidos) conectado a um computador provido de software (Universal Versão 4.10, Hunterlab, Virginia, Estados Unidos), de acordo com Nyam e Lau (2015).

### Compostos bioativos

Os carotenoides totais foram determinados por meio de espectrofotômetro (modelo UV mini 1240, Shimadzu, Tóquio, Japão) e detectados a  $\lambda = 446$  nm segundo Lin, Sue e Ain (1995) e Mustapa et al. (2011). Os teores de carotenoides foram calculados por meio da equação: carotenoides totais (mg de  $\beta$ -caroteno/kg) =  $(V \times 383 \times \text{Abs}) / (100 \times m)$ , onde V representa o volume utilizado na diluição, Abs representa a absorvância da amostra em  $\lambda = 446$  nm, e m é a massa da amostra de óleo.

Os compostos fenólicos totais foram determinados conforme Kalantzakis et al. (2006), utilizando uma curva padrão de ácido gálico ( $R^2 = 0,9985$ ), sendo detectados a  $\lambda = 765$  nm em espectrofotômetro (UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) e os resultados expressos em mg ácido gálico/kg.

Os tocoferóis foram analisados de acordo com a AOCS (2009) em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) equipado com detector de fluorescência, injetor manual e coluna empacotada com sílica (Microsorb 100-5 Si, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos). O fluxo isocrático foi de 1,20 mL/min., os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 290 e 330 nm, respectivamente. A fase móvel foi uma mistura de *n*-hexano:isopropanol (99,5:0,5 v/v). Uma curva padrão de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com elevado grau de pureza foi elaborada sob as mesmas condições de operação para quantificar os resultados por meio de comparação com o tempo de retenção. Os resultados foram expressos em mg/kg, sendo os limites de detecção  $\alpha \leq 3,15$  mg/kg,  $\beta \leq 1,10$  mg/kg,  $\gamma \leq 8,65$  mg/kg e  $\delta \leq 2,30$  mg/kg.

Antes da análise de fitosteróis, os óleos foram saponificados conforme metodologia proposta por Duchateau et al. (2002). Os teores de fitosteróis foram quantificados conforme a AOCS (2009), em cromatógrafo a gás (modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Toquio, Japão). O forno foi aquecido a 300°C/12 min. e as temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C, respectivamente. Os isômeros foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) analisados sob as mesmas condições da amostra e quantificados por padronização interna (5 $\alpha$ -cholestanol-3 $\beta$ -ol) baseado na área de cada pico. Os teores de fitosteróis foram expressos em mg/100 g, sendo os limites de detecção: campesterol  $\leq 5,20$  mg/100 g; estigmasterol  $\leq 5,60$  mg/100 g; estigmastanol  $\leq 4,25$  mg/100 g e brassicasterol  $\leq 2,70$  mg/100 g.

## **Análise estatística**

Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey (ao nível de 5% de probabilidade) utilizando o Software R.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades físico-químicas

Sendo um produto de degradação hidrolítica dos triacilgliceróis, o teor de ácidos graxos livres é considerado um importante índice de qualidade para os óleos. Esse teor varia de acordo com o tipo de óleo e sua classe comercial, sendo regulamentado pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009) um limite de até 2,0% de ácidos graxos livres expressos em ácido oleico. Assim, durante toda a estocagem, embora os teores de ácidos graxos livres tenham aumentado na GPC e OSC, em 20 dias ainda atendiam ao preconizado pela legislação, enquanto o APC e o APECC mostraram comportamentos diferentes durante a estocagem. O teor de ácidos graxos livres do APC oscilou entre 0,4 e 0,5%, em relação aos tempos; enquanto no APECC, os valores diminuíram com o tempo de estocagem, atingindo 0,7% em 20 dias (Figura 1a).

Para avaliar a degradação oxidativa foram determinados os índices de peróxidos, dienos conjugados e  $\rho$ -anisidina. Inicialmente, os óleos apresentaram índices de peróxidos estatisticamente iguais, e houve aumento até o final da estocagem. O aumento do índice de peróxidos é atribuído à formação de hidroperóxidos, que são produtos primários da oxidação. Os hidroperóxidos podem decompor-se em produtos secundários voláteis e não voláteis que deterioram a qualidade dos lipídios (O'KEEFE; PIKE, 2010).

O *Codex Alimentarius Commission* (2009) estabelece para peróxidos em óleos brutos o limite de 15 meq  $O_2$ /kg. Assim, tanto o APC quanto o APECC apresentaram valores dentro dos limites durante a estocagem (Figura 1b). Diferentemente do encontrado por Silva (2017), que estudando o óleo de pequi provindo do município de Babaçulândia, no Tocantins, encontrou inicialmente, 16,31 meq  $O_2$ /kg. Viroli et al. (2022) caracterizando o óleo de pequi produzido artesanalmente em Pium, no Tocantins, concluíram que a região de coleta influencia sobre os parâmetros físico-químicos, centesimais e microbiológicos do óleo de pequi.

Durante o teste acelerado em estufa, o APC e o APECC apresentaram maior resistência à elevação do índice de peróxidos quando comparados com os valores obtidos para a GPC e o OSC. Ambos os azeites apresentaram aumento similar no índice de peróxidos até 10 dias de estocagem, porém, o APC mostrou maior elevação do que o APECC, a partir dos 15 dias, possivelmente associado ao teor de carotenoides desses azeites. Como o teor de carotenoides do APC foi menor que o do APECC, o APC foi mais susceptível às reações de alterações

durante o teste acelerado em estufa. Por outro lado, o OSC apresentou maiores valores com o decorrer da estocagem, provavelmente por apresentar grande quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, susceptíveis à oxidação, e ser refinado.

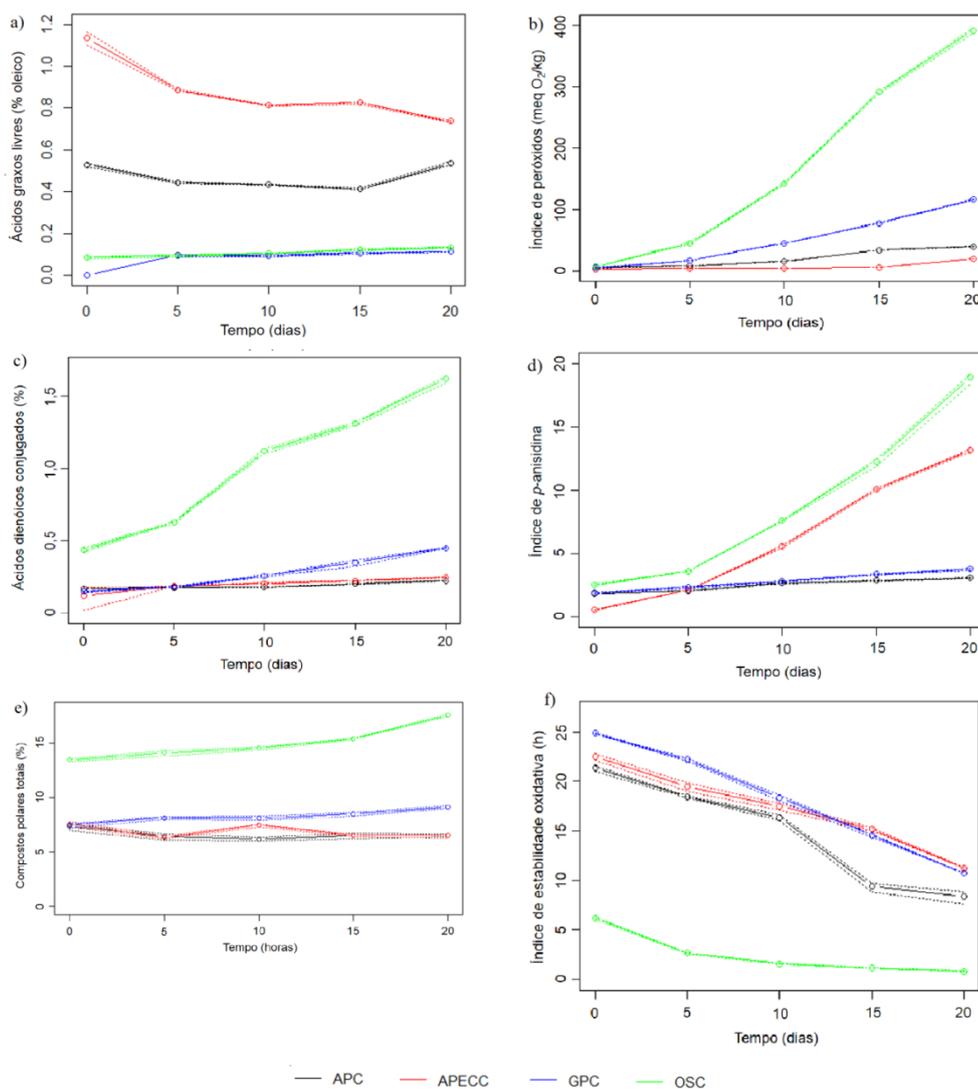


Figura 1 - Propriedades físico-químicas: ácidos graxos livres (a), índice de peróxidos (b), dienos conjugados (c), *p*-anisidina (d), composto polar total (e) e estabilidade oxidativa (f). APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

O APC e o APECC durante o período de estocagem mostraram ser mais resistentes à formação de ácidos dienóicos conjugados e seus teores não ultrapassaram 0,3%. Enquanto, a GPC e o OSC sofreram aumento, sendo que o OSC aumentou em 200% entre os tempos inicial e final (Figura 1c).

Para avaliar os produtos secundários da oxidação, determinou-se o índice de  $\rho$ -anisidina dos óleos (Figura 1d). Pode-se notar que o aumento da formação de compostos secundários no APC e na GPC foi baixo e que seus valores permaneceram similares ao longo de todo o teste acelerado em estufa, corroborando com os resultados obtidos no índice de peróxidos (Figura 1b), onde o APC apresentou baixos índices desses compostos. O APECC obteve elevado índice de  $\rho$ -anisidina ao final do teste acelerado em estufa, diferentemente da GPC, que se mostrou resistente à formação de compostos secundários de degradação. Essa resistência ao longo da estocagem pode estar relacionada com seu perfil de ácidos graxos, cuja característica é baixo teor de insaturados. Dentre os óleos avaliados, o OSC apresentou o maior índice de  $\rho$ -anisidina ao final do teste acelerado em estufa. Esse valor possivelmente foi consequência da elevada formação de compostos primários de degradação, devido à alta reatividade das insaturações desse óleo com o oxigênio singlete (ZHANG et al., 2012).

Os compostos polares totais têm polaridade maior que os triacilgliceróis e são resultantes de alterações térmicas, hidrolíticas e oxidativas (GHARACHORLOO et al., 2010). A fração polar é constituída, então, por moléculas resultantes de degradação e de decomposição da fração não-polar. A avaliação do teor de compostos polares totais (Figura 1e) dos azeites de pequi mostrou, para ambos, valores semelhantes e pequena variação ao longo do teste acelerado em estufa. O OSC foi o que apresentou os maiores percentuais de compostos polares totais. Lee e Choe (2012) ao estudarem o óleo de gergelim torrado em teste acelerado em estufa durante quatro semanas, verificaram que o percentual de compostos polares formados aumentou, passando de cerca de 3,0 para 6,5% ao final deste período. Os valores obtidos por estes autores foram semelhantes aos obtidos neste estudo tanto para o APC, quanto para o APECC em 20 dias.

Inicialmente, os azeites de pequi apresentaram boa estabilidade oxidativa, com tempos de indução de 21,5 e 22,5 h para o APC e APECC, respectivamente. Ao longo do período de estocagem, houve redução do tempo de indução para ambos, sendo que o APC sofreu decréscimo mais intenso entre 10 e 15 dias de estocagem. Ao final dos 20 dias, o APC demonstrou período de indução (9,5 h) semelhante ao encontrado para azeites de oliva não aquecidos (9,53 h) produzidos em diferentes regiões do Brasil e da Espanha, de acordo com o estudo de Borges et al. (2017). Tais valores indicam que os azeites de pequi avaliados são resistentes ao processo oxidativo, possivelmente devido à combinação do seu perfil de ácidos

graxos e das substâncias bioativas naturalmente presentes em sua composição.

Devido à diversidade de suas matérias-primas, mesmo no tempo inicial, os óleos avaliados já apresentavam cores distintas. Ao longo do teste acelerado em estufa pode-se verificar que ocorreram pequenas alterações de cor, como pode ser observado nas Figuras 2a, b, c, d.

Para a GPC e o OSC, que passaram por processo de refinação, visualmente não foi verificada diferença de cor entre os tempos iniciais e finais no teste acelerado em estufa e essa percepção foi validada na análise instrumental.

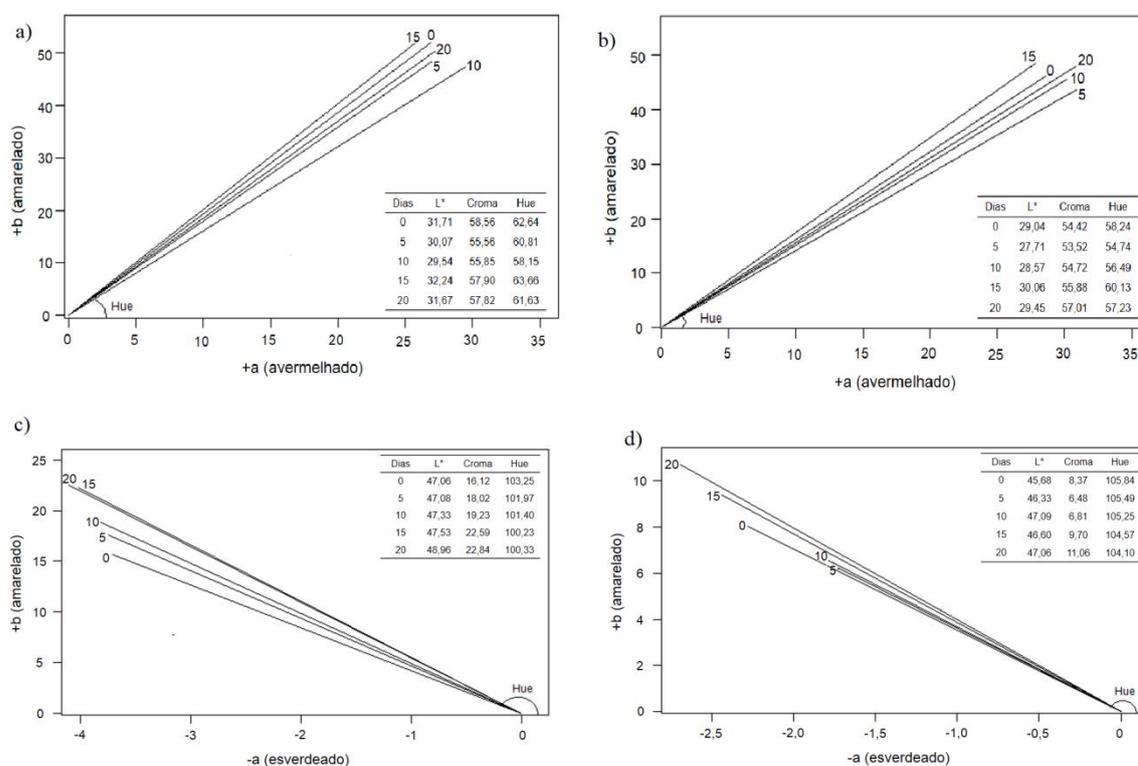


Figura 2 - Coordenadas de cor: azeite de pequi comercial (a), azeite de pequi extraído em condições controladas (b), gordura de palma comercial (c), óleo de soja comercial (d).

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

## Compostos bioativos

Apenas os azeites de pequi apresentaram elevados teores de carotenoides totais (Figura 3a). O APC apresentou teor inicial de carotenoides totais estatisticamente menor que o APECC e essa diferença se manteve até o final da estocagem. A diferença no teor de carotenoides do

APC e do APECC no tempo inicial pode estar relacionada à variação das condições edafoclimáticas, pois são frutos de origens distintas. Nota-se, ainda, que houve um declínio mais acentuado entre os dias 5 e 10 no teor de carotenoides do APECC, enquanto para o APC houve um maior declínio desse teor entre os dias 15 e 20 de estocagem. Com o decorrer do teste acelerado em estufa, houve redução nos teores de carotenoides totais do APC e APECC.

A GPC e o OSC, pelo fato de serem refinados, apresentaram apenas 2,4 e 0 mg de  $\beta$ -caroteno/kg, respectivamente. Szydłowska-Czerniak et al. (2011) comprovaram a redução do teor de carotenoides por meio do processo de refinação em estudo com óleo de palma. Na avaliação de dois processos de refinação física, um tradicional e um modificado, a degradação dos carotenoides totais foi de 43,8 para 0,30 e de 38,5 para 0,18 mg  $\beta$ -caroteno/100 g óleo, respectivamente.

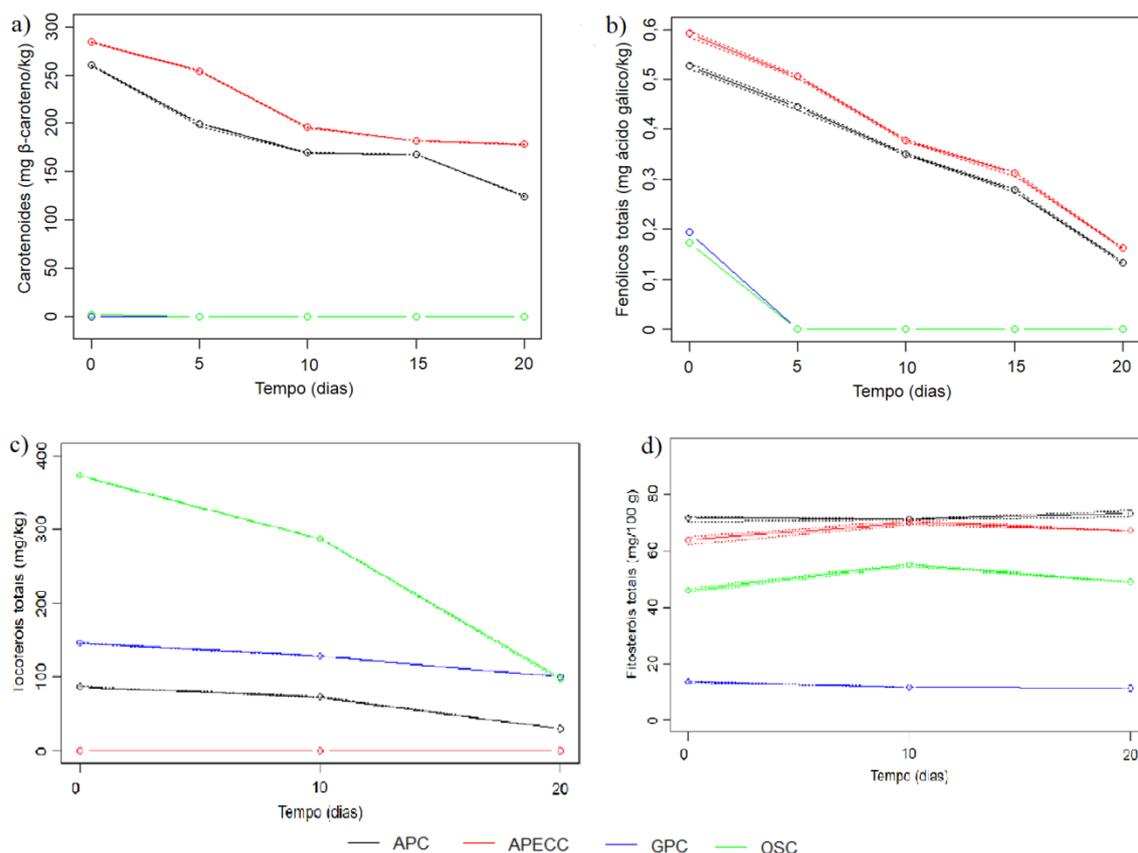


Figura 3 - Compostos bioativos: carotenoides totais (a), compostos fenólicos totais (b), tocoferóis totais (c) e fitosteróis totais (d).

APC: azeite de pequi comercial; APECC: azeite de pequi extraído em condições controladas; GPC: gordura de palma comercial; OSC: óleo de soja comercial.

No início, tanto os azeites APC e APECC, quanto a GPC e OSC apresentaram baixas quantidades de compostos fenólicos, destacando-se o OSC com 0,2 mg ácido gálico/kg (Figura 3b). Apesar de serem óleos brutos, os azeites de pequi foram extraídos utilizando-se longos tempos de fervura em água. Como os compostos fenólicos são substâncias termo-sensíveis, ainda que estivessem presentes na polpa do pequi estes foram degradados durante o processo de extração (CHENG et al., 2014). Por outro lado, o baixo teor de compostos fenólicos totais encontrados na GPC e no OSC pode estar relacionado às perdas ocasionadas principalmente pela etapa de neutralização no processo de refinação (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

Entre 0 e 5 dias de estocagem, os compostos fenólicos presentes na GPC e OSC foram totalmente degradados. Baixas quantidades de compostos fenólicos totais são comuns em óleos vegetais, devido a sua polaridade, com exceção para o azeite de oliva, que é rico em compostos fenólicos podendo variar conforme as condições da matéria-prima e do processo de extração, de 100 até 1.200 mg EAG/kg (DE LEONARDIS; MACCIOLA, 2012).

O APECC foi o único a não apresentar tocoferóis totais, conforme Figura 3c. O APC, no início, apresentava 87,2 mg de tocoferóis totais/kg, porém, teve um declínio acentuado a partir de 10 dias de estocagem, e, conseqüentemente, ao final apresentou apenas 29,9 mg de tocoferóis totais/kg. Verificou-se também que OSC foi o que apresentou maiores quantidades de tocoferóis totais.

Os maiores teores de fitosteróis totais foram evidenciados para APC e APECC, os quais se tornaram estatisticamente iguais em 10 dias (Figura 3 d). Além disso, os azeites apresentaram quantidades de fitosteróis totais superiores às encontradas na GPC e no OSC. A GPC apresentou os menores teores de fitosteróis, não sofrendo diminuição significativa ao final do processo de estocagem.

## CONCLUSÕES

As análises físico-químicas dos óleos submetidos ao teste acelerado em estufa mostraram que os azeites de pequi, em geral, apresentaram características similares à GPC e foram mais resistentes que o OSC durante a estocagem. Devido à temperatura amena utilizada neste teste não foram verificadas variações significativas de cor.

Os azeites de pequi no tempo inicial apresentaram mais de 250 mg  $\beta$ -caroteno/kg. Os carotenoides e os compostos fenólicos totais dos azeites de pequi foram resistentes até o final do teste acelerado em estufa. Pode-se destacar nos azeites de pequi, ainda, os fitosteróis, que foram encontrados em maior quantidade, enquanto para os tocoferóis, os maiores teores foram identificados no OSC.

Por meio das análises físico-químicas e compostos bioativos foi possível averiguar que o azeite de pequi, independentemente do tipo de extração, tem elevado potencial para ser utilizado sob estocagem envolvendo aquecimento brando.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa produtividade em pesquisa.

## REFERÊNCIAS

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.

AQUINO, L. P. **Extração do óleo da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*): influência das variáveis operacionais**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BATISTA, F. O.; SOUSA, R. S. Compostos bioativos em frutos pequi (*Caryocar brasiliense* camb) e baru (*Dipteryx alata vogel*) e seus usos potenciais: uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 7, p. 9259-9270, 2019.

BORGES, T. H.; PEREIRA, J. A.; CABRERA-VIQUE, CARMEN; LARA, L.; OLIVEIRA, A. F.; SEIQUER, I. Characterization of arbequina virgin olive oils produced in different regions of Brazil and Spain: Physicochemical properties, oxidative stability and fatty acid profile. **Food Chemistry**, London, v. 215, p. 454-462, 2017.

CHENG, Y.; XU, Q.; LIU, J.; ZHAO, C.; XUE, F.; ZHAO, Y. Decomposition of five phenolic compounds in high temperature water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2102-2107, 2014.

CODEX. CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex Stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

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

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; HAM, M.; BOERMA, M.; ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol's, content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

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

GHARACHORLOO, M.; GHAVAMI, M.; MAHDIANI, M.; AZIZINEZHAD, R. The effects of microwave frying on physicochemical properties of frying and sunflower oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 87, n. 3, p. 355-360, 2010.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

LEE, E.; CHOE, E. Changes in oxidation-derived off-flavor compounds of roasted sesame oil during accelerated storage in the dark. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 89-93, 2012.

LIN, S. W.; SUE, T. T.; AIN, T. Y. **PORIM Test Methods**. Kuala Lumpur: Palm Oil Research Institute of Malaysia, 1995.

MAROUELLI, R. P. **O desenvolvimento sustentável da agricultura no cerrado brasileiro**. 2003. 54 f. Monografia (Especialização lato-sensu em Gestão Integrada da Agricultura Irrigada) – Faculdade Getúlio Vargas, Brasília, 2003.

MELO JUNIOR, A. F.; CARVALHO, D.; PÓVOA, J. S. R.; BEARZOTI, E. Estrutura genética de populações naturais de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Scientia Forestalis**, v. 66, p. 56-65, 2004.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z. A.; AZIZI, C. Y.; SETIANTO, W. B.; OMAR, A. K. Extraction of  $\beta$ -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. **Food Chemistry**, London, v. 125, n. 1, p. 262-267, 2011.

NUNES, A. C.; SOUZA, A. L. C.; SANTOS, T. A.; SILVA, T. P. Extração de óleos essenciais de *Caryocar Coriaceum* (pequi) por vias enzimáticas. **Research, Society and Development**, v. 16, n. 16, e237101623496, 2021.

NYAM, K. L.; LAU, H. W. Effects of microwave pre-treatment on the quality of kenaf (*hibiscus cannabinus* l.) seed oil. **Journal of Food Science and Engineering**, Valley Cottage, v. 5, n. 1, p. 14-21, 2015.

O'KEEFE, S. F.; PIKE, O. A. Fat characterization. In: NIELSEN, S. S. **Food Analysis**. New York: Springer Science & Business Media, 2010.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; MENDES, F. M. Avaliação dos óleos e gorduras de fritura de estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP. As Boas Práticas estão sendo atendidas? **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 1, p. 47-55, 2010.

PEREIRA, T. F.; SOUSA, M. V.; LEITE, I. F. Caryocar brasileiro do Cerrado brasileiro ao tratamento de feridas - Revisão integrativa. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 6, 2021.

RODRIGUES, M. L.; SOUZA, A. R. M.; LIMA, J. C. R. de; MOURA, C. J.; GERALDINE, R. M. Cinética de degradação de carotenoides e da alteração de cor do azeite de pequi submetido ao aquecimento em temperatura de fritura. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 8, p. 1509-1515, 2013.

SILVA, T. R. **Caracterização química do óleo de pequi (Caryocar Brasiliense) das cidades de Babaçulândia, Araguaína e Jalapão (BAJA)**. 2017. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, 2017.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática**: Guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2005. 640 p.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; TROKOWSKI, K.; KARLOVITS, G.; SZŁYK, E. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 3, p. 1187-1192, 2011.

VIROLI, S. L. M.; RODRIGUES, F. M.; VIROLI, S. G.; CARVALHO, N. P.; ALVES, T. T.; LANÇA, A. C.; VIVIAN, J. V.; RMOS, M. P.; VELOSO, C.; GOMES, N. B.; COSTA, F. A. Extraction and characterization of oil from the pulp of pequi (*Caryocar brasiliense*) produced manually in the allotment Piauzinho Municipality of Pium - TO. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 4, e49911427711, 2022.

ZHANG, X.; DAI, B.; ZHANG, B.; WANG, Z. Vitamin A and risk of cervical cancer: a meta-analysis. **Gynecologic Oncology**, v. 124, n. 2, p. 366-373, 2012.

# SEMENTES DE MAMÃO (*Carica papaya* L.) E MELÃO (*Cucumis melo* L.) COMO FONTE PROMISSORA DE ÓLEOS VEGETAIS: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

## Capítulo 12

Carolina Médici Veronezi<sup>1</sup>; Neuza Jorge<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Pós-doutoranda do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP.

<sup>2</sup>Docente do Depto de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP; \*E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

## RESUMO

A busca por fontes alternativas para extração de óleos vegetais cresce a cada ano, visto que a população procura por óleos saudáveis e com elevada estabilidade oxidativa. Assim, o trabalho teve como objetivo caracterizar os óleos de soja (S), mamão (Ma), melão (Me) e os compostos SMa (80:20 p/p); SMe (80:20 p/p) e SMaMe (60:20:20 p/p/p) quanto às propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante. O óleo composto SMaMe, mostrou menores índices de acidez e peróxidos, enquanto o de mamão apresentou elevada estabilidade oxidativa. O óleo SMaMe também se destacou com elevada quantidade de carotenoides e vitamina A. Por outro lado, o óleo de melão apresentou maiores quantidades de compostos fenólicos e fitosteróis totais. Pode-se verificar grande potencial para o uso das sementes de mamão e melão, afim de valorizar os resíduos agroindustriais e, principalmente, elevar a estabilidade oxidativa e o valor nutricional do óleo de soja.

Palavras-chave: óleos compostos; resíduos agroindustriais, *Carica papaya* L.; *Cucumis melo* L.



## INTRODUÇÃO

Alguns óleos vegetais apresentam limites de utilização em consequência da composição química e do elevado custo. Assim, com o aumento da busca por óleos vegetais saudáveis e com maior estabilidade oxidativa surgiram os óleos compostos, que são produtos obtidos a partir de misturas de óleos de duas ou mais espécies vegetais (O'BRIEN, 2008).

Embora a soja seja uma das matérias-primas mais utilizadas para a produção de óleos vegetais, existem sementes de frutos que são descartadas como resíduos agroindustriais e/ou subutilizadas como rações animais, que podem ser de grande utilidade para o setor industrial, devido à presença de óleos com relevâncias nutricionais, como as sementes de mamão e melão (SALAS et al., 2000).

As sementes de mamão têm elevados teores de lipídios (29%) e proteínas (25%). O conteúdo lipídico é considerado economicamente atrativo para as indústrias de extração de óleos vegetais, quando comparado com oleaginosas como soja e milho, visto que o óleo de mamão é rico em ácidos graxos monoinsaturados (72%), predominantemente o ácido oleico (ZHANG; CHEN, 2017; SANTANA et al., 2019). Além disso, tanto a polpa quanto as sementes de mamão apresentam ação antioxidante, anti-hipertensiva, hipoglicemiantes e hipolipemiantes, podendo contribuir para a prevenção e tratamento da obesidade e distúrbios metabólicos associados (SANTANA et al., 2019), devido a presença de substâncias bioativas como fitosteróis, carotenoides e compostos fenólicos totais (MALACRIDA; KIMURA; JORGE, 2011).

As sementes de melão apresentam elevadas quantidades de lipídios (25%), proteínas (20%) e fibras (30%). O óleo de sementes de melão apresenta ácidos graxos com cadeias de C6 a C24 (MARTINS, 1999; GILL et al., 2011). Possui também compostos bioativos, como carotenoides (6,3  $\mu\text{g}$   $\beta$ -caroteno/g), compostos fenólicos (130,7 mg EAG/kg), fitosteróis (327,3 mg/100 g) e tocoferóis (207,2 mg/kg) (SILVA; JORGE, 2014).

A investigação de óleos especiais, formulados a partir da combinação de óleos vegetais em proporções diversas é uma área de pesquisa emergente ainda pouco explorada. Neste contexto, visando a utilização destas sementes para fins alimentícios e redução do impacto ambiental, o objetivo deste trabalho foi avaliar por meio das propriedades físico-químicas e

capacidade antioxidante, o potencial das sementes como fontes alternativas na formulação de óleos compostos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Foram utilizadas sementes de mamão (*Carica papaya* L.), variedade *Formosa* (cultivar Mamão-formosa) e melão (*Cucumis melo* L.), variedade *Inodorus* (cultivar amarelo). As sementes de mamão foram cedidas por uma empresa localizada em Jundiaí-SP, enquanto as de melão foram obtidas de frutos adquiridos no Centro Estadual de Abastecimento de São José do Rio Preto-SP, porém provenientes da região Nordeste brasileira. As sementes foram secas em estufa com circulação de ar forçado (Marconi, modelo MA 035) a  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}/48$  h e armazenadas ao abrigo de luz em recipientes de vidro vedados com tampas de rosca até a extração dos óleos.

Para a extração dos óleos, os 10 kg de sementes de mamão e melão foram laminadas em mini prensa (MPE 40, Ecirtec, Bauru, São Paulo, Brasil). Após a laminação foi realizada a extração por solvente em quatro etapas. Foram utilizados 20 L de hexano em temperatura de 45-50°C em cada etapa. Na primeira, o hexano circulou por 20 min., na segunda e terceira por 15 min e na última por 10 min. Depois da extração, o solvente foi removido com aplicação de vapor direto e indireto, além de vácuo de 200 mmHg/3 h. As porcentagens de óleos extraídos das sementes de mamão e melão foram 11,7 e 15,3%, respectivamente. Este processo de extração foi realizado no Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas, São Paulo, Brasil).

Também foi utilizado o óleo de soja sem adição de antioxidantes sintéticos fornecido por uma empresa localizada em Itápolis-SP. A seguir, foram formulados os óleos compostos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação dos óleos compostos.

Abreviações	Óleos	Proporções
S	Soja	100
Ma	Mamão	100
Me	Melão	100
SMa	Soja:mamão	80:20 p/p
SMe	Soja:melão	80:20 p/p
SMaMe	Soja:mamão:melão	60:20:20 p/p/p

## Métodos

### Propriedades físico-químicas

Para as determinações de ácidos graxos livres, índices de peróxidos, refração, iodo, saponificação, estabilidade oxidativa e matéria insaponificável foram utilizados os métodos da AOCS (2009).

O perfil de ácidos foi realizado por cromatografia em fase gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método descrito por Hartman e Lago (1973). Foi utilizado um cromatógrafo a gás (modelo CG 3900, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) com coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 µm), detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min., a temperatura da coluna iniciada em 90°C/10 min., com aumento de 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma por 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e detector foram 230 e 250°C, respectivamente, e razão de divisão de 1:30. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras teste com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos. Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%. Por meio de uma distribuição randômica, que leva em consideração o perfil de ácidos graxos, foi determinada a composição provável de triacilgliceróis utilizando o programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). Grupos com concentração total de triacilgliceróis menor que 0,5% não foram considerados.

Carotenoides totais foram determinados por espectrofotometria de varredura segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2004). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvidade de 2592 em

éter de petróleo, utilizando a equação:  $\mu\text{g/g de óleo} = [(Abs \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$ , onde Abs representa a absorvância da amostra em  $\lambda = 450-477 \text{ nm}$ , e P é o peso da amostra de óleo. A Vitamina A foi calculada de acordo com a relação de carotenoides provitamina A estabelecida pelo Instituto de Medicina, Alimentos e Nutrição, onde 1 retinol equivalente (RAE) = 1  $\mu\text{g}$  retinol = 12  $\mu\text{g}$   $\beta$ -caroteno (IOM, 2001).

Os compostos fenólicos totais foram extraídos de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005) e analisados conforme metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico ( $R^2 = 0,998$ ), sendo detectados a  $\lambda = 765 \text{ nm}$  em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão) e os resultados expressos em mg EAG/g.

Antes da determinação de fitosteróis, os óleos foram saponificados, conforme metodologia descrita por Duchateau et al. (2002). Os teores de fitosteróis foram determinados conforme AOCS (2009), em cromatógrafo a gás (modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão). A temperatura do forno foi mantida em isoterma a  $300^\circ\text{C}/12 \text{ min}$ . e as temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de  $280$  e  $320^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões com grau de pureza de 95-99% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada um dos isômeros foi efetuada por normalização interna ( $5\alpha$ -cholestano- $3\beta$ -ol), com base nas áreas dos picos e os resultados expressos em mg/100 g.

A composição de tocoferóis, utilizando o método da AOCS (2009) foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) e comprimentos de ondas de excitação e emissão de 290 e 330 nm, respectivamente. Os valores das concentrações foram calculados com base nas áreas dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg. A Vitamina E foi calculada de acordo com o método descrito por McLaughlin e Weihrauch (1979), sendo os fatores de conversão os seguintes:  $\alpha$ -tocoferol x 1,0;  $\beta$ -tocoferol x 0,40;  $\gamma$ -

tocoferol x 0,10 e  $\delta$ -tocoferol x 0,01, e o resultado expresso como equivalentes de  $\alpha$ -tocoferol (mg/kg).

## Capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante foi realizada em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão). A análise de DPPH<sup>\*</sup> foi realizada de acordo com o método de Kalantzakis et al. (2006), sendo os resultados expressos em porcentagem. O método de captura do radical livre ABTS<sup>•+</sup> foi realizado segundo Re et al. (1999) e o resultado expresso em  $\mu$ M Trolox/100 g. O método FRAP empregado foi o descrito por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), cujos resultados foram expressos em  $\mu$ M Trolox/100 g. O sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico empregado foi o descrito por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), expresso em % de inibição de radicais livres.

## Análise estatística

Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Propriedades físico-químicas

O índice de acidez reflete o grau de conservação do óleo que está diretamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com os processos de extração e refinação, e, principalmente, com as condições de armazenamento, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por ação enzimática, aquecimento e luminosidade (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Quanto aos índices de acidez (Tabela 2), o *Codex Alimentarium Commission* (2009) admite até 4 mg KOH/g para óleos prensados a frio e não refinados, logo, apenas o óleo de mamão mostrou valor acima do recomendado. O elevado índice de acidez no óleo de mamão (11,0 mg KOH/g), foi provavelmente devido a qualidade inicial da matéria-prima recebida da indústria.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos óleos.

Determinações	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Acidez (mg KOH/g)	nd	11,0 ± 0,9 <sup>a</sup>	2,8 ± 0,1 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,0 <sup>cd</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>d</sup>	2,2 ± 0,1 <sup>bc</sup>
Peróxidos (meq O <sub>2</sub> /kg)	3,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	nd	1,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>c</sup>	2,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,0 ± 0,0 <sup>d</sup>
Refração (40°C)	1,468 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,463 ± 0,00 <sup>c</sup>	1,468 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,467 ± 0,00 <sup>b</sup>	1,468 ± 0,00 <sup>a</sup>	1,467 ± 0,00 <sup>b</sup>
Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	130,3 ± 0,1 <sup>a</sup>	72,2 ± 0,1 <sup>f</sup>	126,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	119,2 ± 0,1 <sup>d</sup>	129,8 ± 0,0 <sup>b</sup>	118,1 ± 0,1 <sup>e</sup>
Saponificação (mg KOH/g)	195,5 ± 0,0 <sup>ab</sup>	195,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	192,9 ± 0,0 <sup>e</sup>	195,0 ± 0,1 <sup>bc</sup>	194,5 ± 0,0 <sup>cd</sup>	194,3 ± 0,1 <sup>d</sup>
Estabilidade Oxidativa (h)	13,2 ± 0,7 <sup>e</sup>	42,3 ± 1,9 <sup>a</sup>	27,3 ± 0,1 <sup>b</sup>	18,2 ± 0,6 <sup>d</sup>	18,9 ± 0,8 <sup>cd</sup>	21,1 ± 0,2 <sup>c</sup>
Insaponificáveis (%)	1,3 ± 0,1 <sup>e</sup>	2,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	3,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	1,2 ± 0,0 <sup>e</sup>	1,5 ± 0,0 <sup>d</sup>	1,7 ± 0,0 <sup>c</sup>

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

nd: não detectado

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

O índice de peróxidos é usado como parâmetro de qualidade para avaliar a formação de produtos da oxidação primária em óleos. Visto que, o *Codex Alimentarium Commission* (2009) estabelece índices de peróxidos de 10 e 15 meq O<sub>2</sub>/kg para óleos refinados e brutos, respectivamente; é possível verificar que os óleos apresentaram níveis de peróxidos dentro dos padrões estabelecidos por legislação. Porém, dentre os óleos estudados, o óleo de soja apresentou maior valor (3,2 meq O<sub>2</sub>/kg). De acordo com os ácidos graxos livres e índice de peróxidos, os óleos de soja, mamão e melão apresentaram maiores degradações hidrolítica e oxidativa do que os compostos SMa, SMe e SMaMe.

O índice de refração é um parâmetro que se refere ao peso molecular, comprimento de cadeia e grau de insaturação dos ácidos graxos. É afetado por alguns fatores como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (GUNSTONE, 2011). Nos óleos pesquisados foram obtidos índices de refração de 1,463 a 1,468, indicando que o óleo de mamão é mais estável que os demais, visto que apresentou menor índice de refração, ou seja, menor quantidade de insaturação.

O índice de iodo trata-se de um teste que indica o grau de insaturação do óleo. O óleo de mamão (72,2 g I<sub>2</sub>/100 g) foi o que apresentou menor valor. É possível que o óleo de mamão

tenha influenciado os óleos compostos S<sub>Ma</sub> (119,2 g I<sub>2</sub>/100 g) e S<sub>MaMe</sub> (118,1 g I<sub>2</sub>/100 g), que também apresentaram baixo índice de iodo, quando comparados ao óleo de soja (130,3 g I<sub>2</sub>/100 g).

Um índice de saponificação baixo sugere, ácidos graxos de pesos moleculares elevados, em média. Entre os óleos pesquisados, o menor índice de saponificação foi apresentado pelo óleo de melão (192,9 mg KOH/g).

O óleo mamão foi o mais resistente à oxidação, visto que apresentou 42,3 h de estabilidade oxidativa, o que pode estar atribuído à elevada presença de compostos antioxidantes e/ou ácidos graxos monoinsaturados. Pode-se verificar também, que os óleos de mamão e melão elevaram a estabilidade oxidativa do óleo de soja em 60%, visto que o S<sub>MaMe</sub> apresentou 21,1 h de estabilidade oxidativa.

A matéria insaponificável corresponde aos compostos presentes nos óleos, incluindo substâncias como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos. Sendo assim, os óleos examinados devem conter elevadas quantidades destas substâncias, principalmente os de melão (3,7%) e de mamão (2,6%). Os óleos compostos apresentaram quantidades pequenas, porém maiores do que o óleo de soja, podendo inferir que beneficiaram o óleo de soja com compostos insaponificáveis.

Quanto ao perfil de ácidos graxos (Tabela 3) foram identificados dez diferentes ácidos graxos. Quanto à quantidade de ácidos graxos saturados, o óleo de mamão sobressai com 22,3%, destacando-se o ácido palmítico, que normalmente é o ácido graxo saturado mais abundante nos lipídios de origem vegetal.

Os monoinsaturados variaram de 21,9 a 71,7%. O óleo de mamão foi o único a apresentar ácido palmitoleico. Estudos realizados em animais têm sugerido que o consumo de ácido palmitoleico induz a saciedade, facilita a perda de peso e aumenta a sensibilidade à insulina (YANG; TAKEO; KATAYAMA, 2013). O óleo de mamão também apresentou elevada quantidade de ácido oleico, 71%, podendo ser considerado como alto oleico. Estudos demonstram que a presença de ácido oleico na dieta humana diminui os níveis da fração LDLc no sangue, a pressão sanguínea, além de melhorar as doenças inflamatórias (LOPEZ-HUERTAS, 2010).

Tabela 3 - Perfil de ácidos graxos dos óleos.

Ácidos graxos (%)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Saturados	16,5 ± 0,0 <sup>c</sup>	22,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	15,9 ± 0,0 <sup>e</sup>	17,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	16,4 ± 0,0 <sup>d</sup>	17,6 ± 0,0 <sup>b</sup>
Palmítico	11,4 ± 0,1 <sup>c</sup>	16,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	10,8 ± 0,0 <sup>d</sup>	12,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	11,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	12,5 ± 0,0 <sup>b</sup>
Esteárico	4,3 ± 0,0 <sup>e</sup>	4,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	4,9 ± 0,0 <sup>a</sup>	4,4 ± 0,0 <sup>d</sup>	4,3 ± 0,0 <sup>e</sup>	4,5 ± 0,0 <sup>c</sup>
Araquídico	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
Behênico	0,4 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	nd	0,4 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
Monoinsaturados	23,0 ± 0,0 <sup>d</sup>	71,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,9 ± 0,0 <sup>f</sup>	31,9 ± 0,1 <sup>c</sup>	22,5 ± 0,0 <sup>e</sup>	32,3 ± 0,0 <sup>b</sup>
Palmitoleico	nd	0,4 ± 0,0	nd	nd	nd	nd
Oleico	22,3 ± 0,0 <sup>d</sup>	70,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	21,9 ± 0,0 <sup>f</sup>	31,5 ± 0,0 <sup>c</sup>	22,1 ± 0,0 <sup>e</sup>	32,0 ± 0,0 <sup>b</sup>
Eicosenoico	0,7 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>bc</sup>	nd	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>c</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>c</sup>
Poli-insaturados	60,5 ± 0,0 <sup>c</sup>	5,9 ± 0,0 <sup>f</sup>	62,2 ± 0,0 <sup>a</sup>	50,4 ± 0,0 <sup>d</sup>	61,2 ± 0,0 <sup>b</sup>	50,1 ± 0,0 <sup>e</sup>
Linoleico	53,9 ± 0,0 <sup>c</sup>	5,6 ± 0,0 <sup>f</sup>	61,8 ± 0,0 <sup>a</sup>	45,3 ± 0,1 <sup>e</sup>	56,0 ± 0,0 <sup>b</sup>	46,2 ± 0,0 <sup>d</sup>
α-linolênico	6,0 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>d</sup>	0,4 ± 0,0 <sup>d</sup>	4,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	4,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	3,6 ± 0,0 <sup>c</sup>
γ-linoleico	0,6 ± 0,0 <sup>a</sup>	nd	nd	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,5 ± 0,0 <sup>b</sup>	0,3 ± 0,0 <sup>c</sup>

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

nd: não detectado (< 0,01%)

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Os poli-insaturados oscilaram de 5,9 a 62,1%. Os óleos mostraram-se constituídos predominantemente por ácidos graxos insaturados, perfazendo mais de 75% do total. Dentre os ácidos graxos insaturados, os óleos compostos apresentaram consideráveis quantidades de ácidos graxos ω6 e ω3. Porém, o SMaMe, além desses ácidos graxos, mostrou elevada quantidade de ω9. Pode-se deduzir que esses óleos compostos são capazes de ajudar a diminuir os níveis de colesterol e triglicérides, regular a pressão arterial, reduzir as inflamações crônicas e o desenvolvimento de câncer, doença cardíaca e acidente vascular (PINAZO-DURAN; BOSCA-GOMAR, 2012).

No perfil de triacilgliceróis (Tabela 4) nota-se que o óleo de mamão, exibiu uma composição de triacilgliceróis bem diferente dos demais, apresentando POP, POO, SOO, OOO, OLO, possivelmente por ser um óleo monoinsaturado e com baixa quantidade de ácido linoleico. Foi detectada maior presença dos triacilgliceróis OLL e LLL nos óleos, com exceção do óleo de mamão. Assim, verificou-se que as maiores quantidades de ácidos graxos dos óleos estudados são oleico e linoleico.

Verificou-se que o óleo de soja, possivelmente por ser um óleo refinado, apresentou baixa quantidade de carotenoides totais (Tabela 5). Porém, o óleo composto SMaMe apresentou

elevada concentração de carotenoides totais (52,1 µg β-caroteno/g), seguidos pelos óleos de mamão (33,5 µg β-caroteno/g) e melão (31,3 µg β-caroteno/g). Assim, é possível dizer que os óleos brutos contribuíram para aumentar a concentração de carotenoides, principalmente o de melão, visto que o óleo composto SMe mostrou maior quantidade de carotenoides totais do que o SMa.

Tabela 4 - Perfil de triacilgliceróis dos óleos.

Triacilgliceróis (%)	NCE	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
POP	50:1	-	7,3	-	-	-	-
POO	52:2	-	30,7	-	-	-	-
PLO	52:3	12,2	-	10,4	17,7	12,8	17,4
PLL	52:4	14,8	-	14,7	12,7	16,2	12,6
SOO	54:2	-	8,6	-	-	-	-
OOO	54:3	-	43,2	-	-	-	-
SLL	54:4	-	-	6,7	-	-	-
OLO	54:4	11,9	10,2	10,5	22,2	12,5	22,3
OLL	54:5	28,9	-	29,7	32,0	31,7	32,2
LLL	54:6	23,4	-	27,9	15,4	26,8	15,5
LLnL	54:7	8,6	-	-	-	-	-

NCE: número de carbono equivalente

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

P: palmítico, O: oleico, L: linoleico, S: esteárico, Ln: α-linolênico.

Verificou-se que o óleo composto SMaMe apresentou elevada quantidade de vitamina A (434,2 µg retinol/100 g), devido a influência dos óleos de mamão e melão, que também mostraram altas quantidades quando comparados com o óleo de soja (120,2 µg retinol/100 g).

Em relação aos compostos fenólicos totais, o óleo de soja apresentou menor quantidade, 81,7 mg EAG/kg, enquanto os óleos de mamão e melão mostraram ser ricos nestes compostos, 119,7 e 145,3 mg EAG/kg, respectivamente. Quando o óleo de mamão foi adicionado ao óleo de soja, houve um efeito antagônico entre os compostos fenólicos, visto que o óleo composto SMa apresentou apenas 73,7 mg EAG/kg. Porém, o óleo de melão contribuiu para elevar a quantidade de compostos fenólicos totais do óleo de soja, uma vez que o composto SMe apresentou 102,8 mg EAG/kg e o SMaMe, 90,4 mg EAG/kg.

Verificou-se a presença de apenas quatro fitosteróis nos óleos estudados (Tabela 5), com destaque nas quantidades de β-sitosterol, que foi o único fitosterol encontrado em todos os

óleos. O conteúdo de  $\beta$ -sitosterol variou de 310,5 a 797,1 mg/100 g, sobretudo no óleo de melão, seguido pelo de mamão e, conseqüentemente, pelo composto SMaMe. Porém, o óleo de soja se sobressaiu com elevadas quantidades de estigmasterol (22,8 mg/100 g) e campesterol (16,7 mg/100 g), podendo-se inferir que os óleos de mamão e melão colaboraram para elevar a quantidade de  $\beta$ -sitosterol do óleo de soja, porém não contribuíram no aumento de estigmasterol e campesterol.

Quanto ao estigmastanol, um fitosterol saturado, apareceu apenas no óleo de melão (60,4 mg/100 g), e conseqüentemente nos compostos SMe (14,4 mg/100 g) e SMaMe (15,8 mg/100 g). Observa-se, nos fitosteróis totais, que os óleos compostos SMe e SMaMe apresentaram elevadas quantidades quando comparados com o óleo de soja, devido a quantidade de fitosteróis totais presentes no óleo de melão (857,5 mg/100 g).

A maioria dos alimentos de origem vegetal contém baixos níveis de vitamina E. No entanto, devido à abundância de alimentos derivados de plantas que constituem a dieta alimentar, é possível a ingestão de uma significativa quantidade desta vitamina. A vitamina E é considerada um dos principais antioxidantes, uma vez que protege as membranas das células de oxidação e de lipoproteínas de baixa densidade contra a peroxidação lipídica. O  $\alpha$ -tocoferol é o isômero de maior atividade de vitamina E (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005).

A quantidade de  $\alpha$ -tocoferol foi maior no óleo de soja, conseqüentemente apresentou também maior teor de vitamina E. Porém, os óleos de melão e os compostos, SMa e SMe apresentaram teores significativos. Com excessão do óleo de mamão, o isômero majoritário presente nos óleos foi o  $\gamma$ -tocoferol. Esse isômero é um composto muito importante, pois tem propriedades anti-inflamatórias, anticancerígenas, alivia colite moderada, além disso, em combinação com a cessação do tabagismo melhora a função endotelial vascular, dentre outras propriedades (MAH et al., 2013).

O óleo de melão apresentou maior teor de  $\gamma$ -tocoferol, em contrapartida não exibiu  $\delta$ -tocoferol. O óleo de mamão mostrou menor teor de tocoferóis totais, seguidos pelos compostos SMaMe e SMa. Esse baixo teor de tocoferóis deve ser devido a elevada quantidade de ácidos graxos saturados e/ou monoinsaturados, que promove proteção oxidativa ao óleo, não necessitando de elevada quantidade de antioxidantes naturais, como os tocoferóis.

Tabela 5 - Carotenoides totais, vitamina A, fenólicos totais, perfil de fitosteróis, tocoferóis e vitamina E dos óleos.

Determinações	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Carotenoides totais ( $\mu\text{g/g}$ )	$14,4 \pm 1,1^d$	$33,5 \pm 0,6^b$	$31,3 \pm 2,1^b$	$13,9 \pm 0,4^d$	$19,8 \pm 0,6^c$	$52,1 \pm 0,3^a$
Vitamina A ( $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ )	$120,2 \pm 8,7^d$	$279,2 \pm 4,8^b$	$261,1 \pm 17,4^b$	$116,0 \pm 3,1^d$	$165,2 \pm 4,7^c$	$434,2 \pm 2,4^a$
Fenólicos totais ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	$81,7 \pm 1,8^e$	$119,7 \pm 3,3^b$	$145,3 \pm 1,4^a$	$73,7 \pm 5,3^e$	$102,8 \pm 2,7^c$	$90,4 \pm 2,0^d$
Fitosteróis ( $\text{mg}/100 \text{ g}$ )						
Campesterol	$16,7 \pm 0,1^a$	$15,3 \pm 0,1^b$	nd	$13,7 \pm 0,1^c$	$13,3 \pm 0,2^d$	$13,6 \pm 0,1^{cd}$
Estigmasterol	$22,8 \pm 0,1^a$	$9,4 \pm 0,1^d$	nd	$15,2 \pm 0,1^b$	$12,9 \pm 0,2^c$	$13,0 \pm 0,0^c$
Estigmastanol	nd	nd	$60,4 \pm 0,1^a$	nd	$14,4 \pm 0,1^c$	$15,8 \pm 0,1^b$
$\beta$ -sitosterol	$334,7 \pm 0,1^e$	$634,4 \pm 0,1^b$	$797,1 \pm 0,1^a$	$310,5 \pm 0,1^f$	$350,8 \pm 0,0^d$	$423,8 \pm 0,1^c$
Totais	$374,3 \pm 0,1^e$	$659,0 \pm 0,1^b$	$857,5 \pm 0,1^a$	$339,4 \pm 0,1^f$	$391,4 \pm 0,1^d$	$466,2 \pm 0,3^c$
Tocoferóis ( $\text{mg}/\text{kg}$ )						
$\alpha$ -tocoferol	$57,6 \pm 0,1^a$	$52,1 \pm 0,7^c$	$39,8 \pm 0,2^e$	$53,6 \pm 0,6^b$	$51,1 \pm 0,5^c$	$43,3 \pm 0,3^d$
$\gamma$ -tocoferol	$383,5 \pm 0,4^b$	$29,8 \pm 0,4^f$	$467,7 \pm 0,4^a$	$304,7 \pm 0,4^d$	$363,1 \pm 0,8^c$	$278,7 \pm 0,3^e$
$\delta$ -tocoferol	$109,9 \pm 0,3^a$	$10,6 \pm 0,6^e$	nd	$90,9 \pm 0,4^b$	$83,7 \pm 0,2^c$	$61,3 \pm 0,7^d$
Totais	$551,0 \pm 0,5^a$	$92,6 \pm 1,7^f$	$507,5 \pm 0,5^b$	$449,2 \pm 0,7^d$	$497,9 \pm 0,8^c$	$383,3 \pm 1,3^e$
Vitamina E ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	$97,0 \pm 0,1^a$	$55,2 \pm 0,7^f$	$86,5 \pm 0,2^c$	$85,0 \pm 0,7^d$	$88,2 \pm 0,5^b$	$71,8 \pm 0,4^e$

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

nd: não detectado (limites de detecção  $\alpha$ -tocol  $\leq 3,15 \text{ mg}/\text{kg}$ ,  $\gamma$ -tocol  $\leq 8,65 \text{ mg}/\text{kg}$ ,  $\delta$ -tocol  $\leq 2,30 \text{ mg}/\text{kg}$ ).

Médias  $\pm$  desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

## Capacidade antioxidante

A determinação da capacidade antioxidante de um óleo pode depender da metodologia aplicada e do radical livre gerador ou oxidante utilizado nesta medida, por isso é importante combinar ao menos dois ou, se possível, todos os ensaios para a obtenção de informações mais completas quanto à capacidade antioxidante (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Os óleos pesquisados demonstraram atividade sequestradora do radical DPPH<sup>•</sup> superior a 50%, atingindo valor máximo de 94,6% para o óleo de soja (Tabela 6). A concentração eficiente de antioxidante necessária para decrescer a concentração de DPPH<sup>•</sup> em 50% (CE<sub>50</sub>) variou de 43,4 a 51,3 mg/mL DPPH<sup>•</sup>, com destaque para o óleo de mamão, por apresentar menor CE<sub>50</sub>, conseqüentemente, elevada capacidade sequestrante.

Tabela 6 - Capacidade antioxidante dos óleos.

Determinações	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
DPPH <sup>•</sup> (%)	94,6 ± 1,2 <sup>a</sup>	67,3 ± 0,4 <sup>d</sup>	61,3 ± 0,2 <sup>e</sup>	79,0 ± 0,6 <sup>c</sup>	85,5 ± 0,4 <sup>b</sup>	79,2 ± 0,4 <sup>c</sup>
CE <sub>50</sub> (mg/mL)	47,5	43,4	48,4	45,6	46,4	51,3
ABTS <sup>•+</sup> (µM Trolox/100 g)	13,2 ± 0,3 <sup>d</sup>	31,3 ± 0,5 <sup>a</sup>	8,4 ± 0,5 <sup>e</sup>	9,9 ± 0,6 <sup>e</sup>	28,5 ± 1,3 <sup>b</sup>	19,6 ± 1,7 <sup>c</sup>
FRAP (µM Trolox/100 g)	76,1 ± 3,5 <sup>e</sup>	118,2 ± 3,9 <sup>d</sup>	186,0 ± 4,9 <sup>a</sup>	110,1 ± 0,3 <sup>d</sup>	137,2 ± 3,3 <sup>c</sup>	148,8 ± 1,6 <sup>b</sup>
β-caroteno/ácido linoleico (%)	70,5 ± 1,0 <sup>a</sup>	41,8 ± 0,2 <sup>c</sup>	61,5 ± 0,9 <sup>b</sup>	43,6 ± 1,4 <sup>c</sup>	46,7 ± 4,1 <sup>c</sup>	46,3 ± 3,4 <sup>c</sup>

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

CE<sub>50</sub>: concentração eficiente de antioxidante necessária para decrescer a concentração de DPPH<sup>•</sup> em 50%.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Em relação à atividade antioxidante dos óleos em eliminar o radical cromóforo ABTS<sup>•+</sup>, destacou-se o óleo de mamão (31,3 µM Trolox/100 g). Também, foi possível verificar que os óleos de mamão e melão contribuíram para aumentar a atividade antioxidante do óleo de soja, visto que o óleo composto SMaMe apresentou 19,6 µM Trolox/100 g. Embora, os ensaios DPPH<sup>•</sup> e ABTS<sup>•+</sup> apresentam os mesmos mecanismos de reação, ou seja, agem por meio dos mecanismos de transferência de átomo de hidrogênio e de transferência de um elétron, os valores encontrados neste trabalho se diferem, pois o DPPH<sup>•</sup> não mede a capacidade antioxidante lipofílica e hidrofílica, enquanto o ABTS<sup>•+</sup> faz as duas medidas (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Quanto à capacidade antioxidante dos óleos em reduzir o complexo  $Fe^{+3}$ -TPTZ a  $Fe^{+2}$ -TPTZ detectada pelo FRAP, destacaram-se o óleo de melão (186  $\mu$ M Trolox/100 g) e o composto SMaMe (148,8  $\mu$ M Trolox/100 g). Além disso, conclui-se que os óleos de mamão e melão contribuíram para aumentar em 95% a atividade antioxidante do óleo de soja (76,1  $\mu$ M Trolox/100 g). Essa metodologia determina a capacidade antioxidante na fração polar de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos, assim, pode-se inferir que os óleos estudados devem ter elevada quantidade e/ou diferentes tipos de compostos fenólicos, visto que devido à diversidade de estruturas dos compostos fenólicos, cada um pode contribuir de maneira peculiar na atividade antioxidante (JARDINI et al., 2010).

Na análise de  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico prevaleceu o óleo de soja. Em contrapartida, quando analisado apenas os óleos compostos, verificou-se que além de apresentarem menor atividade antioxidante do que o óleo de soja, não mostraram diferenças significativas entre si, podendo-se inferir que os óleos de mamão e melão não contribuíram diferentemente entre os óleos SMa, SMe e SMaMe. Essa metodologia é diferente das anteriores, pois a matriz da reação é uma emulsão, e em emulsões a maior eficiência protetora é realizada por antioxidantes lipofílicos (KIOKIAS; VARZAKAS; OREOPOULOU, 2008). Pode-se deduzir que esses óleos possuem elevadas quantidades de antioxidantes lipofílicos, como carotenoides e tocoferóis.

## CONCLUSÕES

As propriedades físico-químicas dos óleos, principalmente os baixos valores de índices de acidez e peróxidos mostraram que os óleos compostos possuem boa qualidade. Os óleos de mamão, melão e os compostos mostraram-se ricos em carotenoides totais, vitamina A, compostos fenólicos e fitosteróis. Na análise de atividade antioxidante, não houve destaque de um único óleo, visto que as metodologias possuem mecanismos de reações diferentes.

Pode-se verificar grande potencial para o uso das sementes de mamão e melão como ingredientes e matéria-prima para a extração de óleos, valorizando os resíduos agroindustriais e principalmente elevando a estabilidade oxidativa do óleo de soja.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as empresas, pelo fornecimento de matérias-primas; ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), pela realização da extração dos óleos; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society: including additions and revisions. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, New York, v. 40, p. 557-562, 1995.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011

CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex Stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; HAM, M.; BOERMA, M.; ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol's, content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

GILL, N. S.; BAJWA, J.; DHIMAN, K.; SHARMA, P.; SOOD, S.; SHARMA, P. D.; SINGH, B.; BALI, M. Evaluation of therapeutic potential of traditionally consumed *Cucumis melo* seeds. **Asian Journal of Plant Sciences**, Faisalabad, v. 10, n. 1, p. 86-91, 2011.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology**: composition, properties and uses. 2 ed. Oxford:Wiley-Blackwell, 2011, 376 p.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 1, p. 475-476, 1973.

IOM. **Dietary Reference Intakes**: for vitamin a, vitamin k, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc. Washington: National Academy Press, 2001, 797 p.

JARDINI, F. A.; LIMA, A.; MENDONÇA, R. M. Z.; PINTO, R. J.; MANCINI, D. A. P.; MANCINI-FILHO, J. Phenolic compounds from pulp and seeds of pomegranate (*Punica granatum*, L.): antioxidant activity and protection of MDCK cells. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 4, p. 509-517, 2010.

JIANG, Q.; JIANG, Z.; HALL, Y. J.; JANG, Y.; SNYDER, P. W.; BAIN, C.; HUANG, J.; JANNASCH, A.; COOPER, B.; WANG, Y.; MORELAND, M. Gamma-tocopherol attenuates moderate but not severe colitis and suppresses moderate colitis-promoted colon tumorigenesis in mice. **Free Radical Biology and Medicine**, Los Angeles, v. 65, n. 1, p. 1069-1077, 2013.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KIOKIAS, S.; VARZAKAS, T.; OREOPOULOU, V. *In vitro* activity of vitamins, flavonoids and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil-based systems. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 48, n. 1, p. 78-93, 2008.

LOPEZ-HUERTAS, E. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. **Pharmacological Research**, Milano, v. 61, n.1, p. 200-207, 2010.

MAH, E.; PEI, R.; GUO, Y.; BALLARD, K. D.; BARKER, T.; ROGERS, V. E.; PARKER, B. A.; TAYLOR, A. W.; TRABER, M. G.; VOLEK, J. S.; BRUNO, R. S.  $\gamma$ -Tocopherol-rich supplementation additively improves vascular endothelial function during smoking cessation. **Free Radical Biology and Medicine**, Califórnia, v. 65, p. 1291-1299, 2013.

MALACRIDA, C.R.; KIMURA, M.; JORGE, N. Characterization of a high oleic oil extracted from papaya (*Carica papaya* L.) seeds. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 4, p. 929-934, 2011.

MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 45, n. 9, p. 594-598, 1968.

MARTINS, M. L. S. M. **Obtenção e caracterização de óleo de sementes de alguns cultivares de melão (*Cucumis melo* L.) produzidos na região Nordeste**. 1999. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1999.

McLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

MILLER, H. E. A simplified method for the evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 48, n. 2, p. 91, 1971.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 680 p.

PARRY, J.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 6, p. 566-573, 2005.

PINAZO-DURAN M. D.; BOSCA-GOMAR L. Anti-inflammatory properties of polyunsaturated fatty acid omega 3 Indications in ophthalmology. **Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología**, Barcelona, v. 87, n. 8, p. 203-220, 2012.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for de determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A. S.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. Instituto Mauá de Tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2007. 196 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2004. 71 p.

SALAS, J. J.; SÁNCHEZ, J.; RAMLI, U. S.; MANAF, A. M.; WILLIAMS, M.; HARWOOD, J. L. Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 151-180, 2000.

SANTANA, L. F.; INADA, A. C.; SANTO, B. L. S. E.; FILIÚ, W. F. O.; POTT, A.; ALVES, F. M.; GUIMARÃES, R. C. A.; FREITAS, K. C.; HIANE, P. A. Nutraceutical potential of *Carica papaya* in metabolic syndrome, **Nutrients** v. 11, n. 7, p. 1-19, 2019.

SCHMIDT, S.; POKORNÝ, J. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids - a review. **Czech Journal of Food Science**, Praha, v. 23, n. 3, p. 93-102, 2005.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. **Food Research International**, Campinas, v. 66, n. 1, p. 493-500, 2014.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, p. 144-158, 1965.

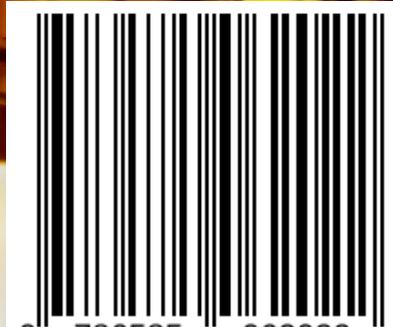
SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; TROKOWSKI, K.; KARLOVITS, G.; SZŁYK, E. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 3, p. 1187-1192, 2011.

YANG, Z. H.; TAKEO, J.; KATAYAMA, M. Oral administration of omega-7 palmitoleic acid induces satiety and the release of appetite-related hormones in male rats. **Appetite**, Durham, v. 65, p. 1-7, 2013.

ZHANG, T.; CHEN, W. The *Candida albicans* inhibitory activity of the extract from papaya (*Carica papaya* L.) seed relates to mitochondria dysfunction. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 9, p. 1-11, 2017.



**AGRON FOOD**  
ACADEMY



9 786585 062022