

**INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS – IBILCE
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP**

TAINARA COSTA SINGH

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E
ESTABILIDADE DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM ÓLEOS DE
POLPA E AMÊNDOA DE FRUTOS AMAZÔNICOS**

**São José do Rio Preto-SP
2015**

TAINARA COSTA SINGH

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E
ESTABILIDADE DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM ÓLEOS DE
POLPA E AMÊNDOA DE FRUTOS AMAZÔNICOS**

Tese apresentada ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos (Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos).

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Neuza Jorge
UNESP - São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Odair Zenebon
IAL - Instituto Adolfo Lutz

Profa. Dra. Patrícia Vieira Del Ré
UFMS - Universidade Federal do Mato
Grosso do Sul

Profa. Dra. Ana Carolina da Silva
UFTM - Universidade Federal do Triângulo
Mineiro

Profa. Dra. Ana Carolina Conti e Silva
UNESP - São José do Rio Preto

São José do Rio Preto, 12 de Junho de 2015.

Costa-Singh, Tainara.

Avaliação dos parâmetros físico-químicos e estabilidade de compostos bioativos em óleos de polpa e amêndoa de frutos amazônicos / Tainara Costa-Singh. - São José do Rio Preto, 2015.

158 f. : il., tabs.

Orientador: Neuza Jorge

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Compostos bioativos. 3. Óleos vegetais. 4. Frutos - Amazônia. 5. Caracterização química. 6. Antioxidantes. I. Jorge, Neuza. II. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664

Ao meu esposo Rogério e filha Melize, meus amores

OFEREÇO

*Aos meus pais, Wagner e Liderci, por serem meus
exemplos de amor, luta e dedicação*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por me guiar e conceder-me persistência, sabedoria e oportunidade de crescimento moral, espiritual e intelectual;

À minha orientadora, Profa. Dra. Neuza Jorge, pela oportunidade de realização deste trabalho, meu agradecimento pela sua contribuição na minha formação científica;

Aos colegas da Pós-Graduação e às companheiras das jornadas no laboratório, Carolina, Débora, Ana Carolina, Aline, Danusa, Irene e Liara, pelos momentos de amizade, carinho, tristezas e alegrias;

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, com quem convivi durante o doutorado, pela constante demonstração de amizade;

Ao Técnico do Laboratório de Óleos e Gorduras, Luiz, pelo apoio, carinho e dedicação;

Ao CNPq, pela concessão do auxílio à pesquisa (processo Universal nº. 475161/2011-4) e à CAPES, pela bolsa de estudo;

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, pela ajuda na aquisição e coletas dos frutos bacabá e patauá;

Ao Prof. Dr. Emanuel Gomes de Moura da Universidade Estadual do Maranhão, pelo auxílio na realização das análises de minerais no Laboratório de Química do Solo e Nutrição de Plantas;

Ao Rogério, meu marido, pela presença ativa com muito amor, incentivo, atenção e carinho e pela compreensão nos meus longos períodos de ausência;

À minha filha Melize, a quem espero com tanto amor e carinho;

Ao meu pai Wagner a quem tanto amo e me orgulho muito, e à minha mãe Liderci, que sempre me deu muito amor, carinho, estímulo e dedicação e, especialmente, por estarem ao meu lado em todos os momentos;

Ao meu irmão Nicolas, pela infinita cumplicidade e apoio incondicional;

Aos meus afilhados, Pedro Henrique e Miguel, e aos meus sobrinhos Aline,

Igor e Rafael pelo amor, carinho e momentos de alegria;

À toda minha família, por acreditar em mim sempre, e;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e para que eu me tornasse uma pessoa melhor tanto profissional como ser humano. A todos vocês, minha eterna gratidão.

SUMÁRIO

RESUMO	08
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	16
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. <i>Objetivo geral</i>	20
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	20
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1. <i>Óleos vegetais especiais</i>	21
3.2. <i>Palmáceas amazônicas</i>	22
3.2.1. Bacabá (<i>Oenocarpus bacaba</i>)	24
3.2.2. Inajá (<i>Maximiliana maripa</i>)	25
3.2.3. Patauá (<i>Oenocarpus bataua</i>)	27
3.2.4. Pupunha (<i>Bactris gasipaes</i>)	29
3.2.5. Tucumã (<i>Astrocaryum aculeatum</i>)	30
3.3. <i>Atividade antioxidante</i>	32
3.4. <i>Compostos bioativos</i>	36
3.4.1. Fitosteróis	38
3.4.2. Tocoferóis	40
3.4.3. Compostos fenólicos	42
3.4.4. Carotenoides	45
3.4.5. Ácidos graxos essenciais	48
3.5. <i>Estabilidade de compostos bioativos</i>	51
3.5.1. Termoxidação	55
3.5.2. Teste acelerado em estufa	56
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	58
4.1. <i>Material</i>	58
4.1.1. Obtenção dos frutos amazônicos	58
4.1.2. Preparo das amostras	58

4.1.3. Extração dos óleos	60
4.2. <i>Ensaio experimentalis</i>	60
4.2.1. Ensaio I - Termoxidação	61
4.2.2. Ensaio II - Estocagem em estufa	61
4.3. <i>Métodos</i>	61
4.3.1. Composição centesimal	61
4.3.2. Minerais	63
4.3.3. Propriedades físico-químicas dos óleos	63
4.3.4. Capacidade antioxidante dos óleos	67
4.3.5. Constituintes bioativos dos óleos	69
4.4. <i>Análise estatística</i>	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1. <i>Composição centesimal</i>	73
5.2. <i>Minerais</i>	77
5.3. <i>Propriedades físico-químicas dos óleos</i>	79
5.4. <i>Capacidade antioxidante dos óleos</i>	95
5.5. <i>Constituintes bioativos dos óleos</i>	103
5.6. <i>Ensaio I - Termoxidação</i>	114
5.7. <i>Ensaio II - Estocagem em estufa</i>	120
6. CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
APÊNDICES	148

RESUMO

A demanda de óleos vegetais com constituintes bioativos vem aumentando nos últimos anos devido à presença de componentes especiais, os quais caracterizam esses óleos como alimentos funcionais. Por ser um campo de estudo relativamente recente, há necessidade de um maior número de pesquisas sobre os óleos vegetais que contêm substâncias biologicamente ativas assim como sobre a estabilidade destes compostos sob aquecimento. O presente estudo teve como objetivos identificar os compostos bioativos e determinar a atividade antioxidante de óleos extraídos de polpas e amêndoas de palmeiras amazônicas, além de avaliar a estabilidade destes compostos bioativos sob aquecimento. Foram caracterizadas as polpas e amêndoas das palmeiras amazônicas bacabá, inajá, patauá, pupunha, tucumã quanto à composição centesimal e teor de minerais. Os óleos destes frutos, extraídos via Soxhlet, foram analisados físico-quimicamente, bem como foram determinadas suas respectivas atividades antioxidantes e composição em bioativos, com o intuito de avaliar a possível aplicação desses óleos especiais como alimentos com alegação funcional. Os óleos das polpas de pupunha e tucumã, mais relevantes quanto ao teor de lipídios, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa, foram selecionados e submetidos às análises da estabilidade de seus compostos bioativos quando submetidos ao processo de termoxidação e oxidação acelerada em estufa. Os resultados foram submetidos às análises de variância e testes de Tukey para as médias a 5% empregando o programa ASSISTAT 7.6. Todas as polpas dos frutos apresentaram maiores porcentagens de lipídios, 22-45% quando comparados com as amêndoas. Para os índices de estabilidade oxidativa, os valores variaram entre 0,18 e 112,89 h, sendo que os óleos extraídos da polpa de pupunha e da amêndoa de tucumã apresentaram período de indução significativamente superior aos demais óleos analisados. Os óleos mostraram atividade antioxidante para inibir os radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico, além de sequestrar radicais livres, pela interação com o radical DPPH[•], e ainda, capacidade de redução do complexo férrico/ferroso pelo sistema FRAP, e do radical ABTS^{•+}/ABTS. Os óleos das polpas apresentaram-se mais insaturados e com maior teor de fitosteróis e carotenoides totais enquanto os óleos das amêndoas mostraram-se menos alterados por processos oxidativos. Analisando a caracterização química centesimal e nutricional, bem como a composição dos óleos obtidos dos frutos amazônicos, pode-

se verificar importantes fontes de bioativos a serem empregados como potenciais aditivos alimentares com alegações de propriedades funcionais. Ademais, os óleos das polpas de pupunha e tucumã quando submetidos ao aquecimento apresentaram boa retenção dos compostos bioativos fitosteróis e compostos fenólicos. No entanto, tocoferóis e carotenoides não foram detectados no ensaio termoxidação. No ensaio estocagem, tocoferóis não foram detectados nas amostras de tucumã enquanto carotenoides foram ausentes nas amostras de pupunha. Em ambos os ensaios não houve oscilação importante no perfil de ácidos graxos ao longo do aquecimento.

Palavras-chave: compostos bioativos, caracterização química, capacidade antioxidante, óleos vegetais, frutos amazônicos.

ABSTRACT

The demand for vegetable oils with bioactive constituents has increased in recent years due to the presence of special components, which characterize these oils as functional foods. Since it is a relatively new field of study, a larger number of researches on vegetable oils which contain biologically active substances is necessary, as well as on the stability of these compounds under heating. This study aimed to identify the bioactive compounds and determine the antioxidant activity of oils extracted from pulp and almond of fruits from Amazonian palm trees, and to evaluate the stability of these bioactive compounds under heating. Pulp and almonds of fruits from bacaba, inajá, patauá, peach palm, and tucumã Amazonian palm trees were characterized regarding chemical composition and mineral contents. The oils of these fruits, extracted via Soxhlet, were analyzed physicochemically and their respective antioxidant activity and bioactive composition were determined, in order to assess the possible application of these special oils as functional foods. The oils of peach palm and tucumã pulps more relevant as the lipid content, unsaponifiable matter and oxidative stability were selected and submitted to analysis of stability of their bioactive compounds when subjected to the process of thermoxidation and accelerated oxidation in an oven. The results were submitted to analysis of variance and Tukey test for the averages, at 5%, employing 7.6 ASSISTAT program. All fruit pulps showed higher percentages of lipids, 22-45%, when compared with the almonds. As to the contents of oxidative stability, the values ranged from 0.18 to 112.89 h, and the oils extracted from peach palm pulp and tucumã almond had significantly higher induction period compared to the other oils analyzed. The oils showed antioxidant activity to inhibit free radicals generated during linoleic acid peroxidation, in addition to scavenging free radicals, by interacting with the DPPH[•] radical, and also reducing the complex ability of ferric/ferrous by the FRAP system, and the ABTS^{•+}/ ABTS radical. The pulp oils showed to be more and more unsaturated and presented higher content of phytosterol and total carotenoids, while the oils of almonds were less altered by the oxidative processes. Analyzing proximate and nutritional chemical characterization, as well as the composition of oils obtained from Amazonian fruits, important sources of bioactive potential to be used as food additives, with allegations of functional properties, can be seen. In addition, the oils of peach palm and tucumã pulps, when subjected to heat showed good

retention of bioactive compounds, phytosterols, and phenolic compounds. However, tocopherols and carotenoids were not detected in the thermoxidation test. In the test storage, tocopherols were not detected in samples of tucumã as carotenoids were absent in peach palm samples. In both trials, there was no significant oscillation in the fatty acid profile during heating.

Keywords: bioactive compounds, chemical characterization, antioxidant capacity, vegetable oils, Amazonian fruits.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Aspectos gerais do bacabá (<i>Oenocarpus bacaba</i>)	25
Figura 2.	Aspectos gerais do inajá (<i>Maximiliana maripa</i>)	27
Figura 3.	Aspectos gerais do patauá (<i>Oenocarpus bataua</i>)	28
Figura 4.	Aspectos gerais da pupunha (<i>Bactris gasipaes</i>)	30
Figura 5.	Aspectos gerais do tucumã (<i>Astrocaryum aculeatum</i>)	31
Figura 6.	Mecanismo de ação dos antioxidantes primários	33
Figura 7.	Estruturas químicas do colesterol e principais fitosteróis	39
Figura 8.	Estrutura química do tocoferol	41
Figura 9.	Estruturas químicas dos principais fenólicos derivados do ácido benzoico (a) e ácido cinâmico (b)	43
Figura 10.	Estrutura química de β -caroteno (a) e zeaxantina (b)	46
Figura 11.	Transformação de β -caroteno em vitamina A	47
Figura 12.	Ação de um carotenoide frente a um radical livre	47
Figura 13.	Ação de um carotenoide na presença de oxigênio singlete	47
Figura 14.	Estruturas químicas dos ácidos graxos cis-linoleico (n-6) e α -linolênico (n-3)	48
Figura 15.	Metabolismo dos ácidos graxos essenciais	50
Figura 16.	Mecanismo de reação da oxidação lipídica	54
Figura 17.	Frutos amazônicos. a: Bacabá; a.1: Fruto; a.2: Mesocarpo; a.3: Amêndoa. b: Inajá; b.1: Fruto; b.2: Mesocarpo; b.3: Amêndoa. c: Patauá; c.1: Fruto; c.2: Mesocarpo; c.3: Amêndoa. d: Pupunha; d.1: Fruto; d.2: Mesocarpo; d.3: Amêndoa. e: Tucumã; e.1: Fruto; e.2: Mesocarpo; e.3: Amêndoa	59
Figura 18.	Cromatogramas da composição de ácidos graxos dos óleos extraídos das polpas de patauá (a) e tucumã (b). [Condições cromatográficas: Coluna CP-Sil 88 (60 m, 0,25 mm x 0,20 μ m); Temperaturas: injetor (230°C); coluna: (90°C por 2 min, 4°C/min até 195°C, 240°C por 20,5 min); detector de ionização de chama (250°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 30 mL/min)]	88
Figura 19.	Cromatogramas da composição de ácidos graxos do óleo extraído das amêndoas de bacabá (a) e inajá (b). [Condições cromatográficas: Coluna CP-Sil 88 (60 m, 0,25 mm x 0,20 μ m); Temperaturas: injetor (230°C); coluna: (90°C por 2 min, 4°C/min até 195°C, 240°C por 20,5 min); detector de ionização de chama (250°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 30 mL/min)]	94
Figura 20.	Curvas cinéticas de degradação da capacidade antioxidante dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos no	

	sistema β -caroteno/ácido linoleico	99
Figura 21.	Cromatogramas da composição de fitosteróis dos óleos extraídos da polpa (a) e amêndoa (b) de pupunha. [Condições cromatográficas: Coluna RTX 5 (30 m, 0,25 mm x 0,25 μ m); Temperaturas: injetor (280°C); coluna: (300°C em isoterma por 12 min); detector de ionização de chama (320°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 40 mL/min)]	105
Figura 22.	Cromatogramas da composição de tocoferóis dos óleos extraídos da amêndoa de patauá. [Condições cromatográficas: Coluna Microsorb 100 Si (0,5 μ m, 250 mm x 4,6 mm); eluição isocrática de fase móvel n-hexano:isopropanol (95,5:0,5%) com fluxo de 1,2 mL/min; detector de fluorescência ($\lambda_{\text{excitação}}$ 290 nm e $\lambda_{\text{emissão}}$ 330 nm)]	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Compostos bioativos, efeitos fisiológicos e fontes	38
Tabela 2.	Concentrações (mg/g) dos ácidos linoleico, α -linolênico e razão n-6/n-3 em óleos vegetais	51
Tabela 3.	Composição centesimal das polpas e amêndoas de frutos amazônicos	74
Tabela 4.	Conteúdo de minerais em polpas e amêndoas de frutos amazônicos	78
Tabela 5.	Caracterização físico-química dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos	81
Tabela 6.	Perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos de polpas de frutos amazônicos	87
Tabela 7.	Perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos de amêndoas de frutos amazônicos	91
Tabela 8.	Composição em ácidos graxos dos óleos das polpas e amêndoas de frutos amazônicos	93
Tabela 9.	Composição teórica em triacilgliceróis dos óleos extraídos de polpas de frutos amazônicos	96
Tabela 10.	Composição teórica em triacilgliceróis dos óleos extraídos de amêndoas de frutos amazônicos	97
Tabela 11.	Capacidade antioxidante dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos	98
Tabela 12.	Coeficientes de correlação de Pearson entre os sistemas de capacidade antioxidante (β -caroteno/ácido linoleico, DPPH [•] , FRAP e ABTS ^{•+}) e índice de estabilidade oxidativa (IEO), para polpas e amêndoas de frutos amazônicos	102
Tabela 13.	Composição em fitosteróis dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos	104
Tabela 14.	Composição em tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos	107
Tabela 15.	Coeficientes de correlação de Pearson entre os ácidos graxos	

	(saturados (AGS), monoinsaturados (AGM) e poli-insaturados (AGP)) e os constituintes bioativos (β -sitosterol, fitosteróis totais, α -tocoferol, tocoferóis totais, carotenoides totais)	113
Tabela 16.	Compostos polares, dienos conjugados e estabilidade oxidativa para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C	115
Tabela 17.	Composição em fitosteróis para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C	117
Tabela 18.	Composição em compostos fenólicos totais para a interação tratamentos x tempos de aquecimento tratamentos x tempos de aquecimento	118
Tabela 19.	Perfil de ácidos graxos para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C	119
Tabela 20.	Dienos conjugados e estabilidade oxidativa para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C	121
Tabela 21.	Composição em fitosteróis para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C	122
Tabela 22.	Composição em tocoferóis para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C.....	123
Tabela 23.	Composição em compostos fenólicos totais e carotenoides para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C	124
Tabela 24.	Perfil de ácidos graxos para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$^1\text{O}_2$	Oxigênio singlete
$^3\text{O}_2$	Oxigênio triplete
A $^\bullet$	Radical inerte
AAPH	<i>2,2-azino-bis-(3- methylpropianamide dihydrochloride)</i>
ABTS $^+$	<i>2,2- azino-bis-(3- ethylbenzo-thiazoline-6-sulfonic acid)</i>
AGM	Ácidos graxos monoinsaturados
AGP	Ácidos graxos poli-insaturados
AGS	Ácidos graxos saturados
AH	Antioxidante com um átomo de hidrogênio
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists Society</i>
BHA	Buti-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DHA	Ácido docosaheptaenoico
DPPH $^\bullet$	<i>2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl</i>
EC ₅₀	Eficiente de concentração
EDTA	Ácido etileno diamina tetra acético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Ácido eicosapentaenoico
FDA	<i>Food and drug administration</i>
FRAP	<i>Ferric-reducing antioxidant power</i>
GP	Galato de propila
HDLc	Lipoproteínas de colesterol de alta densidade
II	Índice de iodo
IR	Índice de refração
IS	Índice de saponificação
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDLc	Lipoproteínas de colesterol de baixa densidade
MI	Matéria insaponificável
nd	Não detectado
ORAC	<i>Oxygen radical absorbance capacity</i>
PF	Ponto de fusão
R $^\bullet$	Radicais livres
RAE	<i>Retinol activity equivalent</i>
RH	Ácido graxo insaturado
ROO $^\bullet$	Radicais livres

ROOH	Hidroperóxido
RTX	Restek
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TEAC	<i>Trolox equivalent antioxidant activity</i>
TPTZ	<i>2,4,6-Tris(2-pyridyl)-s-triazine</i>
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta/visível
v/v	Volume/volume

Nota: Na lista constam termos em inglês uma vez que a abreviatura usada habitualmente corresponde à designação por extenso em inglês.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil e a América Latina apresentam um grande potencial a ser explorado com relação aos alimentos funcionais e seus compostos bioativos. A biodiversidade existente no Brasil oferece perspectivas em longo prazo no desenvolvimento de alimentos funcionais, mas depende de questões econômicas, de informação do consumidor, da legislação e dos investimentos em pesquisa.

O conhecimento do conteúdo de alguns constituintes, como os minerais e as vitaminas, também tem se tornado uma importante preocupação dos profissionais da área de saúde e da ciência de alimentos, estendendo-se até ao consumidor, que cada vez mais se interessa em consumir alimentos que promovam a melhoria da qualidade de vida.

Devido destaque deve ser dado aos fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides por possuírem elevada atividade antioxidante, atuando como substâncias que retardam ou impedem a ação de radicais livres no organismo, assim como atuam no controle do teor de colesterol sanguíneo e na prevenção de doenças cardíacas.

A identificação destes compostos é de importância fundamental no sentido de caracterizar novas fontes alternativas de compostos bioativos com alegações de propriedades funcionais que possam incorporar características desejáveis quando utilizadas no preparo de novos produtos, ou mesmo quando consumidas *in natura*.

Os alimentos de origem vegetal constituem uma das principais fontes de compostos biologicamente ativos, o que tem dado suporte para muitos estudos na tentativa de encontrar espécies vegetais ricas em tais compostos. Dentre essas espécies, os frutos amazônicos merecem destaque, pois são utilizados e aproveitados pela população nativa, podendo ser consumidos *in natura* ou na fabricação de doces, geleias, licores, sucos, sorvetes, bolos, pães e biscoitos.

Desta forma, o estudo da biodiversidade da vegetação amazônica tem despertado interesse dos pesquisadores, visando o manejo adequado e o melhor aproveitamento das espécies frutíferas na alimentação humana. Além disso, existe o interesse dos pesquisadores na identificação de novas fontes de matéria-prima de baixo custo, com disponibilidade de óleo e proteína e com elevado potencial industrial.

Estudos já têm reportado que determinados frutos amazônicos contêm relevantes quantidades de óleo, entretanto, maiores investigações sobre a composição química e propriedades bioativas são necessárias para avaliar o seu potencial como fontes de matéria-prima de boa qualidade para a indústria.

O aumento no interesse pelos óleos vegetais e seus derivados também está relacionado à gradual tendência de substituição na dieta humana das gorduras de origem animal, inclusive em países tradicionais no consumo de gorduras animais. O uso de óleos vegetais para fins não alimentícios como, por exemplo, pelas indústrias química, farmacêutica e cosmética, também tem contribuído para o aumento no consumo destes óleos.

A fim de explorar e utilizar estes recursos naturais presentes no país, em especial os frutos amazônicos, fez-se necessário realizar um estudo da composição de óleos, provenientes de polpas e amêndoas, com a finalidade de identificar compostos bioativos potenciais para o desenvolvimento de alimentos com alegação funcional, além de avaliar a estabilidade destes compostos bioativos sob aquecimento.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo geral*

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar os compostos bioativos e a atividade antioxidante de óleos extraídos de polpa e amêndoa de frutos de palmeiras amazônicas, bem como determinar a estabilidade destes compostos bioativos sob aquecimento.

2.2. *Objetivos específicos*

- Caracterizar a polpa e a amêndoa de frutos de palmeiras amazônicas (bacabá, inajá, patauá, pupunha e tucumã) quanto à composição centesimal.
- Extrair os óleos da polpa e amêndoa dos frutos, separadamente e realizar a caracterização físico-química (teor de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos conjugados, índices de iodo, refração e saponificação, matéria insaponificável, estabilidade oxidativa, ácidos graxos e triacilgliceróis).
- Avaliar a atividade antioxidante pelos métodos sistema β -caroteno/ácido linoleico, DPPH*, FRAP e ABTS dos óleos extraídos dos frutos.
- Determinar a composição em fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos totais e carotenoides nos óleos extraídos de frutos de palmeiras amazônicas.
- Analisar a estabilidade de compostos bioativos de dois óleos, mais relevantes quanto aos teores de lipídios, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa, quando submetidos à termoxidação (180°C) e em estufa (60°C).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Óleos vegetais especiais

Óleos vegetais são muito consumidos em todo o mundo por serem fontes de energia e de ácidos graxos essenciais e agirem como veículo para vitaminas lipossolúveis. Além disso, são responsáveis pela palatabilidade, sabor e textura de alimentos, substituem a gordura de origem animal e podem ser obtidos por meio de várias espécies vegetais (IQBAL; BHANGER, 2007).

Além de consumidos diretamente na alimentação, os óleos vegetais constituem importante matéria-prima para a indústria química, farmacêutica e alimentícia. Até recentemente, as oscilações nas produções das principais oleaginosas, a demanda por proteína vegetal e mesmo a procura por alimentos na forma de óleo, derivada do crescimento econômico e populacional, constituíram os principais fatores para justificar as alterações no quadro da oferta e demanda e, conseqüentemente, nos níveis de preços dos óleos vegetais. O comportamento desse mercado também é determinado pelo biodiesel, em função do aumento na procura por óleos vegetais para esse biocombustível (AMARAL, 2009; BARBOSA; NOGUEIRA JUNIOR; FREITAS, 2008).

Embora o óleo mais consumido no Brasil seja o de soja, a demanda de óleos vegetais com composição especial, monoinsaturados e poli-insaturados, vem aumentando nos últimos anos. Os óleos de girassol, oliva, palma, milho, peixes marinhos e linhaça têm tido seu valor comercial bastante aumentado, devido à presença de compostos bioativos, os quais caracterizam esses óleos como alimentos funcionais. Dentre os compostos presentes nos óleos vegetais podem-se destacar os ácidos graxos essenciais e teores significantes de fitosteróis, tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos (ETTINGER, 2013).

Devido a essa alegação funcional, a introdução de óleos vegetais na dieta, de forma moderada e frequente, traz benefícios ao organismo, auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares, na manutenção de níveis saudáveis do colesterol, melhorando a função cerebral, combatendo os radicais livres e outras disfunções. Além disso, os óleos vegetais constituem importantes fontes de ácidos graxos essenciais (CAHOON; SCHMID, 2008), dos quais o organismo necessita para suas funções básicas e não podem ser produzidos a partir de outras

substâncias do organismo ou outros ácidos graxos, sendo supridos somente pela dieta (ARRANZ et al., 2008; LAVIE, 2009).

No Brasil, existe uma vasta quantidade de frutos e sementes que contêm óleo. No entanto, somente as que apresentam de 25 a 30% ou mais de óleo representam virtual interesse para a extração comercial, com exceção da soja que é rica em proteínas, sendo seu farelo particularmente importante. Mesmo considerando esse limite como base de seleção dos frutos e sementes, existem no Brasil centenas deles que poderiam ser de grande utilidade para o setor industrial. Além disso, se os teores de lipídios são considerados insuficientes para exploração econômica, a composição química do óleo pode indicar seu aproveitamento para uso medicinal e consumo específico (FADAVI; BARZEGAR; AZIZI, 2006).

3.2. *Palmáceas amazônicas*

A variabilidade genética encontrada nas espécies frutíferas nativas é importante instrumento para enfrentar o aumento cada vez maior da demanda por alimentos. O Brasil, graças a sua localização geográfica e dimensão territorial, possui uma das maiores reservas de espécies nativas do mundo, com importantes centros de diversidade genética. A região amazônica é reconhecida como a principal reserva genética de plantas nativas do país, onde são encontradas mais de 500 espécies de frutos com potencial uso pelo homem (NOGUEIRA; CERQUEIRA; SOARES, 2010; SOUZA et al., 2008).

A maioria das palmeiras usadas como alimentos pelos primeiros povos possui quantidades importantes de amido, proteínas, vitaminas e óleo, em diferentes proporções. Algumas palmeiras oferecem quantias importantes de óleo na polpa do fruto (mesocarpo), outras na amêndoa, e outras em ambas frações. Tratando-se do óleo do mesocarpo, este tende a ser rico em ácido oleico (monoinsaturado) e/ou palmítico (CLEMENT; LLERAS; VAN-LEEUEWEN, 2005). Esses vegetais destacam-se do ponto de vista natural, econômico e ecológico. Fazem parte da alimentação do homem na forma de fruto, palmito e produtos elaborados, como doces, bebidas e óleos (ARBOLEDA et al., 2007; PEREIRA, 1996).

Essas espécies tiveram grande importância na subsistência dos povos indígenas, algumas são importantes na subsistência de povos tradicionais até hoje, e outras são economicamente importantes no mercado mundial. O potencial das palmeiras está sendo novamente colocado em foco especialmente por conta da

aplicação para a produção de biodiesel (CLEMENT; LLERAS; VAN-LEEUVEN, 2005).

Além disso, as palmeiras têm-se mostrado como promissoras fontes de compostos bioativos. Muitos estudos apontam o potencial antioxidante dos frutos e a composição em ácidos graxos insaturados do óleo extraído da polpa de diversas espécies. Em estudo realizado por Biglari, Alkarkhi e Easa (2008) foram analisados a atividade antioxidante e o conteúdo de compostos fenólicos de frutos da tamareira (*Phoenix dactylifera*). Foram encontrados altos índices de compostos fenólicos, dentre os quais os flavonoides eram os de maior destaque. Os resultados também apontaram forte correlação entre a atividade antioxidante e o conteúdo de compostos fenólicos totais e flavonoides desses frutos.

Sementes de *Archontophoenix alexandrae* (palmeira-da-rainha ou palmeira-real-da-austrália-de-alexandre) foram analisadas quanto à composição química e ao perfil de ácidos graxos do óleo. O estudo apontou elevado conteúdo de ácido oleico (42%) e linoleico (13%) na fração de lipídios insaturados. O teor de α -tocoferol, no óleo, foi equivalente a 4,0 mg/100 g e de δ -tocoferol a 1,8 mg/100 g, cujos valores conferem ao óleo uma estabilidade oxidativa desejável (VALLILO et al., 2004).

As palmeiras também têm sido identificadas como ricas fontes de carotenoides. 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 polpas apresentaram conteúdos carotenoides totais significativamente maiores do que as amêndoas. Entre as amostras, a polpa de guariroba se destacou devido ao seu maior teor de carotenoides totais (1219 $\mu\text{g/g}$). Ramos et al. (2007) analisaram a composição em carotenoides da *Acrocomia aculeata* (macaúba ou bocaiúva). O conteúdo de β -caroteno foi de 49 $\mu\text{g/g}$, representando 82% do valor total de carotenoides. Os outros carotenoides em menor concentração foram identificados como γ -caroteno, β -criptoxantina, cis-licopeno e cis-flavoxantina. O estudo ainda apontou que a polpa da macaúba é rica em ácidos graxos insaturados, como ácido oleico, o que pode influenciar na biodisponibilidade dos carotenoides.

O buriti (*Mauritia flexuosa*), nativo de áreas pantanosas em todo o norte da América do Sul, possui uma das mais altas concentrações de carotenoides. A análise do óleo extraído da polpa de buriti revelou teor de carotenoides totais de 446 $\mu\text{g/g}$, sendo que 364 $\mu\text{g/g}$ correspondem ao β -caroteno (GODOY; RODRIGUEZ-

AMAYA, 1995). Experimentos realizados a partir do processamento do mesocarpo dessa palmeira para elaborar doces e alimentos ricos em β -caroteno têm sido bem sucedidos em diversas partes do Brasil, mas atendem apenas nichos locais, sem expandir para outras partes do país (CLEMENT; LLERAS; VAN-LEEUEWEN, 2005). Pesquisas sobre a caracterização da composição de carotenoides do buriti revelam que o óleo obtido de sua polpa tem altíssimo teor de β -caroteno e faz desse fruto a maior fonte já estudada desse pigmento (GODOY; RODRIGUEZ-AMAYA, 1994). Sua concentração corresponde a 90% dos carotenoides presentes no óleo extraído do fruto e seu teor supera em dez vezes a quantidade apresentada pelo óleo de palma.

A indústria de cosméticos também vem mostrando interesse nos óleos extraídos das palmeiras, como o óleo tipo oleico-palmítico e óleo láurico. Dada a similaridade destes óleos com outros disponíveis, acredita-se que a demanda é principalmente para poder escrever no rótulo que há um componente amazônico. Algumas espécies utilizadas para esse fim são o babaçu (*Attalea speciosa*), buriti (*Mauritia flexuosa*), patauá (*Oenocarpus bataua*) e muru-muru (*Astrocaryum murumuru*) (CLEMENT; LLERAS; VAN-LEEUEWEN, 2005).

3.2.1. Bacabá (*Oenocarpus bacaba*)

Dentre estas espécies oleaginosas nativas, destaca-se a bacabá (*Oenocarpus bacaba*) uma palmeira nativa da Amazônia. Distribui-se por toda Bacia Amazônica, com maior frequência no Amazonas, Pará, Acre e Tocantins. Possui como *habitat* a mata virgem alta de terra firme. Também se encontra na floresta do Pacífico no oeste da Colômbia. É uma palmeira monocaule de porte alto, estirpe liso. Pode atingir até 20 m de altura e 20 a 25 cm de diâmetro (FERREIRA, 2005). A Figura 1 ilustra os aspectos gerais do *Oenocarpus bacaba*.

As folhas longas são empregadas para a cobertura e revestimentos de casas, sendo também utilizadas na confecção de artesanato como bolsas, sacolas, cestos, abanos. Já o tronco pode ser utilizado na construção civil, além de servir para confecção de arcos e flechas. Esta palmeira também é empregada como espécie de ornamentação (FERREIRA, 2005).

O fruto é arredondado, de casca roxa e polpa branco-amarelada, de sabor agradável e utilizado em vinhos, sucos e sorvetes, além de ser útil na produção de xaropes contra tosse. Da polpa e da amêndoa extrai-se um óleo similar ao azeite de

oliva, esverdeado e de odor agradável, cujas características sensoriais e propriedades físico-químicas são muito parecidas com as do óleo de oliva. Através de processos rudimentares, o óleo pode ser separado e utilizado para frituras (ARAÚJO et al., 2007).

O óleo é utilizado no tratamento de infecções pulmonares como a bronquite e tuberculose, e como purgativo, oferecendo excelentes resultados. Os índios Bora do Peru usam as sementes em fase de germinação para preparar uma bebida que é utilizada nos casos de picada de cobra (FERREIRA, 2005).

Figura 1. Aspectos gerais do bacabá (*Oenocarpus bacaba*)



3.2.2. Inajá (*Maximiliana maripa*)

A palmeira *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drude (inajá) integra o grupo de espécies oleaginosas e está presente em toda Amazônia Legal e em alguns locais de sua franja. Ocorre nos mais diversos ambientes, desde florestas primárias e secundárias, ambientes estes em que aparece em baixa densidade, até áreas abertas, normalmente perturbadas por derrubadas e queimadas, onde surge em grandes densidades (MIRANDA; RABELO, 2006). O Inajá se encontra por toda a Amazônia, no Maranhão, Mato Grosso, Ceará, Venezuela, Peru, Bolívia, etc. (CARVALHO et al., 2007).

Na literatura são poucas as informações sobre a fenologia dessa espécie, sendo conhecido que os períodos de floração e frutificação variam entre regiões, influenciados por fatores climáticos como precipitações, luminosidade e ventos. Miranda et al. (2001) relatam que a frutificação ocorre nos meses de janeiro a agosto e o pico de produção nos meses de março a julho.

Os valores econômico, ecológico, ornamental e alimentar do inajá são grandes e seu estudo é muito importante. Todas as partes desta palmeira são aproveitadas de alguma maneira, desde a alimentação até o uso medicinal. Os frutos e as sementes *in natura* são utilizados na alimentação humana e de animais, podendo fornecer óleo comestível, que serve também de matéria-prima para indústrias de cosméticos, saboarias, combustíveis e alimentícias. As folhas jovens servem para cobertura de casas e as adultas como abrigo nas florestas para o homem e animais. Na coroa foliar, encontra-se o palmito que tem grande valor alimentício e industrial, sendo de excelente qualidade, porém de difícil retirada. O estipe (caule) é utilizado para fabricação de móveis, assoalhos e paredes de casas. Além disso, dele se produz um palmito que é talvez o mais saboroso de todas as palmáceas brasileiras, mas sua grande espessura dificulta a extração. O tegumento da semente é utilizado na fabricação de diversas peças de artesanato (MIRANDA et al., 2001; 2003; MIRANDA; RABELO, 2006; 2008). Na Figura 2 é possível observar os aspectos gerais desta espécie.

A polpa dos frutos, rica em fósforo, magnésio e ácidos graxos, é consumida *in natura* ou usada na preparação de alimentos acompanhados com farinha de mandioca (MIRANDA et al., 2001). Desta polpa, pode ser retirado um óleo comestível de sabor picante e cor vermelho-alaranjado semelhante ao azeite de dendê. Da amêndoa também é possível a extração de óleo comestível (CARVALHO et al., 2007). O óleo pode ser utilizado na produção de biodiesel, como também na alimentação humana e para a indústria de fármacos e cosméticos. O resíduo proveniente da extração dos óleos é utilizado na fabricação de rações usadas na avicultura, piscicultura, suinocultura e bovinocultura (MORÓN-VILLARREYES, 1998).

Figura 2. Aspectos gerais do inajá (*Maximiliana maripa*)



3.2.3. Patauá (*Oenocarpus bataua*)

O patauá (*Oenocarpus bataua*), pertencente à família Arecaceae, é uma palmeira originária da Amazônia, que tem um fruto comestível rico em óleo de alta qualidade (SOUZA et al., 1996), que se distribui por todo o norte da América do Sul até o Panamá. Ocorre em toda a Amazônia com maior incidência nas matas de várzeas do estuário, no Pará, mais precisamente na parte central-oeste do Marajó. Tem sua safra entre os meses de outubro e março (CAVALCANTE, 1991).

Assim como o açaí, dos frutos se extrai uma bebida conhecida popularmente por “vinho de patauá”. Durante alguns meses do ano, o vinho de patauá pode ser encontrado no comércio informal de sucos em vários pontos da cidade de Rio Branco, juntamente com açaí e buriti. Apesar do uso local, o potencial do patauá como gerador de renda e desenvolvimento não está no “vinho” e sim no excelente óleo que é extraído a partir do suco. O óleo, que pode ser extraído das polpas e das amêndoas, possui grande quantidade de ácidos graxos insaturados, se assemelhando ao de oliva e tende a ser cada vez mais procurado para o consumo humano (GOMES-SILVA, 2005). O patauá 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 (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004). A Figura 3 apresenta os aspectos gerais do *Oenocarpus bataua*.

Figura 3. Aspectos gerais do patauá (*Oenocarpus bataua*)



No Peru, além do uso alimentar, o óleo de patauá tem sido utilizado como tônico capilar e na medicina popular para combater a asma e doenças respiratórias (SCHAUSS et al., 2006; STEWART, 1994).

Estudos realizados no Acre, por Campos e Ehringhaus (2003), indicaram o uso de óleo de patauá para lubrificação de armas, culinária, tratamento capilar, asma e pequenos ferimentos. Os mesmos autores relatam que os índios Yawanawá e Kaxinawá conhecem 15 e 13 usos para o patauá, respectivamente, e os seringueiros e ribeirinhos 9 usos diferentes. Entre esses usos se destacam as folhas para embrulhar tabaco, fazer vassouras e cobertura de casas e paióis; os talos da bainha nas tecelagens artesanais; o estipe para piso e paredes na construção de casas e cercas, na ausência de outras espécies preferenciais (paxiubão, paxiubinha, açai); a semente com o seu desenho “rajado” é utilizada no artesanato local em colares, brincos e cortinas. Em algumas comunidades de seringueiros, o patauá somente é superado pelo açai.

Destaca-se ainda a simplicidade do processo de beneficiamento do óleo, o qual dispensa operações industriais, sendo necessária apenas uma filtragem para que se encontre em condições de consumo. Desta forma, o patauá e outras palmeiras mais estudadas como açai, buriti, muru-muru e tucumã podem formar um grupo potencial da floresta nativa, atuando como fonte de renda para as comunidades locais e contribuindo com a proposta de desenvolvimento sustentável para as florestas (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004).

De acordo com Teixeira e Da Rocha (2001), a característica mais importante deste tipo de óleo é o seu alto teor de ácido oleico, o qual, juntamente com uma baixa concentração de ácido palmítico o torna diferente de outros óleos de palma. Estes autores também indicaram que o óleo de patauá, que tem algumas semelhanças com azeite de oliva, pode ser utilizado como óleo comestível, em cosméticos e para o tratamento médico de doenças pulmonares, tais como a bronquite e tuberculose.

3.2.4. Pupunha (*Bactris gasipaes*)

A pupunheira (*Bactris gasipaes* Kunth.) é uma espécie tropical originária do continente americano, pertencente à família das Arecáceas (Palmáceas) e cultivada há séculos pelas populações indígenas. No Brasil, seu *habitat* natural é a Região Amazônica, e seus frutos fazem parte da dieta alimentar dos povos da Região Norte. É uma palmeira elegante, domesticada pelos Ameríndios da Amazônia, com frutos de sabor agradável. Desenvolve-se bem na região, mesmo em solos de baixa fertilidade (VIANA NETO; COSTAS; COSTAS, 1998).

Atualmente, é encontrada de Honduras até a Bolívia, ao longo da costa do Atlântico, na América Central, e do Sul até São Luiz do Maranhão, no Brasil, e ao longo da costa do Oceano Pacífico no sul da Costa Rica ao norte do Peru. Na América Central, a pupunha parece ter sido introduzida, não sendo encontrada no estado silvestre. É amplamente utilizada na Costa Rica, Trinidad, Jamaica, Porto Rico, Cuba e Malásia. No Brasil, a pupunheira é encontrada em toda a Bacia Amazônica, compreendendo os Estados de Rondônia, Acre, Amazonas, Pará, norte do Mato Grosso, Maranhão, Roraima e Amapá. Foi introduzida nos Estados da Bahia, Espírito Santo e por último em São Paulo, onde vem se desenvolvendo com relativo sucesso (ARKCOLL; AGUILAR, 1984).

A pupunha (*Bactris gasipaes*) é um fruto tropical da família das palmáceas e representa uma fonte de alimento potencialmente nutritiva pelo seu alto conteúdo de carboidratos, lipídios e de carotenoides biodisponíveis (YUYAMA et al., 2003). Andrade, Pantoja e Maeda (2003) detectaram o β -caroteno como o carotenoide majoritário na polpa da pupunha, com valores de 24,60 e 47,10 $\mu\text{g/g}$ no fruto *in natura* e cozido, respectivamente. A Figura 4 ilustra os aspectos gerais do *Bactris gasipaes*.

O seu fruto teve importância reconhecida como fonte alimentícia, pelo alto valor nutritivo e como fonte de óleo, além de representar uma fonte de carotenoides biodisponíveis (ANDRADE; PANTOJA; MAEDA, 2003; CYMERYYS; FERREIRA, 2005).

Figura 4. Aspectos gerais da pupunha (*Bactris gasipaes*)



O óleo da pupunha contém maior quantidade de ácidos graxos insaturados do que o azeite de dendê, porém é similar ao óleo do caiaué (*Elaeis oleifera* Kunth, Cortez) que foi usado para melhorar a qualidade de azeite de dendê (CLEMENT, 1988).

3.2.5. Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*)

O tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. Meyer) é uma espécie da família Arecaceae, com estipe espinhoso, solitário e ereto. Apresenta frutos globosos de coloração amarelo-laranja ou laranja-esverdeado quando maduros. A polpa é amarelada e bastante oleosa. É uma palmeira amplamente distribuída na Venezuela, Trinidad, Guianas, Bolívia e na Amazônia Brasileira. No Brasil, pode ser encontrada nos estados do Amazonas, Rondônia, Mato Grosso e Acre. Ela ocorre em florestas primárias e secundárias, com maior frequência em floresta secundária (capoeira) e pastagens cultivadas (LORENZI et al., 2004). Na Região Amazônica é uma espécie amplamente utilizada pela população local, desde as folhas que

apresentam fibras de alta resistência até os frutos, que são ricos em vitamina A, ácidos graxos saturados e lipídios (OLIVEIRA; COUTURIER; BESERRA, 2003).

Sua importância econômica baseia-se principalmente na exploração da polpa dos frutos, que podem ser utilizados *in natura*, na forma de suco concentrado, licor, doce em pasta, picolé, sorvete, geleia, como mingau, mas de difícil digestão, ou ainda na alimentação animal (OLIVEIRA, 1998; SHANLEY; MEDINA, 2005; SILVA, 1993).

O estipe pode ser usado na construção de cercas vivas, currais e casas rústicas. As fibras das folhas são empregadas artesanalmente na fabricação de redes de pescar e de dormir, linhas para arco de flecha, cestos e balaios; e o endocarpo é usado na confecção de brincos, anéis, pulseiras e colares (SOUZA et al., 1996). Na Figura 5 é possível observar os aspectos gerais desta espécie.

Figura 5. Aspectos gerais do tucumã (*Astrocaryum aculeatum*)



Das polpas dos frutos e das amêndoas podem ser extraídos diferentes tipos de óleos comestíveis, além de poderem ser utilizadas na suplementação alimentar humana e na fabricação de ração animal (MENDONÇA, 1996).

Através de processos artesanais, faz-se a dilaceração da polpa, seguindo-se de um tratamento com água quente extraíndo-se por decantação de 35 a 38% de um óleo amarelo ou alaranjado, de consistência idêntica à da vaselina e de odor muito agradável (FERRÃO, 1999).

A amêndoa pode ser consumida como fruto seco ou constituir matéria-prima para a extração de outro óleo (30-36%) também comestível. Da seiva adocicada prepara-se um “vinho” para consumo local, conhecido como “vinho de tucumã”. A gema terminal produz palmito (FERRÃO, 1999).

Ferreira et al. (2008), estudando os ácidos graxos do óleo extraído da polpa de tucumã, encontraram 29% de ácidos graxos saturados, 68% de monoinsaturados, e apenas 1% de poli-insaturados. O ácido oleico mostrou ser majoritário com 67,6%, sendo o ácido palmítico o principal representante dos ácidos saturados, com 22,9% da composição total. Mambrim e Barrera-Arellano (1997) avaliaram que a composição em ácidos graxos insaturados no óleo de tucumã pode representar até 77%, sendo 62 a 68,4% de ácido monoinsaturado oleico.

Rodriguez-Amaya (1996) confirmou dados anteriores de que este fruto se encontra entre os de maior concentração em β -caroteno ($107\pm 31 \mu\text{g/g}$), sendo superado somente pelo buriti (*Mauritia flexuosa* L.), e à frente de bocaiúva e pupunha.

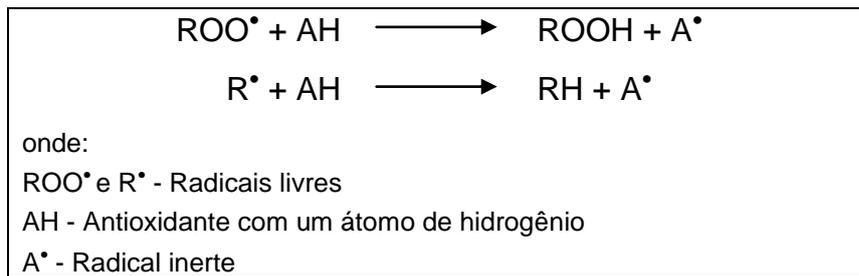
3.3. Atividade antioxidante

Os antioxidantes podem ser denominados como substâncias sintéticas ou naturais, adicionadas aos produtos para prevenir ou retardar sua deterioração pela ação do oxigênio do ar (HUANG; OU; PRIOR, 2005). São compostos aromáticos que possuem pelo menos uma hidroxila, podendo ser sintéticos, largamente utilizados pela indústria de alimentos, ou naturais, que fazem parte da constituição de diversos alimentos (PODSEDEK, 2007).

Segundo o mecanismo de ação, são classificados em antioxidantes primários e secundários. Os primários são compostos, como por exemplo, de estrutura fenólica, que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação, pela doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (SIMIC; JAVANOVIC, 1994). Madhavi e Salunkhe (1995) apresentaram o mecanismo de ação para os antioxidantes primários, representado na Figura 6.

Os principais antioxidantes primários são: butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), galato de propila (GP), terc-butilhidroquinona (TBHQ), e tocoferóis (DUBINSKY, 2000).

Figura 6. Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.



Os antioxidantes secundários contribuem para retardar a autoxidação por mecanismos diferentes aos dos antioxidantes primários (CHOE; MIN, 2006). Nesta categoria encontram-se:

- Agentes quelantes: complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais do ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA).
- Removedores de oxigênio: atuam capturando o oxigênio presente no meio, por reações químicas estáveis, tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuar como propagadores da autoxidação. Ácido ascórbico e palmitato de ascorbila são os melhores exemplos deste grupo.
- Compostos que decompõem os hidroperóxidos: formam produtos finais estáveis, como os fosfolipídios em determinadas condições.
- Compostos que regeneram os antioxidantes primários: como o ácido ascórbico, que regenera o α -tocoferol.

O potencial antioxidante de um composto é determinado pela sua reatividade como doador de elétrons ou hidrogênio, sua capacidade de deslocar ou estabilizar elétrons desemparelhados e pela reatividade com outro antioxidante ou com o oxigênio molecular (MORAES; COLLA, 2006).

Além de prevenir a deterioração oxidativa dos lipídios, os antioxidantes atuam na saúde prevenindo o surgimento de doenças relacionadas ao envelhecimento como câncer e doenças cardíacas (YU; ZHOU; PARRY, 2005). A formação de radicais livres está associada com o metabolismo normal das células aeróbicas. O consumo de oxigênio inerente à multiplicação celular leva a geração de uma série desses radicais. A interação destas espécies com moléculas de natureza lipídica em excesso produz novos radicais hidroperóxidos e diferentes peróxidos. A

produção de radicais livres é controlada nos seres vivos por diversos compostos antioxidantes, os quais podem ter origem endógena ou provenientes da dieta. Quando há limitação na disponibilidade de antioxidantes podem ocorrer lesões oxidativas de caráter cumulativo e os grupos de radicais livres podem interagir com os sistemas biológicos produzindo formas citotóxicas (SOUSA et al., 2007).

Segundo Krishnaiah, Sarbatly e Nithyanandam (2010), os antioxidantes extraídos de plantas medicinais e de ervas reduzem o estresse oxidativo nas células e, portanto, são úteis no tratamento de várias doenças, como câncer, doenças inflamatórias e cardiovasculares.

Durante o processamento, antioxidantes naturais presentes nas oleaginosas são separados em frações lipofílicas e hidrofílicas. A maioria dos antioxidantes lipofílicos é extraída com o óleo durante a prensagem e extração com solvente. Antioxidantes mais polares, no entanto, são parcialmente removidos durante a etapa de refino (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). Óleos prensados a frio retêm altos níveis de antioxidantes naturais e, desta forma, apresentam elevada vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos, promovendo, ainda, benefícios à saúde (PARKER et al., 2003).

Existem diferentes métodos para avaliar a capacidade antioxidante *in vitro* de compostos isolados, misturas, fluidos biológicos e tecidos. Os métodos mais comumente utilizados para avaliar a capacidade antioxidante em vegetais são os que envolvem a medida espectrofotométrica do desaparecimento de radicais livres coloridos, tais como *2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl* (DPPH^{*}) (JAYAPRAKASHA et al., 2007; STRATIL; KLEJDUS; KUBAN, 2006); sistema do β -caroteno/ácido linoleico (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006; SUN; POWERS; TANG, 2007); *oxygen radical absorbanc capacity* (ORAC); *ferric-reducing antioxidant power* (FRAP) (HUANG; OU; PRIOR, 2005; STRATIL; KLEJDUS; KUBAN, 2006); *2,2- azino-bis-(3- ethylbenzo-thiazoline-6-sulfonic acid)* (ABTS⁺) (KUSKOSKI et al. 2005; ZHOU; YU, 2006).

Essas metodologias são bastante utilizadas na determinação da atividade antioxidante de alimentos e produtos naturais devido à relativa simplicidade, rapidez e sensibilidade (ARNAO, 2000).

No método de sequestro do radical DPPH^{*}, a atividade antioxidante de um determinado composto é obtida pela medida do decréscimo na absorvância do radical estável a 515 nm (MATTHAUS, 2002). Quando o radical DPPH^{*} reage com

um composto antioxidante (AH) que pode doar um átomo de hidrogênio, ele é reduzido à molécula estável DPPH-H. Esta redução é acompanhada pela mudança de coloração do radical roxo para o amarelo claro, levando a um decréscimo na absorvância. Quanto maior a rapidez com que a absorvância diminui, maior a capacidade do antioxidante para doar hidrogênio (MILIAUSKAS; VENSKUTONIS; VAN BEEK, 2004).

A atividade antirradical de um composto determinada pelo método do DPPH[•] pode ser expressa como porcentagem de atividade antioxidante ou em termos do eficiente de concentração (EC₅₀). O eficiente de concentração consiste na quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50%. Assim, quanto menor o valor de EC₅₀, maior o poder antioxidante do composto.

Arranz et al. (2008) avaliaram o potencial antioxidante, pelo método do DPPH[•], de óleos extraídos de pistache, amêndoa, avelã, noz e amendoim e relacionaram os resultados obtidos com a estabilidade oxidativa destes óleos. A atividade antioxidante seguiu a ordem: pistache > amêndoa > noz > avelã > amendoim, e correlacionou-se significativamente com a estabilidade oxidativa dos óleos analisados. Segundo os autores, os tocoferóis foram os principais responsáveis pela capacidade antioxidante destes óleos, sendo que a contribuição dos polifenóis foi praticamente insignificante. Siger, Nogala-Kalucka e Lampart-Szczapa (2008), no entanto, obtiveram uma correlação significativa entre a atividade antioxidante e a quantidade de compostos fenólicos totais em óleos extraídos de fontes diversas entre elas cânhamo, abóbora e canola.

O método do β -caroteno/ácido linoleico avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. O método está fundamentado em medidas espectrofotométricas da descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos de degradação oxidativa do ácido linoleico (MARCO, 1968; MILLER, 1971). A determinação é medida a 470 nm, na presença e na ausência de um antioxidante. É um método simples, sensível, mas não específico, pois, substâncias oxidantes ou redutoras interferem no ensaio (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

O método ORAC baseia-se na capacidade de captura de um radical específico, a peroxila, gerada a partir de uma molécula orgânica 2,2-azino-bis-(2-

methylpropionamidine dihydrochloride) (AAPH). Os radicais atacam a molécula de fluoresceína oxidada que já não emite fluorescência, produzindo, portanto, um decréscimo na mesma (comprimento de onda de excitação a 493 nm e de emissão a 515 nm). Na presença dos antioxidantes, a reação do radical peroxila com a fluoresceína fará com que esta mantenha a mesma emissão de fluorescência. Dessa forma, pode-se comparar o decréscimo da fluorescência produzida na presença e na ausência de um antioxidante (OU; HAMPCH-WOODILL; PRIOR, 2001).

Dentre os métodos para a avaliação da atividade antioxidante, o FRAP é o único que não se baseia na capacidade de captura do radical livre e sim na capacidade de redução (BENZIE; STRAIN, 1996). A determinação é medida a 593 nm e em meio ácido, onde o complexo férrico tripiridiltriazina é reduzido ao ferroso, mudando sua coloração para azul na presença de um antioxidante, com aumento na absorvância.

Segundo Re et al. (1999), o método ABTS⁺ ou *trolox equivalent antioxidant activity* (TEAC) a 734 nm, baseia-se na cor azul-esverdeada, do produto obtido da reação do ABTS⁺ com persulfato de potássio, que possui absorção máxima em 645, 734 e 815 nm. Com a adição de um antioxidante ocorre a redução do ABTS⁺ a ABTS promovendo a perda da coloração do meio reacional. Com a extensão da perda de cor, a porcentagem de inibição do ABTS⁺ é determinada em função do Trolox, um padrão submetido às mesmas condições de análise do antioxidante.

Com isso, atualmente, vem sendo observado um crescente interesse no estudo de alimentos que desempenhem mais que a função puramente nutritiva, ou seja, apresentem atividades funcionais. Na composição destes alimentos encontram-se os compostos bioativos que, mesmo em pequenas quantidades, podem exercer efeitos preventivos em distúrbios fisiológicos (SIRÓ et al., 2008).

3.4. Compostos bioativos

Compostos bioativos são constituintes extras nutricionais e ocorrem tipicamente em pequenas quantidades nos alimentos, onde o seu estudo inspirou o conceito de alimentos funcionais (AZMIR et al., 2013).

Define-se alimento funcional como qualquer alimento, natural ou processado, que além de seus nutrientes, possua componentes adicionais que atuem no metabolismo e fisiologia humana, promovendo efeitos benéficos à saúde, além de retardar o aparecimento de doenças crônico-degenerativas e que possam melhorar

a qualidade e a expectativa de vida das pessoas (COSTA; ROSA, 2008; DAY et al., 2009; MOO-HUCHIN et al., 2014).

Os compostos bioativos, 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 estes podem neutralizar radicais livres resultantes de processos oxidativos intracelulares (VOLP; RENHE; STRINGUETA, 2009).

Segundo Cicerale et al. (2009), acredita-se que a alimentação possui destaque nas doenças mais comuns da sociedade – doenças cardiovasculares, câncer, hipertensão e obesidade. Não é conhecido ainda o grau em que a dieta previne essas doenças, mas uma estimativa comumente aceita pelos especialistas é que pelo menos 1/3 dos casos de câncer e em torno de 1/2 das patologias de coração, artérias e hipertensão podem ser atribuídos à dieta.

Os óleos vegetais podem conter ácidos graxos essenciais e teores significantes de outros compostos bioativos tais como tocoferóis, fitosteróis, compostos fenólicos e carotenoides (ETTINGER, 2013).

As substâncias ou compostos bioativos são compostos com ação funcional, capazes de proporcionar benefícios à saúde, a exemplo pode-se citar os isoprenoides, compostos fenólicos, ácidos graxos e aminoácidos essenciais, fibras, entre outros. Eles exercem várias ações do ponto de vista biológico, como atividade antioxidante, modulação de enzimas de detoxificação, estimulação do sistema imune, redução da agregação plaquetária, atividade antibacteriana e antiviral, etc. (SIRÓ et al., 2008). Além do mais, podem ser encontrados em muitos vegetais e em seus óleos, extraídos da polpa e da amêndoa como demonstra a Tabela 1.

Sabe-se que os lipídios são importantes componentes da dieta e a maioria dos seus efeitos prejudiciais à saúde está relacionada ao seu consumo excessivo. A elevada ingestão de gorduras, especialmente saturadas, tem sido relacionada a distúrbios cardiovasculares, incluindo aterosclerose e trombose, certos tipos de câncer e diabetes. Por outro lado, existem evidências de que uma dieta contendo elevados teores de certos componentes lipídicos está associada à redução no surgimento de inúmeras doenças (BEARDSELL et al., 2002; DUNFORD, 2001; SIRÓ et al., 2008; TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002).

Os óleos vegetais podem conter ácidos graxos essenciais e teores significantes de outros compostos bioativos tais como tocoferóis, compostos

fenólicos, fitosteróis e carotenoides (ETTINGER, 2013), contribuindo para a prevenção de doenças cardiovasculares através de diversos mecanismos que podem ser atribuídos aos seus efeitos antioxidantes que protegem as biomoléculas da ação dos radicais livres (ARRANZ; PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURA-CALIXTO, 2008).

Tabela 1. Compostos bioativos, efeitos fisiológicos e fontes.

Compostos bioativos	Efeitos fisiológicos	Fontes
Ácidos graxos $\omega 3$, $\omega 6$, $\omega 9$	Redução do risco de câncer e doenças cardiovasculares	Óleos de canola, linhaça, oliva, oleaginosas
Tocoferóis	Atividade antioxidante e vitamina E	Óleos vegetais
Carotenoides e antocianinas	Atividade antioxidante e anticancerígena	Frutas e hortaliças
Flavonoides	Atividade antioxidante, redução do risco de doenças	Vinho, chás, cacau e maçã
Fitoestrógenos e resveratrol	Redução do risco de doenças cardiovasculares	Semente de abóbora, linhaça e gergelim

Adaptado de Bastos, Rogero e Arêas (2009).

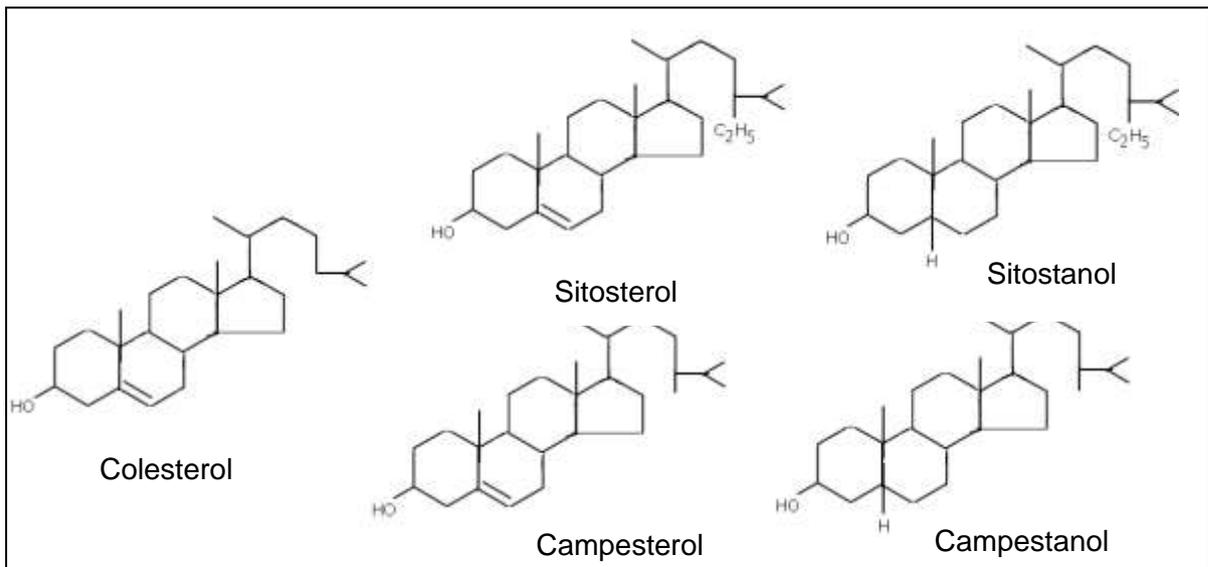
3.4.1. Fitosteróis

Esteróis são substâncias presentes e essenciais nas membranas celulares dos animais e dos vegetais. Os esteróis de origem vegetal, chamados de fitosteróis, são considerados compostos fitoquímicos, ou seja, substâncias químicas ativas encontradas em plantas. No entanto, o esterol mais conhecido é o colesterol, encontrado nos produtos de origem animal (MAGUIRE et al., 2004; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

O anel esterol é comum a todos os esteróis, as diferenças estão na cadeia lateral. Esteróis da planta (fitosteróis) incluem uma ampla variedade de moléculas que são estruturalmente semelhantes ao colesterol. Os fitosteróis são C-28 ou C-29 esteróis, diferindo do colesterol (C-27) pela presença de um grupo metila extra (campesterol) ou etílico (sitosterol) na cadeia lateral do colesterol. Enquanto mais de

40 esteróis vegetais de sete diferentes classes de plantas foram identificados, campesterol (C-28), estigmasterol (C-29), e especialmente β -sitosterol (C-29) são os mais abundantes (HOVENKAMP et al., 2008; TAŞAN et al., 2006). A Figura 7 apresenta as estruturas químicas de alguns esteróis.

Figura 7. Estruturas químicas do colesterol e principais fitosteróis.



Os fitosteróis reduzem os níveis de colesterol (MAGUIRE et al., 2004; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; FERRETTI et al., 2010), possuem propriedades antiinflamatórias e antitumorais se consumidos regularmente (HOLSER; BOST; VAN BOVEN, 2004; RACETTE et al., 2009). De modo geral, a dieta suplementada com esteróis vegetais consegue reduzir a hipercolesterolemia, possibilitando prevenção e ajuda no tratamento das doenças cardiovasculares (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; BRUFAU; CANELA; RAFECAS, 2008).

O mecanismo de redução do colesterol pelos fitosteróis se dá basicamente por competição, onde os fitosteróis competem com o colesterol na entrada das micelas intestinais (PATEL; THOMPSON, 2006). Embora a absorção dos fitosteróis seja menor que a do colesterol, ainda assim, uma parte dos fitosteróis é introduzida nas micelas intestinais acarretando uma diminuição do colesterol. O colesterol que não foi absorvido pode ser expelido nas fezes, diminuindo o colesterol total em até 25% (RODRIGUES et al., 2004).

Estudo clínico demonstrou que a ingestão de 1,6 a 2 g/dia de fitosteróis foi capaz de reduzir a absorção do colesterol pelo intestino em 30% e os níveis

sanguíneos de LDLc de 8-10%. Neste estudo foi constatado que a ingestão de até 3 g/dia de fitosteróis é segura e eficaz para se obter redução significativa da colesterolemia (MARANGONI; POLI, 2010).

Os fitosteróis são considerados seguros, pois nenhuma toxicidade foi relatada pelo seu uso em modelos animais e humanos. Além disso, nenhum efeito colateral foi relatado pelo uso dos fitosteróis na dieta (LEA; HEPBURN, 2006).

Segundo a FDA (2010), dietas com baixo teor de gordura saturada e colesterol, que incluem 2 g/dia de fitosteróis, podem reduzir o risco de doenças cardíacas.

Em geral, óleos vegetais e produtos derivados de óleos são considerados as fontes naturais mais ricas em esteróis, seguidos pelos cereais, produtos à base de cereais e castanhas (RODRIGUES et al., 2004). Com isso, o enriquecimento de alimentos, como óleos e margarinas contendo fitoesteróis, é um dos desenvolvimentos em alimentos com propriedades funcionais, a fim de melhorar e/ou reduzir os níveis de colesterol de produtos alimentares tradicionais. Fitoesteróis também podem ser incorporados em produtos cozidos, suco de frutas, sorvetes e outros veículos (TAŞAN et al., 2006).

Em estudo realizado por Masson, Camilo e Torija (2008), o óleo extraído de coco de palma chileno (*Jubae chilensis*) foi caracterizado e encontraram valor de 100,5 mg/100 g de óleo para fitosteróis.

3.4.2. Tocoferóis

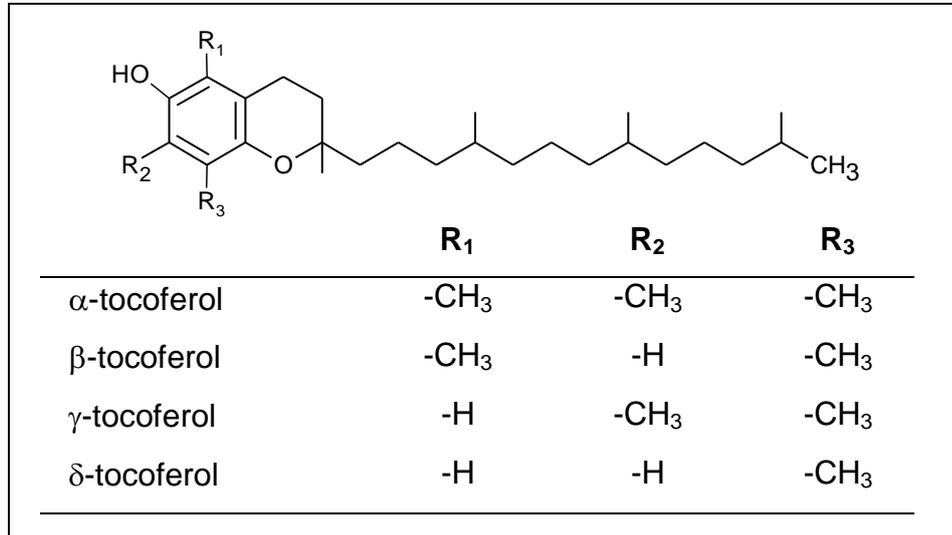
Os tocoferóis consistem de um núcleo básico constituído por dois anéis, um fenólico e outro heterocíclico, ligados a uma cadeia lateral saturada formada por 16 carbonos. Dependendo do número e posição de grupos metila ligados ao anel aromático, os tocoferóis apresentam-se como quatro compostos homólogos, denominados α -, β -, γ - e δ -tocoferol, conforme Figura 8 (ADHIKARI et al., 2008).

Estes compostos apresentam atividade antioxidante *in vivo* e *in vitro*. Nos óleos vegetais, protegem os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica, e no organismo humano apresentam atividade biológica de vitamina E (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2013).

Quanto à atividade de vitamina E, o α -tocoferol é a forma mais comum e apresenta a mais alta atividade biológica (100%), seguido pelo β -tocoferol (50%), γ -

tocoferol (26%) e δ -tocoferol (10%). No corpo humano, pode prevenir a oxidação de ácidos graxos poli-insaturados e de componentes lipídicos das células (SHAHIDI; NACZK, 1995).

Figura 8. Estrutura química do tocoferol.



Adaptado de Liu (2007).

O grupo hidroxila livre no anel é responsável pelas propriedades antioxidantes sendo os hidrogênios fenólicos doados aos radicais livres lipídicos, formando produtos relativamente estáveis e interrompendo a propagação em cadeia da oxidação lipídica (NOGALA-KALUCKA et al., 2005).

Em consequência disto, o consumo de tocoferol tem importante papel no melhoramento da função imune e na limitação de incidências e progressão de muitas doenças degenerativas incluindo certos tipos de câncer, catarata, desordens neurológicas e doenças cardiovasculares (MAGUIRE et al., 2004; LIU, 2007; YANG, 2009).

É de concordância geral que a atividade antioxidante dos tocoferóis *in vivo* segue a ordem $\alpha > \beta > \gamma > \delta$. Entretanto, existe uma certa discussão quanto ao potencial antioxidante destes compostos *in vitro*. Embora alguns estudos demonstrem que as atividades antioxidantes dos tocoferóis *in vivo* e *in vitro* seguem a mesma ordem, pesquisas comparando o potencial antioxidante *in vitro* relativo dos isômeros de tocoferóis em óleos e gorduras obtiveram a ordem inversa ($\delta > \gamma \approx \beta > \alpha$) (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005; HASSANIEN, 2012).

Geralmente, a atividade antioxidante dos tocoferóis diminui quando sua concentração excede a ótima, podendo apresentar efeito pró-oxidante, que pode ser

mais pronunciado com o aumento da temperatura (entre 40 e 60°C) (EVANS; KODALI; ADDIS, 2002).

Warner, Neff e Eller (2003) sugerem que a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis depende de vários parâmetros como: temperatura, tipo de gordura e concentração de tocoferóis.

Os tocoferóis estão presentes em vegetais, principalmente em sementes oleaginosas, folhas, óleos vegetais, frutas, castanhas e cereais (SEN; KHANA; ROY, 2006). Em óleo extraído de coco de palma chileno (*Jubae chilensis*), Masson, Camilo e Torija (2008) obtiveram valor de 84 mg/kg de tocoferóis totais. Já Alasalvar et al. (2009) estudaram as características dos lipídios extraídos de avelã (*Corylus avellana* L.), cujo valor foi de 463 mg/kg de tocoferóis totais. Coimbra e Jorge (2011b), em estudo realizado com óleos extraídos das polpas e amêndoas de frutos das palmeiras macaúba, jervivá e guariroba, encontraram teores de tocoferóis totais significativamente superiores nos óleos extraídos das polpas. Destaca-se a polpa de jervivá com maior concentração de tocoferóis totais (323,5 mg/kg), sendo o α -tocopherol o isômero predominante.

3.4.3. Compostos fenólicos

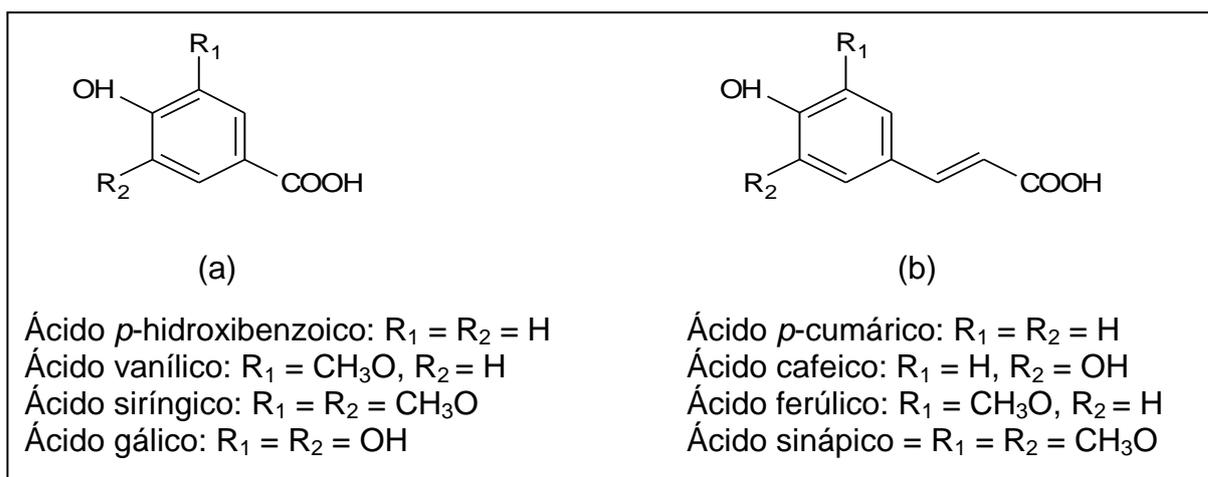
Os compostos fenólicos são originados do metabolismo secundário das plantas, sendo essenciais para o seu crescimento e reprodução, além de atuarem como agente antipatogênico e contribuírem na pigmentação. Esses compostos encontram-se largamente em plantas e são um grupo muito diversificado de fitoquímicos derivados de fenilalanina e tirosina. Em alimentos, são responsáveis pela cor, adstringência, aroma e estabilidade oxidativa (PYRZYNSKA; BIESAGA, 2009).

Estes compostos podem ser divididos em dois grupos: os flavonoides e os não flavonoides. Os denominados flavonoides são os que apresentam estrutura química descrita como C6-C3-C6. Já os denominados de não flavonoides possuem estrutura química C6-C1 (ácidos gálico e elágico), C6-C3 (ácido caféico) ou C6-C2-C6 (resveratrol) (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; HUBER; HOFFMANN-RIBANI; RODRIGUEZ-AMAYA, 2009; IGNAT; VOLFF; POPA, 2011). Na Figura 9 estão representadas as estruturas químicas de alguns ácidos fenólicos.

Quimicamente, podem ser definidos como substâncias que possuem um anel aromático contendo um ou mais grupos hidroxila, incluindo seus grupos

funcionais, tais como ésteres, ésteres metílicos e glicosídios. Possuem estrutura variável e com isso, são multifuncionais. Existem cerca de 5.000 fenóis, dentre eles, destacam-se os ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides e taninos (NACZK; SHAHIDI, 2004; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

Figura 9. Estruturas químicas dos principais ácidos fenólicos derivados do ácido benzoico (a) e ácido cinâmico (b).



Adaptado de Yang (2009).

Os fenólicos englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização. Estão presentes nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares (glicosídios) e proteínas (HUNG et al., 2009).

Os compostos fenólicos estão incluídos na categoria de interruptores de radicais livres, sendo muito eficientes na prevenção da autoxidação. A atividade antioxidante de compostos fenólicos deve-se principalmente à sua propriedade redutora e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006; BABBAR et al., 2011). Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias. Além disso, os compostos fenólicos podem atuar como protetores e regeneradores de antioxidantes primários como ácido ascórbico, tocoferol e β -caroteno (HUBER; HOFFMANN-RIBANI; RODRIGUEZ-AMAYA, 2009; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

Este mecanismo de ação dos antioxidantes, presentes em extratos de plantas, possui um papel importante na redução da oxidação lipídica em tecidos, vegetal e animal, pois quando incorporados na alimentação humana não conservam apenas a qualidade do alimento, mas também reduzem o risco de desenvolvimento de patologias, como arteriosclerose e câncer (ANGELO; JORGE, 2007; SOUSA et al., 2007).

A atividade anticarcinogênica dos fenólicos tem sido relacionada à inibição dos cânceres de cólon, esôfago, pulmão, fígado, mama e pele. Os compostos fenólicos que possuem este potencial são resveratrol, quercetina, ácido cafeico e flavonóis (ZHANG et al., 2009).

Os compostos fenólicos oriundos de alimentos têm sido foco de muitos estudos acerca de suas propriedades anti-inflamatória, antimicrobiana, anticarcinogênica, antialérgica e antiviral. Estes compostos previnem a peroxidação e as modificações oxidativas do LDL-c pelas suas atividades antioxidantes (GALATI; O'BRIEN, 2004; HUNG et al., 2009; OCAKOGLU et al., 2009).

Em sementes oleaginosas, poucos compostos fenólicos ocorrem em concentrações relativamente elevadas. Os flavonoides e ácidos fenólicos são os compostos encontrados com maior frequência nestas sementes, incluindo os ácidos caféico, gálico, vanílico, ferúlico, *p*-cumárico, protocateico, *p*-hidroxibenzóico, sinápico, gentísico e *p*-hidroxifenilacético (NACZK; SHAHIDI, 2004).

No Brasil, ainda não existe uma recomendação diária para o consumo de compostos fenólicos. Entretanto, pesquisa realizada por Vaccari, Soccol e Ide (2009) revelou que a ação antioxidante, mecanismos antiplaquetários, anti-inflamatórios e vasodilatadores são atribuídos aos compostos fenólicos do vinho. Segundo estes autores, o consumo de 300 mL de vinho tinto/dia aumentou significativamente a capacidade antioxidante do plasma sanguíneo 4 h após sua ingestão. Além disso, o vinho tinto melhorou o balanço entre o LDLc e o HDLc, o que induz a uma melhor proteção vascular.

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 apresentaram conteúdos fenólicos significativamente maiores do que as polpas, sendo todas as amostras fontes desse composto. Entre as amostras, a amêndoa de guariroba se destacou devido ao seu maior teor de compostos fenólicos totais (5,16 mg EAG/g).

3.4.4. Carotenoides

Comumente encontrados na natureza, os carotenoides são pigmentos naturais presentes nas frutas e hortaliças. Têm cor intensa, que varia do amarelo ao vermelho (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). A mudança de cor durante o amadurecimento dos frutos ou envelhecimento das hortaliças é causada pelo desaparecimento das clorofilas, que, quando presentes, mascaram as cores de outros pigmentos (MALDONADO-ROBLEDO, 2003).

Os carotenoides são substâncias lipossolúveis, poli-insaturadas, tetraterpenoides de 40 carbonos unidos por unidades opostas no centro da molécula. Ciclização, hidrogenação, desidrogenação, migração de duplas ligações, encurtamento ou alongamento da cadeia, rearranjo, isomerização, introdução de funções com oxigênio ou a combinação destes processos resultam na diversidade de estruturas dos carotenoides (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

Em geral, duplas ligações podem ocorrer nas configurações *cis* e *trans*, porém, nos carotenoides presentes nos alimentos a configuração *trans* ocorre mais frequentemente. A cor intensa dos carotenoides se deve ao grande número de insaturações conjugadas presentes na molécula. Quanto maior o número de insaturações, mais intensa é a cor. Assim, o grande número de duplas ligações, embora seja essencial para sua função, os tornam muito susceptíveis à degradação por oxidação (MOLLER; LOFT, 2004; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

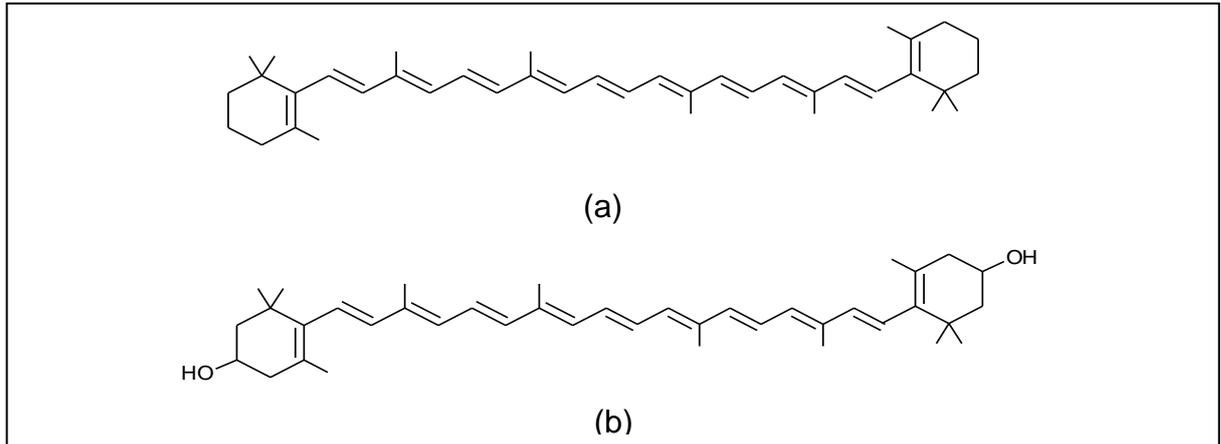
Os carotenoides são classificados em duas classes: a dos carotenoides hidrocarbonetos, coletivamente denominados de carotenos, e a dos carotenoides que possuem pelo menos uma molécula de oxigênio em sua estrutura, genericamente conhecidos como xantofilas (MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2004). Na Figura 10 estão representadas as estruturas químicas do β -caroteno e zeaxantina.

Os carotenoides apresentam atividade de pró-vitamina A e de antioxidante, reduzindo o risco de cânceres e doenças cardiovasculares (MOLLER; LOFT, 2004; ROMERO et al., 2007). Possuem ainda, função antimutagênica, efeito imunomodulador, previnem degeneração macular e diminuem riscos de catarata (DIAS; CAMÕES; OLIVEIRA, 2009; DUTRA-DE-OLIVEIRA; MARCHINI, 2003).

Os principais carotenoides pró-vitamínicos A são: β -caroteno, α -caroteno, γ -caroteno e β -criptoxantina; entre os não pró-vitamínicos estão a luteína, zeaxantina e licopeno. O β -caroteno é o mais abundante em alimentos e o que apresenta a

maior atividade de vitamina A (100% de atividade), enquanto γ -caroteno, α -caroteno, β -zeacaroteno, β -criptoxantina e α -criptoxantina apresentam apenas 50% de atividade.

Figura 10. Estrutura química do β -caroteno (a) e zeaxantina (b)



A transformação dos carotenoides pró-vitâmicos em vitamina A ocorre por clivagem simétrica (mecanismo principal), onde o carotenoide é dividido ao meio, formando duas moléculas de retinol no caso do β -caroteno ou uma molécula no caso dos demais carotenoides pró-vitâmicos A, que são posteriormente transformadas em retinol. Alternativamente, pode ocorrer clivagem assimétrica em que segmentos são retirados de uma das extremidades da molécula do carotenoide, formando apocarotenoides e, eventualmente, retinal, como mostrado na Figura 11 (AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006).

A ingestão insuficiente de vitamina A ou de seus precursores, durante um período expressivo, leva à cegueira e tem resultado em altas taxas de mortalidade (60%), principalmente em crianças (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004). A ingestão de pró-vitamina A tem-se como vantagem a sua bioconversão pelo organismo apenas quando há carência, evitando-se a hipervitaminose.

Além da atividade pró-vitâmica A, esses compostos são reconhecidos por sua ação antioxidante através da desativação de radicais livres (Figura 12) e principalmente, sequestro de oxigênio singlete (Figura 13). Os carotenoides sequestram o oxigênio singlete de duas maneiras: pela transferência física de energia de excitação do oxigênio singlete para o carotenoide ou por meio de uma reação química do carotenoide com o oxigênio singlete. A atividade antioxidante destes compostos aumenta com o aumento do número de duplas ligações

conjugadas, grupo cetona e presença de anéis ciclopentano em sua estrutura carotenoide (UENOJO; MARÓSTICA JUNIOR; PASTORE, 2007).

Figura 11. Transformação de β -caroteno em vitamina A.

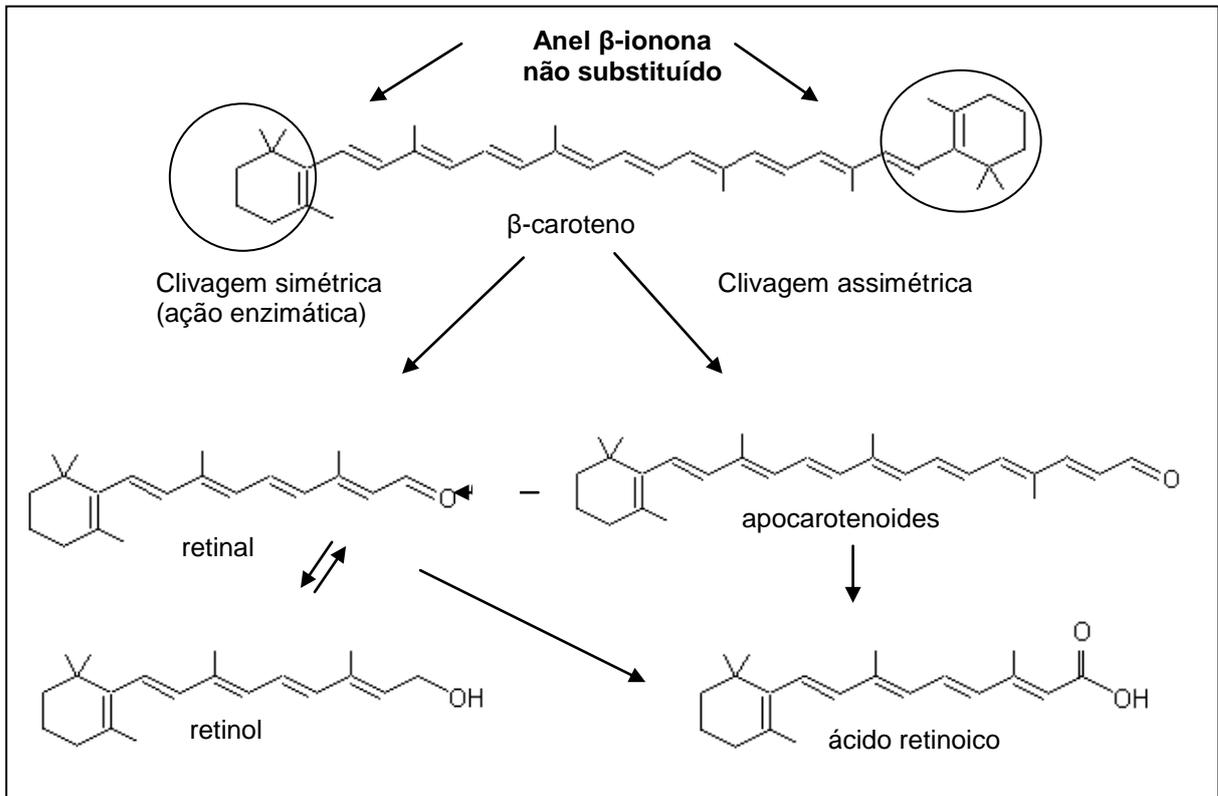


Figura 12. Ação de um carotenoide frente a um radical livre.



Figura 13. Ação de um carotenoide na presença de oxigênio singlete.



Desta forma, o aumento dos níveis de carotenoides no organismo promove a regulação da comunicação intercelular, a modulação de hormônios e melhora a resposta imune, diminuindo o risco de doenças crônicas (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; DIAS; CAMÕES; OLIVEIRA, 2009). Os principais carotenóides com potencial aplicação como ingredientes funcionais antioxidantes seriam: α - e β -

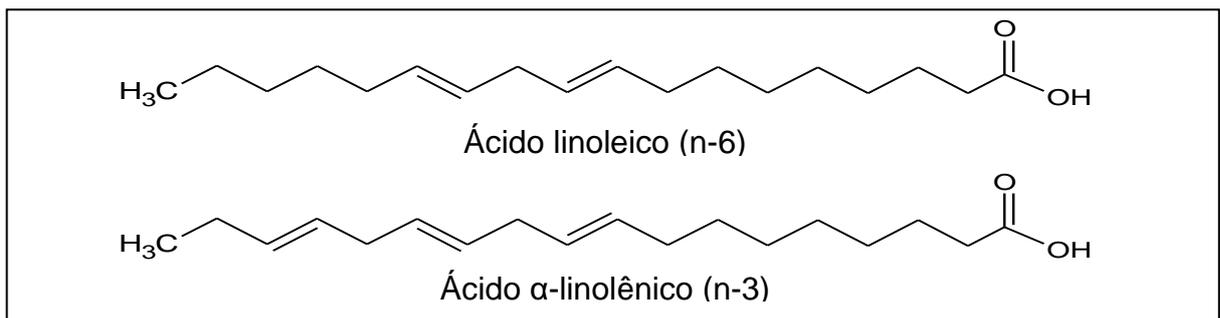
caroteno, licopeno, luteína, zeaxantina e β -criptoxantina (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

3.4.5. Ácidos graxos essenciais

São chamados de ácidos graxos essenciais aqueles que, contrariamente a todos os outros, não podem ser produzidos pelo homem em seu organismo por meio de metabolismo próprio, devendo ser ingeridos diariamente por meio de alimentos, tais como oleaginosas, peixes, algas, entre outros (TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002). Existem dois tipos de ácidos graxos essenciais, a série dos ácidos graxos n-6, derivada do ácido cis-linoleico (C18:2), e a série dos n-3, derivada do ácido α -linolênico (C18:3) (DAS, 2006). As estruturas químicas dos ácidos graxos essenciais estão apresentadas na Figura 14.

As famílias n-6 e n-3 abrangem ácidos graxos que apresentam insaturações separadas por um carbono metilênico, com a primeira insaturação no sexto e terceiro carbono, respectivamente, enumerados a partir do grupo metila terminal. Esses dois ácidos graxos são compostos que dão origem a outros ácidos graxos biologicamente ativos, como ácido araquidônico, eicosapentaenoico (EPA; C20:5) e docosahexaenoico (DHA; C22:6) (CALDER, 2001; DAS, 2006).

Figura 14. Estruturas químicas dos ácidos graxos linoleico (n-6) e α -linolênico (n-3).



Adaptado de Carvalho, Melo e Mancini-Filho (2010).

O EPA e o DHA são os dois dos mais importantes ácidos graxos poli-insaturados n-3 de cadeia longa, naturalmente presentes em produtos de origem marinha. Na espécie humana, os tecidos que têm a capacidade de biossintetizar EPA e DHA são o fígado, as gônadas, e em menor escala, o cérebro e o tecido adiposo, e o fazem a partir do precursor ácido α -linolênico, através de sistemas

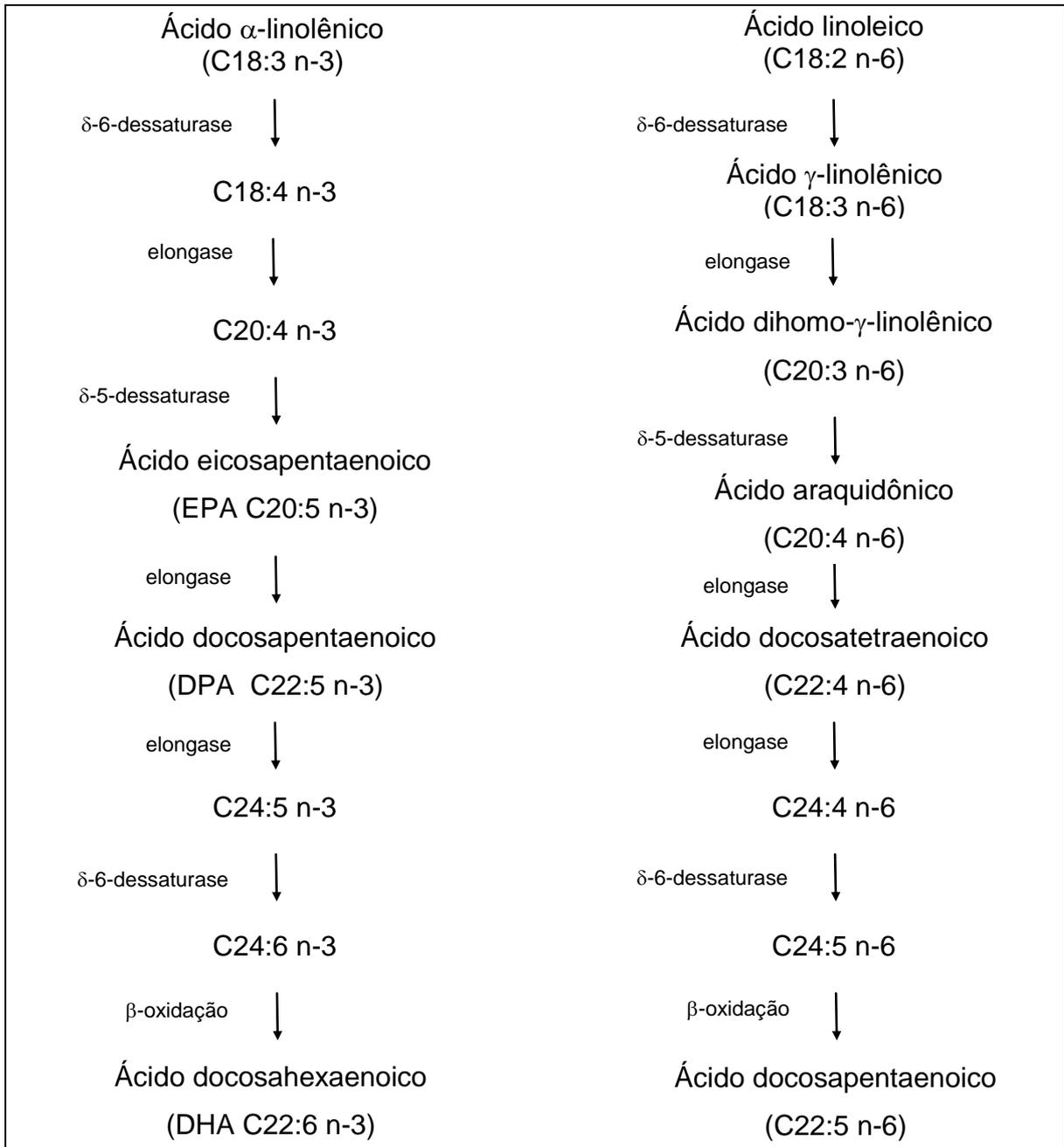
enzimáticos de alongamento e dessaturação da cadeia de hidrocarbonetos (HAAG, 2003). Embora essas enzimas tenham maior afinidade pelos ácidos da família n-3, a conversão do ácido α -linolênico em DHA e EPA é fortemente influenciada pelos níveis de ácido linoleico na dieta. O excesso desse ácido graxo pode reduzir a síntese de metabólitos do ácido α -linolênico, como o ácido eicosapentaenoico (VAZ et al., 2006). A Figura 15 apresenta, em forma de esquema, o metabolismo dos ácidos graxos essenciais.

Evidências indicam que um aumento no consumo de ácido linoleico juntamente com a razão elevada de consumo de n-6:n-3 é o principal fator de risco no desenvolvimento de trombose, câncer, apoplexia, alergias e outras doenças inflamatórias. No entanto, tem-se sugerido a substituição do n-6 por n-3 a fim de favorecer a síntese de eicosanoides com menor potencial inflamatório. Vários efeitos anti-inflamatórios do n-3, principalmente aqueles derivados de fontes marinhas (contendo EPA e DHA), foram comprovados. Porém, há evidências substanciais de que o n-3 de origem vegetal (castanhas e nozes, semente de linhaça ou óleo de canola) conduz a efeitos anti-inflamatórios similares aos de origem marinha (SALAS-SALVADÓ et al., 2008). Em diversos países, a ingestão média de ácidos graxos resulta em relações n-6:n-3 de 10:1 a 20:1, ocorrendo registros de até 50:1. Tem-se recomendado razões de 2:1 e 3:1 no consumo de ácidos graxos n-6:n-3, refletindo aquelas encontradas nas dietas japonesa e mediterrânea onde a incidência de doenças cardiovasculares é historicamente baixa (SIMOPOULOS, 2002; 2004). No Brasil, informações sobre a razão n-6:n-3 na dieta dos brasileiros são restritas e, os resultados de pesquisas existentes incluem a composição em ácidos graxos de alguns alimentos isolados (PERINI et al., 2010).

Os ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6 apresentam efeito hipocolesterolêmico, e diminuem a concentração da fração de colesterol de lipoproteínas de baixa densidade (LDLc) no sangue, sendo que os ácidos graxos n-3 parecem também reduzir os níveis de triglicerídios plasmáticos (RAJARAM et al., 2009; THOMAS et al., 2004). O aumento no consumo de ácidos graxos n-3 pode induzir um discreto decréscimo da pressão arterial em indivíduos normotensos e com hipertensão arterial leve, sendo associado a menores índices de doença cardiovascular e a deficiência na ingestão de ácidos graxos poli-insaturados n-3 foi associada a níveis reduzidos de DHA no eritrócito e nos tecidos da retina e do

cérebro, e com anormalidades na função da retina que podem ser irreversíveis (MONTROYA et al., 2002; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

Figura 15. Metabolismo dos ácidos graxos essenciais.



Adaptado de Leonard et al. (2004).

Os ácidos graxos n-6 estão presentes em uma grande variedade de alimentos, sendo os óleos vegetais as suas maiores fontes. Porém, as principais fontes dos ácidos graxos n-3 são os peixes, moluscos, crustáceos, algas e semente de linhaça. Encontram-se inúmeros produtos enriquecidos com n-3, como óleos,

produtos de panificação, leite, entre outros (CALDER, 2001; CORSINI; JORGE, 2007). A Tabela 2 apresenta as concentrações dos ácidos linoleico e α -linolênico em alguns óleos vegetais.

Tabela 2. Concentrações (mg/g) dos ácidos linoleico, α -linolênico e razão n-6/n-3 em óleos vegetais.

Óleos vegetais	n-6	n-3	n-6/n-3
Canola	203,0	93,0	2,2
Linhaça	127,0	533,0	0,2
Milho	523,0	11,6	45,1
Oliva	97,6	7,6	12,8
Soja	510,0	68,0	7,5

Fonte: Martin et al. (2006).

O consumo de óleos vegetais monoinsaturados, ricos em ácido oleico (C18:1, n-9) também tem sido recomendado, pois apresenta dupla ligação localizada entre os carbonos 9 e 10, a partir do grupo metila. Apesar de não ser considerado um ácido graxo essencial, estudos apontam que o ácido oleico exerce um efeito neutro sobre a colesterolemia. No entanto, tem-se observado que dietas ricas em ácido oleico aumentam o nível de fração de colesterol de lipoproteínas de alta densidade (HDLc) e podem reduzir o nível de fração de colesterol de lipoproteínas de baixa densidade (LDLc), esses ácidos graxos também estão associados à redução da incidência de doenças cardíacas. Tal fato tem incentivado pesquisas por novas fontes de óleos e azeites vegetais que atendam estas recomendações de composição (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2013; MATTHAUS et al., 2003).

3.5. Estabilidade de compostos bioativos

Por apresentarem inúmeros benefícios à saúde, os compostos bioativos têm se destacado, porém os estudos com relação à avaliação da estabilidade destes compostos durante processamento dos alimentos são escassos.

Kalogeropoulos et al. (2007) avaliaram a distribuição e retenção de polifenóis e α -tocoferol em amostras de peixes após fritura em azeite de oliva. Foi possível constatar a presença de nove polifenóis nas amostras de óleo de fritura, sendo seis

destes também presentes nas amostras de peixes, enquanto o α -tocoferol esteve presente em todas as amostras. A retenção total de α -tocoferol no óleo de fritura de peixe oscilou entre 30 e 80%, enquanto os valores para os polifenóis variaram entre 51 e 87%. Já Silva et al. (2010) estudaram o comportamento do azeite de oliva após aquecimento comparando-o com outros óleos vegetais. As concentrações de todos os componentes polifenólicos do azeite diminuíram com o tratamento térmico, no entanto, o conteúdo de tocoferóis não foi drasticamente afetado.

Quanto aos carotenoides, devido à sua alta capacidade de oxidação, o valor nutricional destes alimentos pode ser reduzido durante as diversas etapas a que são submetidos desde a colheita até a ingestão pelo consumidor. É de suma importância prever tais perdas e estabelecer medidas preventivas e critérios que possam ser adotados para minimizar o prejuízo nutricional tanto em domicílio, quanto em serviços de alimentação (DELLA LUCIA et al., 2008).

Além disso, o uso de óleos vegetais na culinária vem aumentando entre a população que busca, nos tempos atuais, hábitos alimentares mais saudáveis como o consumo de óleos comestíveis ricos em triacilgliceróis insaturados. O uso cotidiano destes óleos vegetais leva a necessidade de se avaliar melhor o seu grau de resistência, principalmente a sua estabilidade ao estresse térmico. Na população em geral, é um procedimento comum o consumo de óleos e gorduras, mesmo após terem sido submetidos a elevadas temperaturas (REDA; CARNEIRO, 2007).

Desta forma, os óleos vegetais, bem como os alimentos de natureza lipídica, sofrem, durante o processamento e armazenamento, o processo de degradação conhecido como oxidação lipídica que envolve alterações biológicas, físicas e químicas resultando em modificações das características originais do alimento, perda de nutrientes, alteração no odor e sabor, além de perdas econômicas. A deterioração oxidativa dos lipídios é uma das reações mais importantes e frequentes nos alimentos onde estão presentes. Este fenômeno provoca há algum tempo interesse nos pesquisadores, devido às consequências geradas no alimento e pelo intenso uso de óleos e gorduras como matéria-prima alimentar e industrial (ALMEIDA et al., 2006).

A oxidação lipídica é responsável pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, tornando os alimentos impróprios para consumo, além de também provocar outras alterações que irão afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também

a integridade e segurança dos alimentos, pela formação de compostos potencialmente tóxicos (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). O mecanismo da oxidação lipídica é tradicionalmente descrito por diferentes caminhos, que estão descritos a seguir.

- Reações hidrolíticas

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipases, presentes nas sementes oleaginosas, ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres, que aumentam a acidez do óleo e, em menor quantidade, a formação de metilcetonas e lactonas, podendo produzir aromas desagradáveis (O'BRIEN, 1998).

- Oxidação enzimática

A oxidação por via enzimática ocorre pela ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

- Fotoxidação

O mecanismo da fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação ultravioleta (UV) em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) (BERGER; HAMILTON, 1995).

O $^1\text{O}_2$ reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (SÁ; OLIVEIRA; REGITANO D'ARCE, 2004).

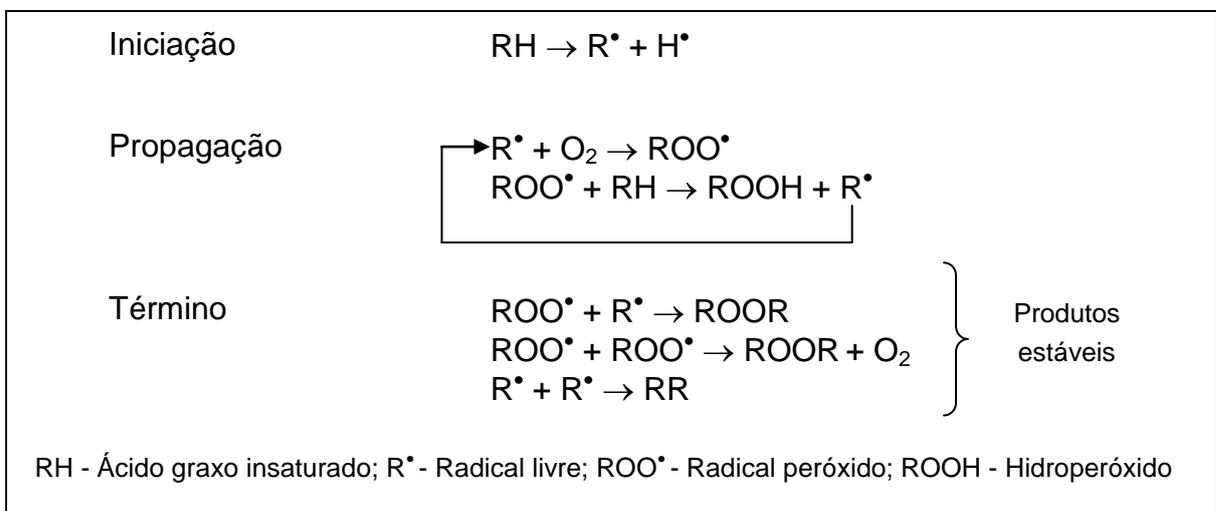
- Autoxidação

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (WENG; WANG, 2000). Segundo Ordóñez et al. (2005), o mecanismo de oxidação é uma das principais reações de deterioração dos alimentos, implicando no

aparecimento de sabores e odores desagradáveis. Essa reação de deterioração provoca redução no valor nutritivo do alimento, como consequência da perda de ácidos graxos essenciais, sendo alguns produtos, resultantes da reação, potencialmente tóxicos.

De acordo com Jadhav et al. (1996), a oxidação dos óleos e gorduras está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre conforme as etapas ilustradas na Figura 16.

Figura 16. Mecanismo de reação da oxidação lipídica.



Na etapa da iniciação, ocorre a formação de radicais livres devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. Na propagação, os radicais livres (moléculas susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico) são convertidos em (outros radicais) produtos primários da oxidação lipídica (peróxidos e hidroperóxidos). Os radicais livres formados atuam como propagadores da reação, resultando num processo autocatalítico. No término, os radicais combinam-se formando produtos estáveis (produtos secundários de oxidação), obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não-voláteis) (MELO; GUERRA, 2002).

Para prevenir a autooxidação de óleos/gorduras, há a necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, mantendo ao mínimo os níveis de energia, temperatura e luz, que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, evitando a presença de traços de metais no óleo, evitando ao máximo o contato com o oxigênio e bloqueando a formação de

radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam interferindo nos processos de oxidação de lipídios (JORGE; GONÇALVES, 1998).

3.5.1. Termoxidação

Para simular o processo em que os óleos são submetidos a altas temperaturas e estudar os compostos originados durante o estresse térmico de óleos é muito comum a utilização da termoxidação. Método que consiste em submeter óleos e gorduras a elevadas temperaturas, porém sem a presença do alimento, ou seja, sem a umidade e demais componentes que provêm do alimento. Sendo assim, a temperatura e o oxigênio proveniente do ar são as principais variáveis que devem ser levadas em consideração. A oxidação de óleos na ausência de alimento, também é utilizada para estudar a eficiência de antioxidantes contra a formação dos compostos degradativos, prejudiciais à saúde humana (SHYAMALA et al., 2005).

Stell, Dobarganes e Barrera-Arellano (2006), ao estudarem a formação de compostos de polimerização em óleos de algodão durante termoxidação em Rancimat a 180°C, verificaram a influência da insaturação sobre a formação de dímeros e polímeros. Além disso, constataram rápida degradação de α - e γ -tocoferóis durante o aquecimento, com níveis residuais próximos a zero depois de 10 h de termoxidação.

Trabalhos em que são realizadas termoxidações do óleo, temperaturas mais severas são aplicadas ao óleo, chegando a 180°C. Nestes casos, é possível observar de maneira mais explícita a perda do efeito protetor dos tocoferóis por parte dos antioxidantes (ANGELO; JORGE, 2008; RAMALHO; JORGE, 2006).

Shyamala et al. (2005) utilizaram o processo de termoxidação a 180°C de extratos etanólicos de folhas de vegetais em óleo de girassol para avaliar a capacidade antioxidante e a proteção contra os processos oxidativos, simulando, da mesma forma, o processo de fritura por imersão. Concluíram que extratos de folhas de vegetais conferem um efeito protetor sobre a formação de peróxido sobre o armazenamento de óleos aquecidos, além de serem excelentes antioxidantes, estáveis a altas temperaturas e podem servir como substitutos para os antioxidantes sintéticos.

3.5.2. Teste acelerado em estufa

No teste acelerado em estufa, também conhecido como *Schaal Oven Test*, o óleo é submetido à temperatura de 60 a 65°C, na ausência de alimento, por um determinado período de tempo, com a finalidade de se conhecer a sua vida de prateleira (ANTONIASSI, 2001). Os resultados fornecidos por este teste apresentam uma boa correlação com a avaliação efetuada nas condições normais de armazenamento. Estudos relatam que um dia de armazenamento sob as condições do teste acelerado em estufa é equivalente a um mês de armazenamento em temperatura ambiente (MALCOLMSON et al., 1994).

Durante a oxidação lipídica, alterações primárias podem ser detectadas por perda de ácidos graxos insaturados, ganho de massa por incorporação de oxigênio ou pela formação de hidroperóxidos e dienos conjugados (MOURE et al., 2001).

Luzia e Jorge (2009) avaliaram a atividade antioxidante do extrato de sementes de limão adicionado ao óleo de soja submetido ao teste acelerado em estufa a 60°C, e também seu efeito sinérgico com o antioxidante sintético TBHQ. Estes autores verificaram formação de peróxidos e dienos conjugados em todos os tratamentos. No entanto, a presença do extrato de limão demonstrou efeito antioxidante durante todo o aquecimento.

Rehman (2006) realizou pesquisas com o óleo de milho adicionado de extrato de cascas de citros submetido ao teste acelerado em estufa a 25 e 45°C, por 6 meses. Os resultados após o período de estocagem estudado exibiram forte atividade antioxidante em comparação com os antioxidantes sintéticos BHA e BHT.

Apesar das evidências bioquímicas, clínicas e epidemiológicas crescentes, para muitos dos compostos funcionais, não existe ainda um consenso científico estabelecido, que suporte decisões no âmbito de políticas mais globais de saúde pública referente a seu uso. Há necessidade, então, de abrir um campo de pesquisa relativo à identificação destes compostos, à caracterização de sua estrutura molecular, aos mecanismos de suas ações biológicas e à elaboração de alimentos dirigidos às finalidades especiais de saúde.

Contudo, o Brasil e a América Latina apresentam um grande potencial a ser explorado com relação aos alimentos funcionais e seus compostos bioativos. A biodiversidade existente no Brasil oferece perspectivas em longo prazo no desenvolvimento de alimentos funcionais, dependendo este desenvolvimento de

questões econômicas, de informação do consumidor, da legislação e dos investimentos em pesquisa.

A fim de explorar e utilizar estes recursos naturais presentes em nosso país, em especial os frutos amazônicos, faz-se necessário realizar um estudo da composição de óleos, provenientes de polpa e amêndoa, com a finalidade de identificar compostos bioativos bem como a atividade antioxidante e avaliação da estabilidade destes compostos bioativos no óleo sob aquecimento para desenvolvimento de alimentos funcionais.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho proposto foi desenvolvido no Laboratório de Óleos e Gorduras e no Laboratório de Cromatografia, do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE – Universidade Estadual Paulista – Câmpus de São José do Rio Preto - SP.

4.1. Material

4.1.1. Obtenção dos frutos amazônicos

Foram coletados três lotes de frutos de bacabá, inajá, patauá, pupunha e tucumã (Figura 17) de regiões representativas de sua produtividade na região amazônica, adquiridos em diferentes períodos durante as safras de 2011/2013.

Os frutos de espécies nativas da Amazônia utilizados no presente trabalho foram provenientes das regiões Norte do Brasil, situada na latitude de 01°27'21"S e longitude de 48°30'16"W. Os frutos de bacabá (*Oenocarpus bacaba*), e patauá (*Oenocarpus batauá*) foram disponibilizados pela EMBRAPA Amazônia Oriental, localizada em Belém - PA, entre os meses de setembro de 2011 e março de 2012. Já os lotes dos frutos inajá (*Maximiliana maripa*), pupunha (*Bactris gasipaes*) e tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) foram adquiridos no mercado Ver o Peso, localizado na cidade de Belém - PA, entre os meses de dezembro de 2011 e janeiro de 2013. O transporte dos frutos bacabá e patauá congelados foi realizado em caixas térmicas via correios enquanto os frutos inajá, pupunha e tucumã foram transportados *in natura* por via aérea.

4.1.2. Preparo das amostras

Os lotes de cada espécie de frutos, pesando entre 600-1.100 g cada, logo após a chegada, foram homogeneizados em recipiente de plástico e imediatamente embalados a vácuo, devidamente rotulados e armazenados à temperatura de -18°C. Conforme necessário para análises, os frutos inteiros foram secos em estufa com circulação de ar forçada a 40°C, por 3 h.

Figura 17. Frutos amazônicos. a: Bacabá; a.1: Fruto; a.2: Mesocarpo; a.3: Amêndoa. b: Inajá; b.1: Fruto; b.2: Mesocarpo; b.3: Amêndoa. c: Patauá; c.1: Fruto; c.2: Mesocarpo; c.3: Amêndoa. d: Pupunha; d.1: Fruto; d.2: Mesocarpo; d.3: Amêndoa. e: Tucumã; e.1: Fruto; e.2: Mesocarpo; e.3: Amêndoa.



Fonte: Autores

Após secagem prévia separou-se a polpa do caroço dos frutos com auxílio de faca inox. Então, a polpa e o caroço foram novamente secos em estufa de circulação de ar forçada a 40°C até atingirem umidade inferior a 10%. Para as amostras bacabá e patauí, houve somente essa primeira separação de polpa e amêndoa com conseqüente secagem. As demais amostras, por apresentarem caroço e amêndoa em seu interior, houve uma segunda separação com auxílio de morça e posterior secagem das amêndoas.

Na seqüência, foram armazenados em recipientes plásticos vedados com tampas de rosca e devidamente rotulados, armazenados a temperatura ambiente e ao abrigo de luz para análises posteriores.

4.1.3. Extração dos óleos

Para extração dos óleos das polpas e amêndoas, separadamente, foram feitos cartuchos com papel filtro, contendo 10 g de amostra previamente trituradas em moinho de faca. Os óleos utilizados foram obtidos, por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando extrator Soxhlet, com refluxo por 6 h. Posteriormente, foram acondicionados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso, selados e armazenados a -18°C até o momento das análises.

Realizou-se a caracterização físico-química nos óleos extraídos de polpas e amêndoas, separadamente, dos frutos de palmeiras amazônicas quanto aos ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos conjugados, índices de iodo, refração e saponificação, matéria insaponificável, estabilidade oxidativa, ácidos graxos e triacilgliceróis e determinação da atividade antioxidante (sistema β -caroteno/ácido linoleico, DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+}).

A determinação dos compostos bioativos presentes nos óleos foi realizada quanto à composição em fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos totais e carotenoides totais. Após a caracterização, foram selecionados os óleos das polpas de pupunha e tucumã, mais relevantes quanto aos teores de lipídios, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa, e empregados nos ensaios experimentais I e II.

4.2. *Ensaio experimentais*

4.2.1. Ensaio I - Termoxidação

Os óleos das polpas de pupunha e tucumã foram submetidos à termoxidação. Dez gramas de cada óleo foram aquecidos a 180°C por 0, 3, 6 e 9 h em tubos sem tampas do Rancimat (Metrohm), sem injeção de fluxo de ar. As amostras foram recolhidas e inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas à temperatura de -18°C até o momento das análises. As amostras termoxidadas foram analisadas quanto aos compostos polares totais, dienos conjugados e estabilidade oxidativa, assim como, composição em fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides totais e perfil de ácidos graxos.

4.2.2. Ensaio II - Estocagem em estufa

Os óleos das polpas de pupunha e tucumã também foram submetidos à estocagem em estufa, por 15 dias, a 60°C, utilizando béqueres de 50 mL contendo 30 mL de amostra com relação superfície/volume 0,4/cm. Todas as amostras, em diferentes intervalos de tempo (0, 5, 10 e 15 dias), foram recolhidas e inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas à temperatura de -18°C até o momento das análises. As amostras estocadas em estufa foram analisadas quanto aos dienos conjugados, estabilidade oxidativa, composição em fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides totais, assim como perfil de ácidos graxos.

4.3. Métodos

4.3.1. Composição centesimal

As polpas e as amêndoas dos frutos foram analisadas separadamente quanto aos teores de umidade, proteínas, lipídios, cinzas, fibras solúveis e insolúveis e carboidratos totais.

- Determinação do teor de umidade

Foram pesados 5 g de amostra em placa de petri, previamente tarada. A placa de petri com amostra foi colocada em estufa a vácuo a 70°C e pesada a cada 2 h, até a obtenção de peso constante, segundo o método Ca 2d-25 da AOCS (2009).

- Determinação do teor de proteínas

A determinação da concentração de proteínas nas amostras foi feita pela análise de Kjeldahl de acordo com o método 984.13 AOAC (2005), que se baseia na determinação do nitrogênio total (NT).

- Determinação do teor de lipídios

A matéria graxa foi determinada por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando um extrator Soxhlet, de acordo com o método Ba 3-38 da AOCS (2009).

- Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas nas amostras foi quantificado por calcinação a 550°C de acordo com o método Ba 5a-49 AOCS (2009).

- Determinação de fibras

A determinação de fibra alimentar solúvel, insolúvel e total foi realizada pelo método enzimático-gravimétrico (AOAC, 2005). A amostra foi desengordurada pelo método de Soxhlet utilizando éter de petróleo segundo procedimento padrão (AOCS, 2009). Em seguida, foi gelatinizada e hidrolisada pela alfa-amilase termoestável, digerida por protease e amiloglicosidase em banho-maria à 60°C. Após filtração foi obtida a fibra insolúvel. O sobrenadante foi lavado com etanol e acetona, em seguida filtrado para obtenção da fibra solúvel. Metade das amostras foi analisada para proteína e a outra para cinzas. A fibra é o peso do resíduo descontado o branco, a proteína e as cinzas. A soma das frações solúvel e insolúvel é a fibra alimentar total.

- Determinação do teor de carboidratos disponíveis

O teor de carboidratos totais foi determinado por diferença, subtraindo-se de 100 as porcentagens obtidas de umidade, proteínas, cinzas, matéria graxa e fibras totais.

- Determinação do valor calórico

Foi utilizado fator de conversão de 4 kcal/g para o teor de proteínas e carboidratos, e 9 kcal/g para lipídios, a fim de estimar o valor calórico das polpas e amêndoas estudadas.

4.3.2. Minerais

As amostras (1 g) foram digeridas por via úmida a 200°C por 1 h em 10 mL de solução de ácido nítrico: ácido perclórico (2:1) segundo método 984.27 da AOAC (2005). Após transferência para balão volumétrico de 50 mL e completado volume com água, fez-se a determinação dos minerais (B, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Zn) em Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado, marca Varian, modelo 720-ES, com auxílio do Software ICP Expert II. As condições de operação do equipamento foram: potência do plasma 1,0 kW; gás auxiliar (Ar) a 1,5 L/min; pressão do nebulizador de 200 kPa, fluxo do plasma 15,0 L/min. Para determinação de sódio foi utilizado o fotômetro de chama da marca Digimed, modelo DM-61 e uma solução padrão de sódio de 20 mg/kg, expressos em mg/100 g.

4.3.3. Propriedades físico-químicas dos óleos

Os óleos extraídos da polpa e da amêndoa dos frutos foram analisados separadamente quanto aos teores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos conjugados, iodo, refração, saponificação, matéria insaponificável e índice de estabilidade oxidativa.

- Ácidos graxos livres

A quantificação de ácidos graxos livres foi realizada pelo método oficial Ca 5a-40 da AOCS (2009). Em béquer de 50 mL, foram pesados 3 g de amostra e adicionados 30 mL de solução álcool etílico 95% / éter etílico (1:1 v/v) neutra. A mistura obtida foi titulada com hidróxido de potássio em álcool isopropílico 0,1 M, em titulador potenciométrico (Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), modelo 794.

- Índice de peróxidos

Utilizou-se o método proposto pela AOCS Cd 8-53 (2009), o qual mede o iodo produzido a partir da decomposição do iodeto de potássio pelos peróxidos. A

titulação foi realizada com solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 N, em titulador potenciométrico (Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), modelo 794. Realizou-se paralelamente um ensaio em branco.

- Dienos conjugados

Foi utilizado o método oficial AOCS Ti 1a-64 (2009). O óleo foi diluído em iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), de forma que a leitura de absorvância estivesse entre 0,2 e 0,8. Foram utilizados, portanto, balões volumétricos de capacidade adequada para diluição da amostra dependendo do estado oxidativo da mesma. A absorvância foi medida a 233 nm.

- Índice de iodo

O índice de iodo é uma medida da insaturação de óleos e gorduras e é definido como a quantidade de halogênios, em gramas, calculada como iodo absorvido por 100 gramas de amostra, nas condições do ensaio. Foi calculado de acordo com a composição de ácidos graxos segundo o método Cd 1c-85 da AOCS (2009). O índice de iodo foi expresso em $\text{g I}_2/100 \text{ g}$.

- Índice de refração

Essa medida foi realizada de acordo com o método Cc 7-25 AOCS (2009), utilizando-se refratômetro de Abbé calibrado com água destilada, cujo índice de refração a 20°C é de 1,3330. A leitura foi feita na escala que dá diretamente o índice de refração absoluto a 40°C.

- Índice de saponificação

O índice de saponificação é definido pela quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de óleo ou gordura e é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes, calculado segundo o método Cd 3a-94 recomendado pela AOCS (2009), expresso em mg KOH/g .

- Matéria insaponificável

A matéria insaponificável corresponde à quantidade total de substâncias dissolvidas nos óleos e gorduras, que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, mas solúveis em solventes comuns de gorduras. Estão incluídas na matéria insaponificável substâncias de ocorrência natural, tais como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, e impurezas como o óleo mineral. Foi determinada de acordo com o método oficial Ca 6b-53 AOCS (2009).

- Índice de estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método proposto pela AOCS Cd 12b-92 (2009), utilizando o Rancimat que é baseado na formação de compostos voláteis que são medidos pelo aumento na condutividade elétrica. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo, que é mantido sob aquecimento em temperatura de 100°C à 140°C. Depois, borbulha em água destilada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis, principalmente o ácido fórmico, gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água (ANTONIASSI, 2001). A determinação foi realizada a 100°C, com fluxo de ar de 20 L/h, utilizando-se 3 g de amostra e volume de água destilada de 80 mL nos frascos contendo o eletrodo. O período de indução foi determinado em horas.

- Compostos polares

Realizado empregando o método cromatográfico 2.507 proposto pela IUPAC (DOBARGANES; VELASCO; DIEFFENBACHER, 2000). A utilização da cromatografia em coluna permite a separação de duas frações, a primeira contendo a parte do óleo que não sofreu alterações físico-químicas, os triglicerídios (porção apolar); enquanto que, na outra, se concentram os produtos de degradação do óleo, constituída de triacilgliceróis oxidados, polímeros, dímeros, diglicerídios e ácidos graxos livres (porção polar). A diferença de polaridade entre ambos os grupos de compostos constitui a base desta separação.

- Perfil em ácidos graxos

As composições em ácidos graxos dos óleos extraídos dos frutos foram determinadas por CG após esterificação prévia das amostras.

Preparo dos ésteres metílicos de ácidos graxos

Para a caracterização inicial das amostras utilizou-se o método de metilação a frio, onde os ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes nos óleos foram obtidos segundo procedimento descrito pela Ce 2-66 da AOCS (2009). 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 um min em *vortex* e centrifugou-se por cinco min a 3.000 rpm.

Enquanto para os Ensaio experimentais, os ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes nos óleos foram obtidos segundo procedimento descrito por Hartman e Lago (1973).

Análise cromatográfica

Para as determinações dos ácidos graxos foi utilizado o método Ce 1-62 da AOCS (2009) com adaptações. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), modelo CG 3900, equipado com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Os compostos foram separados em 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.

A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 90°C por 4 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 230 e 250°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no volume de 1 µL, 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 (%). Utilizaram-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, USA), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%.

- Composição em triacilgliceróis

A composição provável de triacilgliceróis dos óleos foi determinada pelo uso de programa computacional desenvolvido por Antoniassi Filho, Mendes e Lanças (1995) que leva em consideração a composição em ácidos graxos da amostra. Grupos com concentração total de triacilgliceróis menor que 1% foram ignorados.

4.3.4. Capacidade antioxidante dos óleos

As medidas da capacidade antioxidante, listadas abaixo, foram realizadas com o espectrofotômetro (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan), modelo UV-Vis mini 1240.

- Sistema β -caroteno/ácido linoleico

Este método foi descrito por Marco (1968) e modificado por Miller (1971). Uma alíquota da solução de β -caroteno (0,2 mg/mL em clorofórmio) foi misturada em 50 mg de ácido linoleico e 200 mg de Tween 40, sendo o clorofórmio, em seguida, completamente evaporado com nitrogênio. Após adição de 50 mL de água destilada saturada com oxigênio, alíquotas de 5,0 mL da emulsão β -caroteno/ácido linoleico foram misturadas a 0,5 mL da solução etanólica da amostra (20 mg/mL) em tubos de ensaio. A absorvância a 470 nm foi monitorada a cada 15 min, durante 2 h com os tubos mantidos em banho-maria a 50°C durante as leituras. As absorvâncias foram convertidas em porcentagem de inibição oxidativa:

$$I (\%) = \frac{(TD_c - TD_a)}{TD_c} \times 100$$

onde, TD_c é taxa de degradação do controle e TD_a é taxa de degradação da amostra. A taxa de degradação é a diferença entre as absorvâncias no tempo zero e no tempo 120 min. O controle foi preparado substituindo a amostra por 0,5 mL de etanol.

O cálculo do fator cinético foi feito a partir do gráfico da curva cinética da taxa de degradação *versus* tempo. A partir da curva do controle e da curva referente à amostra foram calculados os valores de F1 e F2 por meio da equação:

$$F = \frac{tg \text{ amostra}}{tg \text{ controle}}$$

Foi considerado o valor referente às tangentes o coeficiente resultante da divisão entre o cateto oposto (obtido pela diferença entre as absorvâncias dentro do tempo avaliado) e cateto adjacente (obtido pela diferença entre os tempos). O valor de F1 foi calculado no intervalo de 15 a 45 min enquanto o valor de F2, de 75 a 105 min.

- DPPH[•]

Determinado segundo a metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006), utilizando solução de DPPH[•] em acetato de etila na concentração de 200 µg/mL. Após o tempo de reação de 30 min no escuro, a absorvância foi lida em 515 nm e o resultado foi expresso em porcentagem. A eficiência de concentração, ou seja, a quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50% (EC₅₀) foi determinada graficamente. Para tanto, amostras de óleo foram diluídas em acetato de etila em concentrações de 10, 25, 50, 75 e 100 mg/mL e lidas a 515 nm nos tempos 0 e 30 min. A partir dos valores de absorvância obtidos para cada concentração foram determinados os percentuais de DPPH[•] remanescentes. Em seguida, plotou-se, então, um gráfico das concentrações das amostras (mg/mL) *versus* porcentagem de DPPH[•] remanescente, obtendo-se a partir da equação de regressão linear os valores de EC₅₀ para cada óleo.

- FRAP

Realizado conforme metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), empregando mistura de tampão acetato a 300 mM, solução 10 mmol/L de TPTZ a 40 mM de ácido clorídrico e 20 mmol/L de solução aquosa de cloreto férrico. Esse sistema foi mantido aproximadamente a 37°C por 30 min e a absorvância medida a 593 nm. Para quantificação foi gerada uma curva de calibração utilizando Trolox como padrão, em concentrações de 50 a 2.000 mmol/L, cuja equação da reta obtida foi $y = 0,0011x + 0,0544$ com coeficiente de determinação de 0,9987 e o resultado expresso em µmol Trolox/100 g.

- ABTS^{•+}

Segundo método descrito por Re et al. (1999), o radical ABTS^{•+} foi formado pela reação da solução a 7 mmol/L com a solução de persulfato de potássio a 140

mmol/L, mantidos no escuro por 12-16 h. A leitura das amostras foi realizada a 734 nm após 6 min de reação. Para quantificação foi gerada uma curva de calibração utilizando Trolox como padrão, em concentrações de 50 a 2.000 mmol/L, cuja equação da reta obtida foi $y = -0,0003x + 0,5807$ com coeficiente de determinação de 0,9997 e o resultado expresso em $\mu\text{mol Trolox}/100 \text{ g}$.

4.3.5. Constituintes bioativos dos óleos

- Fitosteróis

Os conteúdos de fitosteróis dos óleos extraídos dos frutos foram determinados por CG após saponificação prévia das amostras.

Preparo do padrão interno

Preparou-se uma solução de 3 mg/mL de (β -colestanol = 5α -cholestano- 3β -ol) em terc-butil-metil-éter, com grau de pureza para fim cromatográfico.

Saponificação prévia das amostras

A saponificação foi realizada conforme Duchateau et al. (2002). Pesou-se aproximadamente 0,5 g de óleo em um tubo de ensaio com tampa de rosca, adicionou-se 100 μL do padrão interno β -colestanol e 1 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio. Em seguida, homogeneizou-se em *vortex* a solução por dez segundos e colocou-se em banho-maria a 70°C por cinquenta minutos, homogeneizando a cada cinco minutos em *vortex*.

Após, 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.

Análise cromatográfica

Para as determinações dos teores de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. As análises foram realizadas em cromatógrafo

a gás modelo CG 2010-Plus (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan), equipado com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5) de 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm .

A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 300°C e mantida em isoterma durante 12 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 280 e 320°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no volume de 1 μL , adotando-se a razão de divisão de 50:1. O gás de arraste 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 (β -colestanol = 5α -cholestano-3 β -ol, grau de pureza de 95%) com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de colesterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol e estigmastanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) com grau de pureza de 99, 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente. Os teores de fitosteróis individuais foram expressos como mg por 100 g de óleo (mg/100 g).

- Tocoferóis

Os tocoferóis foram separados e quantificados por CLAE. Os óleos extraídos dos frutos foram dissolvidos em n-hexano e empregados diretamente nas análises cromatográficas.

Preparo das amostras

Pesou-se 0,4 g de óleo em balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com n-hexano. Em seguida, o balão foi agitado por cerca de um minuto e a amostra filtrada em membrana de nylon com poros de 0,45 μm . Durante todo o procedimento, o balão volumétrico foi coberto com papel alumínio para evitar degradação dos isômeros de tocoferóis pela ação da luz.

Análise cromatográfica

Para as determinações dos teores de tocoferóis foi utilizado o método da Ce 8-89 da AOCS (2009). As análises foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), modelo Pro-Star 210, com detector

de fluorescência. Vinte microlitros das amostras foram injetados em uma coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si) de 250 x 4,6 mm com poro de 0,5 μm 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 1,2 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 α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA) com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis individuais foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

- Compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos totais foram extraídos das amostras de óleo seguindo procedimento descrito por Parry et al. (2005). Uma alíquota de 1 g de amostra foi pesada em um tubo e agitada em vortex com 3 mL de álcool metílico, em seguida centrifugada a 3.000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. Os três sobrenadantes foram combinados em um balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com álcool metílico.

Os compostos fenólicos totais foram quantificados no extrato resultante por espectrofotometria (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan), modelo Uv-Vis mini 1240, utilizando reagente Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). Este método baseia-se na redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico em solução alcalina, e é o mais utilizado para a determinação de compostos fenólicos totais em alimentos. Para quantificação criou-se uma curva de calibração utilizando ácido gálico como padrão, em concentrações de 0 a 500 mg/L, nas mesmas condições descritas acima. Os teores de compostos fenólicos totais nos óleos foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por grama de óleo (mg EAG/g).

- Carotenoides totais

O conteúdo de carotenoides totais foi realizado por espectrofotometria de varredura (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan), modelo Uv-Vis mini 1240, segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (1999). 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, para calcular a quantidade de carotenoides totais. Os valores foram expressos como μg de β -caroteno por grama de óleo (μg β -caroteno/g).

4.4. Análise estatística

Os resultados obtidos das medidas analíticas, em triplicata, foram submetidos às análises de variância, no delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial. As análises de variância e testes de Tukey para as médias a 5% foram obtidas através do programa ASSISTAT, versão 7.6. Para averiguar a correlação utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Composição centesimal

As análises de variância para os dados da composição centesimal das polpas e amêndoas dos frutos estão apresentadas no Apêndice 1. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação fontes de óleo x espécies para as variáveis umidade, proteínas, lipídios, cinzas, fibras solúveis e fibras insolúveis, cujos resultados encontram-se na Tabela 3.

Observa-se que entre as fontes de óleo, a umidade das amêndoas foi significativamente superior a das polpas, exceto para o Inajá. Para as polpas, a maior umidade foi a de pupunha (5,13%), seguida das polpas de tucumã (4,69%) e bacabá (4,25%). Entre as amêndoas, bacabá apresentou o maior teor de umidade (9,46%), enquanto inajá apresentou o menor teor (2,60%).

As polpas e amêndoas foram secas até atingirem uma porcentagem de umidade menor que 10%, que é recomendada para a extração do óleo e melhor conservação da matéria-prima. Durante a secagem ocorre a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade e, assim, no processo de extração por solvente, a partir da matéria seca, ocorre a liberação do soluto pela ação direta do solvente, que, dessa forma, entra mais fácil nos poros para dissolver o soluto (SCHWARTZBERG, 1987).

Verifica-se que o teor de proteínas presente nas amêndoas das amostras inajá, pupunha e tucumã foi significativamente mais elevado do que nas polpas, mostrando que as amêndoas dessas três espécies estudadas são boas fontes de proteínas, sendo que o maior teor foi encontrado na amêndoa da pupunha (10,27%). As polpas apresentaram menor quantidade desse macronutriente, sendo o menor teor obtido pela polpa do inajá (2,35%). No entanto, a polpa de bacabá merece destaque, com uma porcentagem de proteínas relativamente elevada (6,29%), principalmente quando comparada às outras polpas analisadas.

Duarte (2008) analisou os parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos de frutos de inajá como subsídio ao estudo do potencial oleífero e encontrou teor de proteínas de 3,97% na polpa e 5,41% na amêndoa, similar ao encontrado no presente estudo.

Tabela 3. Composição centesimal das polpas e amêndoas de frutos amazônicos secos.

Análises	Bacabá	Inajá	Pataúá	Pupunha	Tucumã
<i>Umidade (%)</i>					
Polpa	4,25 ± 0,03 ^{cb}	3,69 ± 0,05 ^{da}	4,42 ± 0,06 ^{cb}	5,13 ± 0,11 ^{ab}	4,69 ± 0,19 ^{bb}
Amêndoa	9,46 ± 0,06 ^{aa}	2,60 ± 0,07 ^{eb}	8,57 ± 0,04 ^{ba}	5,53 ± 0,04 ^{da}	5,80 ± 0,08 ^{ca}
<i>Proteínas (%)</i>					
Polpa	6,29 ± 0,01 ^{aa}	2,35 ± 0,02 ^{eb}	4,61 ± 0,02 ^{da}	5,85 ± 0,03 ^{bb}	5,05 ± 0,02 ^{cb}
Amêndoa	4,17 ± 0,05 ^{eb}	5,29 ± 0,05 ^{ca}	4,33 ± 0,01 ^{db}	10,27 ± 0,05 ^{aa}	6,27 ± 0,07 ^{ba}
<i>Lipídios (%)</i>					
Polpa	37,16 ± 0,27 ^{ba}	44,55 ± 0,43 ^{ab}	27,13 ± 0,11 ^{da}	22,07 ± 0,36 ^{ea}	30,69 ± 0,13 ^{ca}
Amêndoa	2,25 ± 0,03 ^{db}	45,85 ± 0,31 ^{aa}	1,82 ± 0,02 ^{db}	15,61 ± 0,29 ^{cb}	27,21 ± 0,16 ^{bb}
<i>Cinzas (%)</i>					
Polpa	1,82 ± 0,02 ^{ca}	1,75 ± 0,02 ^{da}	1,21 ± 0,01 ^{eb}	2,00 ± 0,01 ^{bb}	2,45 ± 0,01 ^{aa}
Amêndoa	1,49 ± 0,02 ^{cb}	1,33 ± 0,01 ^{db}	2,14 ± 0,02 ^{ba}	3,18 ± 0,02 ^{aa}	1,11 ± 0,01 ^{eb}
<i>Fibras solúveis (%)</i>					
Polpa	4,43 ± 0,32 ^{ca}	3,88 ± 0,29 ^{db}	5,03 ± 0,01 ^{cb}	13,57 ± 0,15 ^{aa}	8,41 ± 0,29 ^{ba}
Amêndoa	3,16 ± 0,07 ^{cb}	4,47 ± 0,11 ^{ba}	9,33 ± 0,05 ^{aa}	1,36 ± 0,03 ^{db}	1,39 ± 0,08 ^{db}
<i>Fibras insolúveis (%)</i>					
Polpa	44,37 ± 0,28 ^{bb}	6,92 ± 0,22 ^{eb}	56,33 ± 0,36 ^{ab}	12,03 ± 0,10 ^{db}	24,17 ± 0,07 ^{cb}
Amêndoa	69,67 ± 0,34 ^{ba}	38,69 ± 0,02 ^{ea}	72,81 ± 0,56 ^{aa}	45,79 ± 0,23 ^{da}	53,37 ± 0,17 ^{ca}
<i>Fibras totais (%)</i>					
Polpa	48,81	10,80	61,36	25,60	32,58
Amêndoa	72,83	43,16	82,14	47,15	54,76
<i>Carboidratos disponíveis (%)</i>					
Polpa	1,67	36,87	1,27	39,34	24,54
Amêndoa	9,79	1,77	1,00	18,26	4,85
<i>Valor calórico (kcal/100 g)</i>					
Polpa	366,28	557,83	267,69	379,39	394,57
Amêndoa	76,09	606,45	37,70	254,61	289,37

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A quantidade de lipídios diferiu em cada espécie de fruto, e considerando as fontes de óleo, as polpas apresentaram um teor de lipídios significativamente superior ao das amêndoas, exceto na amostra de inajá. Todas as polpas estudadas mostraram-se importantes fontes de lipídios para a alimentação, com quantidades superiores a 22% desse macronutriente, tendo destaque a polpa de inajá, que obteve o maior teor de matéria graxa (44,55%). A amêndoa de inajá também apresentou quantidade importante de lipídios, 45,85%, sendo a maior entre as amêndoas analisadas. Em contrapartida, as amêndoas de bacabá e patauá apresentaram as menores quantidades de lipídios, apenas 2,25 e 1,82%, respectivamente.

Segundo Coimbra e Jorge (2011c), em estudo realizado com frutos de palmeiras, diferentemente do que ocorreu para a maioria dos frutos amazônicos estudados, as amêndoas apresentaram conteúdos lipídicos significativamente maiores do que as polpas. Todas as amêndoas estudadas mostraram importantes fontes de lipídios para alimentos com mais de 45% deste macronutriente. Entre as amostras de guariroba (*Syagrus oleracea*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) e macaúba (*Acrocomia aculeata*), a amêndoa de jervá se destacou devido ao seu maior teor de lipídios (56,37%). Resultados similares com relação ao jervá foram relatados por Vallilo et al. (2001), cuja a amêndoa de jervá apresentou conteúdo de matéria graxa de 56,07%.

Segundo Carvalho et al. (2008), as amêndoas de chichá, sapucaia e castanha-do-gurguéia apresentaram teores de lipídios de 27,7; 64,0 e 41,9%, respectivamente, cujo o teor encontrado para chichá se assemelha à amêndoa de tucumã do presente estudo.

Quanto ao teor de cinzas, mais uma vez houve uma diferença significativa entre as quantidades encontradas nas polpas e amêndoas. Neste caso, o teor de cinzas foi significativamente maior nas polpas do que nas amêndoas, exceto para as amostras patauá e pupunha, entre as espécies também houve diferença. A polpa de tucumã obteve maior porcentagem de cinzas (2,45%), já sua amêndoa teve a menor porcentagem (1,11%) entre as amostras estudadas.

O fruto da palmeira licuri (*Syagrus coronata*) apresentou quantidade de cinzas de 1,4% na polpa e 1,2% na amêndoa (CREPALDI et al., 2001). Os teores de cinzas apresentados pelas amêndoas do presente estudo são inferiores, exceto para a amêndoa da pupunha, aos encontrados por Carvalho et al. (2008) para as

amêndoas de chichá, sapucaia e castanha-do-gurguéia, que apresentaram porcentagem de cinzas de 3,2; 3,1 e 2,5%, respectivamente. Vallilo et al. (2001) analisaram as amêndoas das espécies de palmeiras: areca-bambu, robelínea, palmeira-das-canárias e jerivá, cujos conteúdos de cinzas obtidos foram 1,02; 1,49; 1,28 e 1,62%, respectivamente.

Na Tabela 3, observa-se que as amostras mostraram-se importantes fontes de fibra alimentar total, com destaque para a polpa e amêndoa de patauá, 61,36 e 82,14%, respectivamente. Em relação às fibras solúveis, a polpa de pupunha apresentou maior porcentagem (13,57%). As amêndoas apresentaram quantidade de fibras insolúveis superior às polpas, com destaque a amêndoa de patauá (72,81%).

Alasalvar e Shahidi (2008) descreveram teores de fibras dietéticas totais na amêndoa (12,4%), castanha do Brasil (7,5%), avelã (6,5%), macadâmia (8,6%), noz pecã (9,6%), pistache (10,3%) e noz (6,7%), valores inferiores aos encontrados no presente estudo.

As polpas apresentaram quantidade de carboidratos digeríveis superior às amêndoas, exceto para a amostra bacabá, mostrando-se como importantes fornecedoras desse macronutriente quando incluídas na dieta. Entre as polpas, a que obteve maior teor de carboidratos totais foi pupunha (39,34%), já a com menor teor foi patauá (1,27%). Entre as amêndoas, os teores de carboidratos mais elevados foram encontrados nas de pupunha e bacabá, enquanto o menor, na amêndoa de patauá.

Tanto as polpas quanto as amêndoas dos frutos estudados podem constituir importante aporte energético, uma vez incluídas na dieta. Utilizando fator de conversão de 4 kcal/g para o teor de proteínas e carboidratos, e 9 kcal/g para lipídios, foi possível estimar o valor calórico das polpas e amêndoas. Como esperado, nas amostras com conteúdo mais elevado de lipídios, o valor calórico também foi superior. Sendo assim, a quantidade de calorias foi maior na polpa e amêndoa do fruto inajá, que apresentaram cerca de 557 e 606 kcal/100 g, respectivamente.

Conclui-se então que o consumo dos frutos inteiros fornece quantidades importantes de todos os macronutrientes necessários para dieta humana, além de alta quantidade de calorias. Evidentemente, estudos posteriores devem ser realizados com esta possível fonte alimentar, principalmente no que diz respeito a

fatores tóxicos e antinutricionais. Além disso, a composição química dos frutos e dos óleos extraídos pode sofrer alterações por vários fatores, entre eles a variedade, cultivar, estágio de maturação, condições climáticas e geográficas de produção, manuseio durante e pós-colheita, processamento e estocagem. O genótipo da espécie, as condições de crescimento e a interação entre o genótipo e as características ambientais podem influenciar de maneira direta na composição dos frutos (YU et al., 2002).

5.2. Minerais

O Apêndice 2 apresenta as análises de variância para os dados da composição mineral dos frutos amazônicos. O teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação fontes de óleo x espécies para os minerais, os resultados estão apresentados na Tabela 4.

As polpas e amêndoas dos frutos amazônicos revelaram elevadas concentrações de P, K, Mg, Ca e Na. Notavelmente, as polpas de bacabá e inajá apresentaram maiores teores de P com 45,87 e 36,24 mg/100 g, respectivamente, enquanto a polpa de tucumã apresentou o menor teor (1,55 mg/100 g). Já a amêndoa de tucumã e a polpa de inajá foram as que obtiveram maiores concentrações de K, 42,63 e 34,03 mg/100 g, respectivamente, enquanto a polpa de patauá demonstrou menor teor, com 1,41 mg/100 g.

Para o Mg, a maior concentração encontrada foi na amêndoa de bacabá (49,66 mg/100 g), o que a torna boa fonte desse mineral, pois contribui com cerca de 19% do recomendado para adultos pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2005a). O Ca foi quantificado em maiores teores nas polpas de bacabá e inajá e menores na amêndoa de patauá, com valores de 19,98, 15,72 e 0,55 mg/100 g, respectivamente.

Maiores quantidades de Na foram encontradas na polpa de pupunha e amêndoa de patauá, 227,83 e 212,58 mg/100 g, respectivamente. Já a polpa de bacabá apresentou o menor teor, com 38,17 mg/100 g.

Os minerais B, Cu, Fe e Mn foram quantificados em todos os frutos de palmeiras amazônicas estudados com concentrações que variaram de 0,21-0,89 mg/100 g para o B, 0,20-1,04 mg/100 g para o Cu, 0,41-2,08 mg/100 g para o Fe e 0,36-3,59 mg/100 g para o Mn.

Tabela 4. Conteúdo de minerais em polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

Minerais (mg/100 g)	Bacabá	Inajá	Patauí	Pupunha	Tucumã
Macrominerais					
<i>Ca</i>					
Polpa	19,98 ± 0,29 ^{aA}	15,72 ± 0,29 ^{bA}	1,17 ± 0,06 ^{cA}	0,69 ± 0,02 ^{dB}	0,97 ± 0,02 ^{cdB}
Amêndoa	12,93 ± 0,06 ^{bB}	15,12 ± 0,07 ^{aB}	0,55 ± 0,04 ^{dB}	2,78 ± 0,01 ^{cA}	14,79 ± 0,05 ^{aA}
<i>K</i>					
Polpa	21,22 ± 0,16 ^{bA}	34,03 ± 0,47 ^{aA}	1,41 ± 0,04 ^{dB}	2,34 ± 0,03 ^{cA}	1,88 ± 0,03 ^{CB}
Amêndoa	2,24 ± 0,04 ^{CB}	27,81 ± 0,14 ^{bB}	2,31 ± 0,02 ^{cA}	1,55 ± 0,01 ^{dB}	42,63 ± 0,32 ^{aA}
<i>Mg</i>					
Polpa	32,84 ± 0,24 ^{dB}	34,05 ± 0,39 ^{CB}	40,92 ± 0,58 ^{bB}	47,30 ± 0,16 ^{aA}	41,41 ± 0,58 ^{bB}
Amêndoa	49,66 ± 0,82 ^{aA}	41,05 ± 0,12 ^{dA}	44,13 ± 0,02 ^{cA}	39,47 ± 0,02 ^{EB}	45,19 ± 0,48 ^{bA}
<i>Na</i>					
Polpa	38,17 ± 0,29 ^{EB}	69,93 ± 0,28 ^{dA}	143,50 ± 1,32 ^{CB}	227,83 ± 0,58 ^{aA}	182,84 ± 0,98 ^{bA}
Amêndoa	206,00 ± 0,87 ^{bA}	45,67 ± 0,29 ^{EB}	212,58 ± 0,75 ^{aA}	147,44 ± 0,73 ^{CB}	75,58 ± 0,29 ^{dB}
<i>P</i>					
Polpa	45,87 ± 0,56 ^{aA}	36,24 ± 0,33 ^{bA}	32,52 ± 0,65 ^{cA}	2,17 ± 0,02 ^{dB}	1,55 ± 0,08 ^{dB}
Amêndoa	3,14 ± 0,02 ^{bB}	3,88 ± 0,11 ^{ab}	2,27 ± 0,08 ^{CB}	4,10 ± 0,01 ^{aA}	2,67 ± 0,09 ^{bcA}
Microminerais					
<i>B</i>					
Polpa	0,66 ± 0,02 ^{aB}	0,25 ± 0,03 ^{dA}	0,54 ± 0,09 ^{bA}	0,38 ± 0,02 ^{cA}	0,63 ± 0,05 ^{aA}
Amêndoa	0,89 ± 0,02 ^{aA}	0,21 ± 0,01 ^{cA}	0,46 ± 0,04 ^{bB}	0,42 ± 0,01 ^{bA}	0,25 ± 0,04 ^{CB}
<i>Cu</i>					
Polpa	0,45 ± 0,03 ^{bA}	1,04 ± 0,07 ^{aA}	0,50 ± 0,03 ^{bA}	0,32 ± 0,04 ^{CB}	0,20 ± 0,01 ^{dB}
Amêndoa	0,42 ± 0,04 ^{bA}	1,01 ± 0,10 ^{aA}	0,49 ± 0,04 ^{bA}	1,01 ± 0,02 ^{aA}	0,38 ± 0,04 ^{bA}
<i>Fe</i>					
Polpa	0,81 ± 0,06 ^{CB}	0,41 ± 0,01 ^{dB}	1,50 ± 0,01 ^{abA}	1,53 ± 0,08 ^{aB}	1,41 ± 0,01 ^{bA}
Amêndoa	1,26 ± 0,07 ^{bA}	0,85 ± 0,03 ^{dA}	1,06 ± 0,08 ^{CB}	2,08 ± 0,02 ^{aA}	0,93 ± 0,01 ^{dB}
<i>Mn</i>					
Polpa	0,36 ± 0,02 ^{cA}	nd	0,75 ± 0,12 ^{bA}	nd	3,51 ± 0,35 ^{aA}
Amêndoa	0,55 ± 0,01 ^{dA}	2,62 ± 0,06 ^{bA}	0,96 ± 0,04 ^{cA}	0,37 ± 0,01 ^{dA}	3,59 ± 0,03 ^{aA}
<i>Se</i>					
Polpa	tr	tr	0,06 ± 0,01 ^{bA}	0,76 ± 0,02 ^{aA}	tr
Amêndoa	tr	tr	tr	tr	tr
<i>Zn</i>					
Polpa	0,59 ± 0,01 ^{dA}	0,09 ± 0,02 ^{EB}	0,85 ± 0,04 ^{cA}	1,68 ± 0,06 ^{aB}	1,32 ± 0,01 ^{bA}
Amêndoa	0,50 ± 0,05 ^{dB}	2,17 ± 0,08 ^{aA}	0,52 ± 0,02 ^{dB}	2,04 ± 0,06 ^{bA}	1,21 ± 0,07 ^{CB}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

tr - < 0,05 mg/100 g.

O Se foi encontrado somente nas polpas de patauá e pupunha com valores de 0,06 e 0,76 mg/100 g, respectivamente. Já o Zn foi detectado em todos os frutos, com destaque para as amêndoas de inajá (2,17 mg/100 g) e pupunha (2,04 mg/100 g). Considerando a importância nutricional destes minerais, como antioxidantes e os seus conteúdos limitados em alimentos vegetais, o fruto pupunha pode ser considerado como boa fonte de Se e Zn. Sasthe et al. (2009) encontraram concentrações de Se e Zn em castanha do Brasil com variações de 0,08-4,39 mg/100 g e 4,10 mg/100 g, respectivamente, valores superiores aos encontrados no presente estudo.

Os frutos amazônicos analisados neste estudo apresentaram significantes quantidades de minerais, sendo que as concentrações diferiram em cada espécie de fruto, e considerando as fontes de óleo. Com relação às polpas dos frutos, a de bacabá foi a que obteve maior concentração de Ca, a de inajá maiores teores de P, K e Ca, e a de pupunha, maiores conteúdos de Fe, Mg, Na e Se. Além disso, os minerais Co, Mo, Ni não foram detectados nas amostras em estudo, nem Cd e Pb, que são considerados contaminantes de solo, demonstrando boa qualidade do mesmo.

O valor de ingestão diária de minerais, no Brasil, é controlado pelo Ministério da Saúde que recomenda para Ca, Fe, Mg, Zn, P e Mn, 1.000, 14, 260, 7, 700 e 2,3 mg/dia para adultos e 1.200, 27, 220, 11, 1.250 e 2,0 mg/dia para gestantes, respectivamente, e o Se de 34 e 30 µg/dia para adultos e gestantes, respectivamente, a fim de desempenhar papel preventivo no aparecimento de doenças vinculadas à carência de minerais (BRASIL, 2005a).

5.3. Propriedades físico-químicas dos óleos

As análises de variância para a caracterização físico-química dos óleos extraídos dos frutos estão apresentadas no Apêndice 3. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação fontes de óleo x espécies para as variáveis ácidos graxos livres, peróxidos, dienos conjugados, índices de iodo, refração e saponificação, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa, cujos resultados estão na Tabela 5.

Observa-se que houve uma diferença significativa entre os teores de ácidos graxos livres encontrados nos óleos das polpas e nos óleos das amêndoas, com

excessão do tucumã. Essa diferença pode ter sido causada porque as polpas dos frutos ficam expostas à luz do sol e temperatura, já as amêndoas estão envoltas pelo endocarpo, que as protege.

Uma vez que a decomposição dos glicerídios por hidrólise, liberando ácidos graxos livres, é acelerada por aquecimento, luz, injúrias e queda dos frutos, esses fatores podem ter acelerado a formação de ácidos graxos livres na matéria graxa contida nas polpas. No caso das amêndoas das amostras bacabá e patauá, por não apresentarem caroço, ficaram mais expostas durante a secagem em estufa.

Os óleos da polpa de inajá, pupunha e patauá apresentaram as maiores porcentagens de ácidos graxos livres, 10,28; 6,29 e 2,6%, respectivamente, valores estes acima ao permitido pela Resolução RDC nº 270 da ANVISA (BRASIL, 2005b), que admite o máximo de 2% de acidez em ácido oleico para a maioria dos óleos vegetais brutos, como o óleo de soja, de girassol e de canola. A mesma resolução citada acima permite uma acidez máxima de 5% para o óleo ou gordura de coco bruto (BRASIL, 2005b).

Para as amêndoas, óleos de bacabá e patauá apresentaram as maiores porcentagens de ácidos graxos livres, 14,16 e 14,09%, respectivamente. O óleo da amêndoa de inajá obteve menor quantidade de ácidos graxos livres, 0,76%, o que indica uma matéria-prima de melhor qualidade.

Coimbra e Jorge (2011a), em estudo realizado com óleos extraídos das polpas e amêndoas de frutos de palmeiras, encontraram porcentagens de ácidos graxos livres superiores nas polpas do que nas amêndoas, tendo 4,73 e 9,43%, para os óleos das polpas de guariroba e macaúba, respectivamente.

Verifica-se que os óleos das amêndoas apresentaram quantidades de peróxidos significativamente inferiores aos óleos das polpas, exceto para amostra patauá. Os valores de peróxidos dos óleos analisados estão abaixo do limite de 15 meq/kg, adotado pela Resolução RDC nº 270 da ANVISA para óleos brutos (BRASIL, 2005b), exceto para a polpa bacabá, indicando que nem as matérias-primas, nem os óleos obtidos sofreram tratamento inadequado durante as etapas de armazenamento e extração do óleo.

Tabela 5. Caracterização físico-química dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

Análises	Bacabá	Inajá	Patauá	Pupunha	Tucumã
<i>Ácidos graxos livres (%)</i>					
Polpa	0,76 ± 0,05 ^{dB}	10,28 ± 0,53 ^{aA}	2,58 ± 0,43 ^{cB}	6,29 ± 0,02 ^{bA}	0,84 ± 0,02 ^{dA}
Amêndoa	14,19 ± 0,49 ^{aA}	0,76 ± 0,01 ^{cB}	14,09 ± 0,56 ^{aA}	2,23 ± 0,11 ^{bb}	0,81 ± 0,05 ^{cA}
<i>Índice de peróxidos (meq/kg)</i>					
Polpa	59,31 ± 0,95 ^{aA}	11,29 ± 0,17 ^{bA}	3,17 ± 0,08 ^{dB}	2,29 ± 0,07 ^{dA}	9,38 ± 1,04 ^{cA}
Amêndoa	nd	0,75 ± 0,01 ^{bcB}	8,73 ± 0,32 ^{aA}	1,18 ± 0,03 ^{bb}	0,76 ± 0,04 ^{bcB}
<i>Dienos conjugados (%)</i>					
Polpa	3,04 ± 0,02 ^{aA}	0,20 ± 0,01 ^{dA}	0,14 ± 0,01 ^{EB}	0,22 ± 0,01 ^{cA}	0,38 ± 0,01 ^{bA}
Amêndoa	1,49 ± 0,01 ^{aB}	0,07 ± 0,01 ^{cB}	0,58 ± 0,01 ^{bA}	0,08 ± 0,01 ^{cB}	0,07 ± 0,01 ^{cB}
<i>Índice de iodo (g I₂/100 g)</i>					
Polpa	69,24 ± 0,04 ^{cB}	71,17 ± 0,08 ^{bA}	72,58 ± 0,04 ^{aB}	60,46 ± 0,10 ^{eA}	62,12 ± 0,02 ^{dA}
Amêndoa	151,28 ± 0,02 ^{aA}	17,68 ± 0,02 ^{eB}	78,44 ± 0,05 ^{bA}	20,74 ± 0,13 ^{dB}	21,50 ± 0,13 ^{cB}
<i>Índice de refração (40 °C)</i>					
Polpa	1,4573 ± 0,0003 ^{aA}	1,4557 ± 0,0006 ^{bA}	1,4575 ± 0,0001 ^{aA}	1,4473 ± 0,0003 ^{cA}	1,4548 ± 0,0003 ^{bA}
Amêndoa	1,4527 ± 0,0003 ^{aB}	1,4498 ± 0,0003 ^{bB}	1,4518 ± 0,0003 ^{aB}	1,4442 ± 0,0003 ^{cB}	1,4490 ± 0,0003 ^{bB}
<i>Índice de saponificação (mg KOH/g)</i>					
Polpa	195,63 ± 0,01 ^{bA}	196,80 ± 0,01 ^{aB}	193,04 ± 0,02 ^{dB}	185,96 ± 0,05 ^{eB}	194,63 ± 0,01 ^{cB}
Amêndoa	194,27 ± 0,01 ^{dB}	231,06 ± 0,07 ^{cA}	193,29 ± 0,01 ^{eA}	234,87 ± 0,06 ^{aA}	232,66 ± 0,18 ^{bA}
<i>Matéria insaponificável (%)</i>					
Polpa	1,18 ± 0,03 ^{dB}	1,05 ± 0,04 ^{eA}	1,77 ± 0,03 ^{bB}	2,63 ± 0,01 ^{aA}	1,46 ± 0,03 ^{cB}
Amêndoa	2,26 ± 0,01 ^{aA}	0,40 ± 0,02 ^{eB}	2,08 ± 0,02 ^{bA}	1,49 ± 0,01 ^{dB}	1,60 ± 0,01 ^{cA}
<i>Índice de estabilidade oxidativa (h)</i>					
Polpa	20,19 ± 0,02 ^{cA}	1,97 ± 0,06 ^{dB}	20,18 ± 0,02 ^{cB}	112,89 ± 0,15 ^{aA}	43,88 ± 0,68 ^{bB}
Amêndoa	0,18 ± 0,01 ^{dB}	6,38 ± 0,21 ^{cA}	22,42 ± 0,02 ^{bA}	23,32 ± 0,15 ^{bb}	63,58 ± 0,68 ^{aA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey (p ≤ 0,05).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey (p ≤ 0,05).

O elevado índice de peróxidos encontrado no óleo da polpa de bacabá pode ser explicado pelo fato desses frutos terem apenas uma película envolvendo a polpa, que, dessa forma, fica mais exposta à ação da luz, temperatura e oxigênio, fatores esses que aceleram o processo de oxidação e a formação de peróxidos.

Kobori e Jorge (2005) avaliaram as características dos óleos das sementes de tomate, laranja, maracujá e goiaba, obtendo índices de peróxidos de 10,29; 29,4; 0,59 e 0,2 meq/kg, respectivamente. Segundo os autores, o processo de extração por solvente, a partir do resíduo seco em estufa também pode ter provocado uma oxidação durante a secagem, levando aos elevados índices de peróxidos nos óleos da semente de tomate e laranja, já que foi utilizada ventilação forçada por um período médio de 8 horas.

Geralmente, para verificar a qualidade oxidativa do óleo se faz a determinação do índice de peróxidos e dos dienos conjugados, produtos primários da oxidação. Um nível baixo de peróxidos não indica garantia de estabilidade oxidativa, uma vez que estes compostos são degradados ao longo do processo oxidativo. A formação de dienos conjugados está relacionada com a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados do óleo, formados pelo deslocamento de duplas ligações (HAMILTON et al., 1983; SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Dessa forma, é possível observar que os óleos das polpas apresentaram teores de dienos conjugados significativamente maiores quando comparado aos dos óleos das amêndoas, exceto para o patauá. Além da influência causada pela composição natural das amostras, essa diferença também ocorreu pelo fato das polpas estarem totalmente expostas a temperatura da estufa no momento da secagem prévia, após o recebimento dos frutos, enquanto que as amêndoas estavam envoltas pelo endosperma ou caroço, que é bem espesso e protegeu-as da ação da temperatura e do oxigênio.

Entre as amêndoas de inajá, pupunha e tucumã não houve diferença significativa nas porcentagens encontradas, sendo que todas as espécies obtiveram baixos teores de dienos conjugados, variando de 0,07 a 0,08%. No entanto, a amêndoa de bacabá apresentou o maior teor de dienos conjugados (1,49%).

Para as polpas, a porcentagem encontrada de dienos diferiu significativamente entre as espécies, o maior teor foi obtido para o óleo de bacabá (3,04%), seguido dos óleos das polpas de tucumã e pupunha, com 0,38 e 0,22%,

respectivamente. Com isso, avalia-se que amostra bacabá, tanto polpa quanto amêndoa, apresentou-se em processo oxidativo, possivelmente pelo seu transporte.

O índice de iodo dos óleos das polpas foi significativamente superior aos dos óleos das amêndoas, exceto para bacabá e patauá. Como o índice de iodo é uma medida do grau de insaturação do óleo, a análise indicou que os óleos extraídos das polpas das três espécies são mais insaturados que os óleos das amêndoas. Sabe-se que o consumo de ácidos graxos insaturados oferece menor risco para o aparecimento de doenças cardiovasculares, já que não aumentam as taxas de colesterol sanguíneo.

Entre as polpas, o óleo de patauá obteve maior índice de iodo (72,58 g I₂/100 g), seguido pelo inajá (71,17 g I₂/100 g). Para as amêndoas, o óleo de bacabá obteve índice de iodo superior (151,28 g I₂/100 g), seguido pelo óleo de patauá (78,44 g I₂/100 g), ambos com índices maiores do que aos encontrados para as polpas. As demais amêndoas apresentaram teores que oscilaram entre 17,68 e 21,50 g I₂/100 g. O baixo índice de iodo do óleo dessas amêndoas indica tratar-se de óleos mais saturados, o que diminui a propensão à oxidação lipídica durante o aquecimento.

Segundo o comitê do *Codex Alimentarium Commission* (2009), o óleo ou gordura de palma apresenta índice de iodo no intervalo 50-55 g I₂/100 g e o óleo ou gordura de palmiste entre 14,1-21,0 g I₂/100 g. Os valores obtidos nesse trabalho para os óleos das polpas se aproximam do índice de iodo do óleo de palma, já os óleos das amêndoas de inajá, pupunha e tucumã apresentaram índices de iodo próximos ao óleo de palmiste.

Coimbra e Jorge (2011a), em estudo realizado com óleos extraídos das polpas e amêndoas de frutos de palmeiras, encontraram índices de iodo superiores nas polpas do que nas amêndoas, 69 e 26 g I₂/100 g, para os óleos da polpa e da amêndoa de jerivá, respectivamente, assemelhando-se as amostras inajá, pupunha e tucumã do atual estudo.

Pode-se observar que entre as fontes de óleo, as amêndoas apresentaram índice de refração significativamente inferior às polpas. Como essa medida tem relação inversa com o grau de saturação das moléculas, pode-se esperar que os óleos extraídos das polpas sejam mais insaturados que os extraídos das amêndoas.

Entre as polpas, as que apresentaram óleos com maior índice de refração foram a de bacabá (1,4573) e patauá (1,4575). Para as amêndoas, os óleos com

índices de refração mais elevados também foram bacabá e patauá, não apresentando diferença significativa.

O óleo ou gordura de coco de babaçu apresenta índice de refração a 40°C no intervalo de 1,448-1,451, o óleo de palma no intervalo de 1,454-1,456 e o óleo de palmiste entre 1,448 e 1,452 (*CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION*, 2009). Esses intervalos estão bem próximos aos valores obtidos pelos óleos das espécies analisadas.

Coimbra e Jorge (2011a) encontraram índices de refração de 1,4556 e 1,4483 para os óleos da polpa e amêndoa de macaúba, respectivamente, valores estes muito próximos aos do presente estudo para a polpa e amêndoa da amostra de inajá. O óleo da polpa de bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.) apresentou índice de refração de 1,457 (HIANE et al., 2003), semelhante ao obtido pelos óleos das polpas de bacabá e patauá.

Como observado na Tabela 5, os óleos das polpas apresentaram índice de saponificação significativamente menor do que o das amêndoas, exceto para bacabá. O índice de saponificação de uma amostra é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes. Sendo assim, pode-se inferir que os óleos das amêndoas são constituídos por ácidos graxos de menor peso molecular que os óleos das polpas analisadas.

Entre as polpas, a que obteve óleo com maior índice de saponificação foi o inajá (196,80 mg KOH/g), seguida de bacabá (195,63 mg KOH/g), sendo a pupunha (185,96 mg KOH/g) com valor inferior. Para o óleo das amêndoas, o que apresentou índice de saponificação mais elevado foi o de pupunha (234,87 mg KOH/g), seguido pelo de tucumã (232,66 mg KOH/g).

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. Os óleos das polpas e amêndoas analisadas neste trabalho estão dentro desse intervalo.

O óleo da polpa de tucumã apresentou índice de saponificação muito próximo ao encontrado por Ferreira et al. (2008) para essa mesma amêndoa, cujo valor foi de 202,71 mg KOH/g. Os óleos da polpa de macaúba e da amêndoa de jerivá apresentaram índices de saponificação de 181 e 226 mg KOH/g, respectivamente (COIMBRA; JORGE, 2011a), próximos ao do presente estudo. 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 pela polpa de pupunha.

Quanto ao teor de matéria insaponificável, houve diferença significativa nas porcentagens encontradas, para todas as espécies, cujos teores variaram de 0,40 a 2,63%.

Para as polpas, houve destaque para o óleo de pupunha (2,63%), seguidos dos óleos de patauá e tucumã, com 1,77 e 1,46%, respectivamente. Nas amêndoas, o maior teor de matéria insaponificável foi encontrado no óleo de bacabá, seguido pelo patauá, com 2,26 e 2,08%, respectivamente. Como a matéria insaponificável inclui substâncias naturais como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, os óleos dessas polpas e amêndoas devem conter maiores quantidades desses compostos.

Souza et al. (2007) estudaram as características dos óleos das amêndoas de pistache e macadâmia, reportando teores de matéria insaponificável nos intervalos de 0,45-0,64% e 1,17-1,39%, respectivamente. Kobori e Jorge (2005) obtiveram valores de matéria insaponificável de 2,1; 0,67; 0,91 e 0,71%, para os óleos das sementes de tomate, laranja, maracujá e goiaba, respectivamente. Em estudo realizado por Salgado et al. (2008), com o óleo da polpa de abacate, foi reportado teor de matéria insaponificável de 1,72% para o óleo bruto. Os valores encontrados por outros autores são similares aos encontrados para as amostras analisadas nesse estudo.

Pela resolução RDC nº 270 da ANVISA (BRASIL, 2005b), o limite máximo de matéria insaponificável para o óleo de palma é 1,2%, enquanto para os óleos de coco, girassol, soja e algodão é de 1,5%. Já para os óleos de canola e uva são de 2% e para o óleo de milho são de 2,8%. Tendo por bases esse valores, todos 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 5, observa-se que os óleos das amêndoas apresentaram estabilidade oxidativa significativamente superior à dos óleos das polpas, exceto para as amostras bacabá e pupunha. Isto se deve ao fato dos óleos dessas polpas terem apresentado índices de refração maiores do que os óleos das amêndoas, indicando um grau de insaturação também maior, exceto para amostra bacabá. Sendo assim, por

conterem menos insaturações, os óleos das amêndoas estão menos susceptíveis à oxidação, obtendo uma estabilidade oxidativa maior.

Entre os óleos das polpas houve diferença significativa para a estabilidade oxidativa entre as espécies, sendo que a que obteve maior período de indução foi a polpa de pupunha (112,89 h), seguida pela polpa de tucumã, com 43,88 h.

Para as amêndoas, a estabilidade oxidativa dos óleos também diferiu de maneira significativa. O óleo da amêndoa de tucumã apresentou a maior estabilidade oxidativa, com 63,58 h, seguido pelos óleos das amêndoas de pupunha (23,32 h) e patauí (22,42 h).

Poucos dados na literatura relatam elevadas estabilidades oxidativas a 100°C como a obtida para o óleo da polpa da pupunha. Em óleos extraídos de diversas nozes foram obtidas estabilidades oxidativas a 100°C de 52,7 h para os óleos de avelã e de 44,4 h para pistache (ARRANZ; PÉREZ-JIMÉNEZ; SAURACALIXTO, 2008). Enquanto Costa e Jorge (2012), também analisando óleos extraídos de castanhas e nozes, obtiveram estabilidade oxidativa a 100°C com fluxo de ar de 20 L/h de 6,55 h para óleos de nozes e 24,89 h para o óleo de sapucaia.

Malacrida, Kimura e Jorge (2011) encontraram estabilidade oxidativa a 100°C com fluxo de ar de 20 L/h de 77,97 h para óleo de sementes de mamão. Segundo os autores, a elevada estabilidade oxidativa encontrada se deve ao baixo conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados (6,28%) e ao elevado teor de ácido oleico (71,3%). Em estudo das características de óleos vegetais refinados utilizados em frituras, Corsini e Jorge (2006) avaliaram a estabilidade oxidativa desses óleos, utilizando o Rancimat com fluxo de ar de 20 L/h e 100°C, encontrando valores de 26,17 h para o óleo de algodão, 10,43 h para o óleo de girassol e 141,34 h para o óleo de palma, valores que se aproximam ao encontrado para algumas das amostras analisadas.

O perfil de ácidos graxos das polpas e das amêndoas dos frutos analisados encontra-se nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

É possível observar que nas polpas os ácidos graxos majoritários foram o palmítico (C16:0), o esteárico (C18:0), o oleico (C18:1) e o linoleico (C18:2), perfazendo mais de 90% do total, com o ácido oleico predominante. A Figura 18 apresenta o cromatograma do perfil de ácidos graxos das polpas de patauí e tucumã.

Tabela 6. Perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos das polpas de frutos amazônicos.

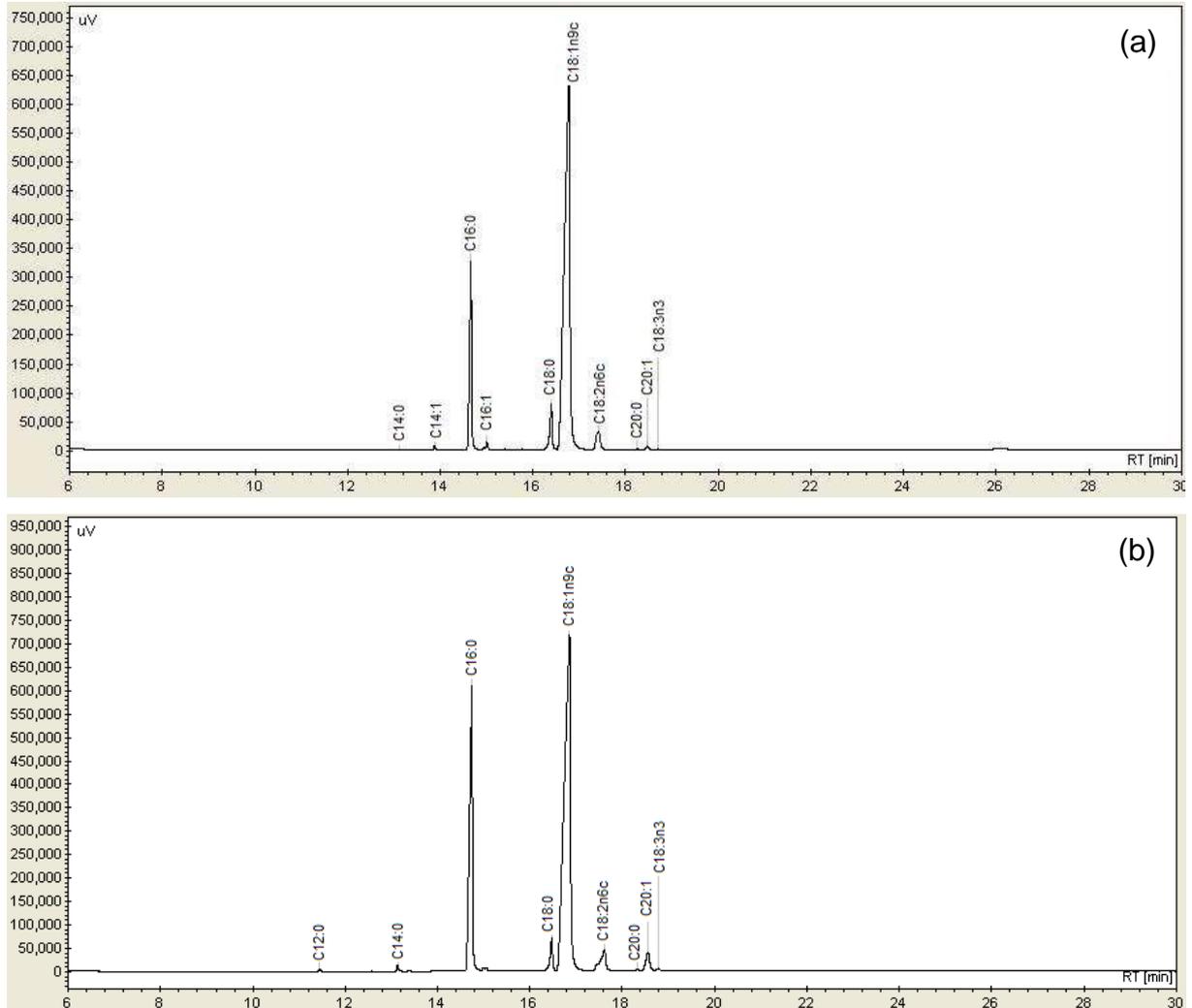
Ácidos graxos (%)	Bacabá	Inajá	Patauá	Pupunha	Tucumã
Láurico (C12:0)	tr	2,10 ± 0,02	nd	1,11 ± 0,03	0,19 ± 0,01
Mirístico (C14:0)	0,25 ± 0,01	4,39 ± 0,02	tr	0,58 ± 0,01	0,34 ± 0,01
Miristoleico (C14:1)	nd	nd	0,29 ± 0,01	nd	nd
Palmitico (C16:0)	30,55 ± 0,03	23,27 ± 0,03	14,24 ± 0,02	33,75 ± 0,04	26,83 ± 0,03
Palmitoleico (C16:1)	0,65 ± 0,01	nd	0,44 ± 0,01	6,55 ± 0,01	nd
Estearico (C18:0)	2,64 ± 0,02	1,97 ± 0,04	4,18 ± 0,01	1,54 ± 0,06	2,69 ± 0,04
Oleico (C18:1n9c)	51,58 ± 0,03	52,46 ± 0,03	77,34 ± 0,01	48,65 ± 0,04	66,27 ± 0,03
Linoleico (C18:2n6c)	13,77 ± 0,02	14,37 ± 0,03	3,03 ± 0,02	6,59 ± 0,05	2,15 ± 0,02
Araquídico (C20:0)	0,26 ± 0,00	0,24 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,00
Cis-11-eicosenoico (C20:1)	0,16 ± 0,01	1,01 ± 0,02	0,23 ± 0,01	1,01 ± 0,02	1,23 ± 0,01
α-linolênico (C18:3n3)	0,11 ± 0,00	0,14 ± 0,03	tr	tr	0,17 ± 0,01
Saturados	33,73 ± 0,03	32,01 ± 0,05	18,59 ± 0,02	37,13 ± 0,06	30,18 ± 0,01
Monoinsaturados	52,39 ± 0,02	53,48 ± 0,04	78,30 ± 0,01	56,20 ± 0,05	67,50 ± 0,03
Poli-insaturados	13,88 ± 0,02	14,51 ± 0,04	3,12 ± 0,02	6,66 ± 0,06	2,32 ± 0,02
Sat/Ins*	1/1,96	1/2,12	1/4,38	1/1,69	1/2,31

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

nd: não detectado; tr: porcentagem menor que 0,1%.

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

Figura 18. Cromatogramas da composição de ácidos graxos dos óleos extraídos das polpas de patauí (a) e tucumã (b). [Condições cromatográficas: Coluna CP-Sil 88 (60 m, 0,25 mm x 0,20 µm); Temperaturas: injetor (230°C); coluna: (90°C por 2 min, 4°C/min até 195°C, 240°C por 20,5 min); detector de ionização de chama (250°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 30 mL/min)].



Dentre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico (C16:0) foi predominante em todos os óleos, seguido pelo ácido esteárico (C18:0). Este resultado é coerente com o fato de que o ácido palmítico é o ácido graxo saturado mais abundante nos lipídios vegetais, sendo o ácido esteárico menos comum. Embora o ácido araquídico (C20:0) tenha sido encontrado em todos os óleos analisados, as concentrações variaram de 0,11% no óleo da polpa de patauí a 0,26% no óleo da polpa de bacabá. O ácido mirístico (C14:0) também foi encontrado em todos os óleos das polpas, variando de traços a 4,39% para os óleos das polpas de patauí e inajá, respectivamente.

Conforme a Tabela 6, quantidades significantes de ácidos graxos insaturados foram encontradas nos óleos analisados, cujos resultados variaram de 62,86% (pupunha) a 81,42% (patauá).

O ácido oleico (C18:1n-9c) foi predominante nos óleos das polpas com concentrações variando entre 48,65%, no óleo de pupunha, e 77,34%, no óleo de patauá. Bony et al. (2012) também encontraram, em óleo extraído da polpa de tucumã, o ácido oleico como o majoritário com 63,5%, seguido pelos ácidos palmítico e esteárico com 25 e 2,4%, respectivamente. Em estudo realizado por Bereau, Benjelloun-Mlayah e Delmas (2001) sobre a avaliação do perfil de ácidos graxos do óleo extraído da polpa do fruto inajá, o ácido graxo predominante foi o oleico (41,5%), seguido pelo palmítico (18,6%), valores próximos aos encontrados no presente estudo. Tais ácidos graxos também foram majoritários no estudo realizado por Hernández, Fregapane e Moya (2009), com óleo extraído da polpa de patauá com valores de 78,9 e 13,3%, respectivamente, próximos ao encontrado no presente estudo para a mesma amostra.

Elevadas porcentagens de ácido oleico nos óleos fazem com que estes sejam desejáveis em termos nutricionais e tecnológicos representando alta estabilidade durante o aquecimento. O elevado grau de insaturação dos óleos permite que se oxidem facilmente quando usados em elevadas temperaturas. Por exemplo, o ácido linoleico oxida aproximadamente 50 vezes mais rápido que o ácido oleico (BRINKMANN, 2000). Dessa forma, as indústrias de óleos comestíveis têm procurado processar óleos vegetais com teor elevado de ácido oleico.

Os óleos de todas as polpas podem ser classificados como monoinsaturados, já que mais de 50% de suas composições devem-se a esta classe de ácidos graxos.

O ácido linoleico (C18:2n6c) foi detectado nos óleos das polpas de bacabá (13,77%) e inajá (14,37%). O ácido linoleico é um ácido graxo essencial e deve, portanto, ser obtido pela dieta. De acordo com o Codex Alimentarius Commission (2009), o teor de ácido linoleico em óleos tradicionalmente consumidos, como milho, soja e girassol é de 50, 54 e 61%, respectivamente, valores superiores ao encontrado no presente estudo.

Com relação ao ácido graxo α -linolênico (C18:3n-3), o óleo da polpa de tucumã foi o que apresentou maior porcentagem com, 0,17%. Nos demais óleos, foram encontrados valores entre traços e 0,14%. Levando em consideração a

porcentagem desse ácido graxo em óleos comestíveis como canola (5-13%) e soja (4,5-11%) (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009), os óleos das polpas analisados neste estudo apresentam quantidades consideravelmente baixas deste ácido graxo essencial.

As porcentagens de ácido α -linolênico encontradas no presente trabalho também foram similares às obtidas por Lima et al. (2007) em óleo de amêndoas de pequi (0,09%). Segundo Beardsell et al. (2002), o perfil de ácidos graxos de 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. Assim, óleos submetidos a altas temperaturas deveriam apresentar quantidade mínima de ácido α -linolênico.

Comparando-se a relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados dos óleos das polpas analisadas neste trabalho com os citados por Zambiasi et al. (2007) para óleos de arroz e girassol, verificou-se que os óleos das polpas de bacabá (1/1,96), inajá (1/2,12), pupunha (1/1,69) e tucumã (1/2,31) aproximaram-se mais ao óleo de arroz (1/2,04) e o óleo da polpa de patauá (1/4,38) ao óleo de girassol (1/5,80).

Conforme Tabela 7, os óleos das amêndoas divergiram em seu perfil de ácidos graxos. Apenas cinco ácidos graxos foram comuns aos óleos analisados, sendo os ácidos mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2n6c). Os óleos das amêndoas de bacabá e patauá apresentaram-se mais insaturados do que os demais, com 74,28 e 79,21%, respectivamente, e tiveram os ácidos graxos oleico, palmítico e linoleico como predominantes. Enquanto os óleos das amêndoas de inajá, pupunha e tucumã mostraram-se mais saturados, e com prevalência dos ácidos graxos láurico, mirístico e oleico. Estes óleos apresentam estabilidade suficiente para serem usados na pulverização de *snacks*, biscoitos *crackers*, cereais, frutas secas e produtos de panificação, onde o óleo é usado para manter a qualidade do produto e aumentar a palatabilidade (CORBETT, 2003).

O ácido láurico foi detectado nas amêndoas de inajá, pupunha e tucumã como ácido graxo saturado majoritário, em porcentagens que variaram de 41,35 a 45,40. A predominância de ácidos graxos saturados de cadeia média, como o ácido láurico, também é uma característica de óleos de outras espécies da família *Palmae*,

Tabela 7. Perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos das amêndoas de frutos amazônicos.

Ácidos graxos (%)	Bacabá	Inajá	Patauá	Pupunha	Tucumã
Caprílico (C8:0)	nd	2,89 ± 0,02	nd	2,16 ± 0,01	1,27 ± 0,09
Cáprico (C10:0)	nd	2,40 ± 0,02	nd	1,89 ± 0,02	1,29 ± 0,01
Láurico (C12:0)	nd	41,35 ± 0,04	0,18 ± 0,01	46,69 ± 0,02	45,40 ± 0,08
Mirístico (C14:0)	0,23 ± 0,01	21,43 ± 0,03	0,29 ± 0,01	20,50 ± 0,04	22,60 ± 0,02
Palmitico (C16:0)	23,27 ± 0,03	9,60 ± 0,01	16,75 ± 0,04	6,87 ± 0,04	5,13 ± 0,06
Palmitoleico (C16:1)	0,60 ± 0,01	nd	0,81 ± 0,01	nd	nd
Esteárico (C18:0)	2,06 ± 0,02	1,54 ± 0,07	3,58 ± 0,01	2,58 ± 0,02	2,21 ± 0,02
Oleico (C18:1n9c)	67,54 ± 0,02	14,64 ± 0,03	67,21 ± 0,04	14,52 ± 0,02	19,23 ± 0,09
Linoleico (C18:2n6c)	6,14 ± 0,04	2,94 ± 0,02	9,70 ± 0,05	4,53 ± 0,04	2,87 ± 0,03
Araquídico (C20:0)	0,15 ± 0,02	0,47 ± 0,03	nd	0,10 ± 0,01	nd
cis-11-eicosenoico (C20:1)	nd	nd	0,45 ± 0,02	tr	nd
α-linolênico (C18:3n3)	nd	nd	1,04 ± 0,02	0,15 ± 0,03	nd
Behênico (C22:0)	nd	0,60 ± 0,01	nd	nd	nd
Lignocérico (C24:0)	nd	2,16 ± 0,02	nd	nd	nd
Saturados	25,71 ± 0,03	82,42 ± 0,02	20,79 ± 0,05	80,78 ± 0,07	77,90 ± 0,12
Monoinsaturados	68,14 ± 0,02	14,64 ± 0,03	68,47 ± 0,04	14,54 ± 0,02	19,23 ± 0,09
Poli-insaturados	6,14 ± 0,04	2,94 ± 0,02	10,74 ± 0,03	4,68 ± 0,06	2,87 ± 0,03
Sat/Ins*	1/2,89	1/0,21	1/3,81	1/0,24	1/0,28

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

nd: não detectado; tr: porcentagem menor que 0,1%.

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

como o óleo de coco-da-baía (LAURELES et al., 2002) e da amêndoa de palmiste (BORA et al., 2003).

Pesquisas indicam que, nos produtos onde a presença da gordura sólida é indispensável para a manutenção da textura e da consistência, a substituição da gordura vegetal hidrogenada, com elevados teores de ácidos graxos *trans*, pela gordura saturada, com elevados teores de ácido láurico, parece ser uma alternativa interessante, uma vez que este tipo de gordura resulta em um perfil lipídico sanguíneo mais favorável do que uma gordura sólida rica em ácidos graxos *trans* (MENSINK et al., 2003; ROOS et al., 2001). Além disso, alguns óleos ricos em ácido láurico apresentam atividade bactericida, inibem protozoários, reduzem a produção de metano e a concentração de amônia, sendo, assim, empregados com sucesso no enriquecimento de rações ricas em grãos de milho (YABUUCHI et al., 2006).

A amêndoa de inajá apresentou quantidade significativa dos ácidos caprílico (C8:0) e cáprico (C10:0), com 2,89 e 2,40%, respectivamente. Além disso, este foi o único óleo analisado que apresentou os ácidos behênico (C22:0) e lignocérico (C24:0) em sua composição. Baixas porcentagens de ácido behênico são desejáveis, uma vez que óleos com altas concentrações podem ser de difícil digestão para humanos e animais, representando sérias implicações para utilização nutricional (AKPINAR; AKPINAR; TÜRKOGLU, 2001).

O perfil de ácidos graxos apresentado pelo coquinho chileno foi muito semelhante ao das amêndoas de inajá, pupunha e tucumã. O total de ácidos graxos saturados do coquinho foi de 84,78%, e o ácido majoritário foi o láurico com teor de 42,82% (MASSON; CAMILO; TORIJA; 2008). Enquanto que os perfis de ácidos graxos das amêndoas bacabá e patauá se aproximaram ao encontrado para baru e pequi, que apresentaram o ácido oleico como majoritário com 52,8 e 49,9%, respectivamente (LUZIA; JORGE, 2012). A Figura 19 apresenta os cromatogramas do perfil de ácidos graxos das amêndoas de bacabá e inajá.

As análises de variância para a composição em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados dos óleos extraídos dos frutos estão apresentadas no Apêndice 4. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação fontes de óleo x espécies, cujos resultados estão na Tabela 8.

Tabela 8. Composição em ácidos graxos dos óleos das polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

Ácidos graxos (%)	Bacabá	Inajá	Patauá	Pupunha	Tucumã
<i>Saturados</i>					
Polpa	33,73 ± 0,03 ^{bA}	32,01 ± 0,05 ^{cB}	18,59 ± 0,02 ^{eB}	37,13 ± 0,06 ^{aB}	30,18 ± 0,01 ^{dB}
Amêndoa	25,71 ± 0,03 ^{dB}	82,42 ± 0,02 ^{aA}	20,79 ± 0,05 ^{eA}	80,78 ± 0,07 ^{bA}	77,90 ± 0,12 ^{cA}
<i>Monoinsaturados</i>					
Polpa	52,39 ± 0,01 ^{eB}	53,48 ± 0,04 ^{dA}	78,30 ± 0,01 ^{aA}	56,20 ± 0,05 ^{cA}	67,50 ± 0,03 ^{bA}
Amêndoa	68,14 ± 0,02 ^{bA}	14,64 ± 0,03 ^{dB}	68,47 ± 0,04 ^{aB}	14,54 ± 0,02 ^{dB}	19,23 ± 0,09 ^{cB}
<i>Poli-insaturados</i>					
Polpa	13,88 ± 0,02 ^{bA}	14,51 ± 0,04 ^{aA}	3,12 ± 0,02 ^{dB}	6,66 ± 0,06 ^{cA}	2,32 ± 0,02 ^{eB}
Amêndoa	6,14 ± 0,04 ^{bB}	2,94 ± 0,02 ^{dB}	10,74 ± 0,03 ^{aA}	4,68 ± 0,06 ^{cB}	2,87 ± 0,03 ^{dA}

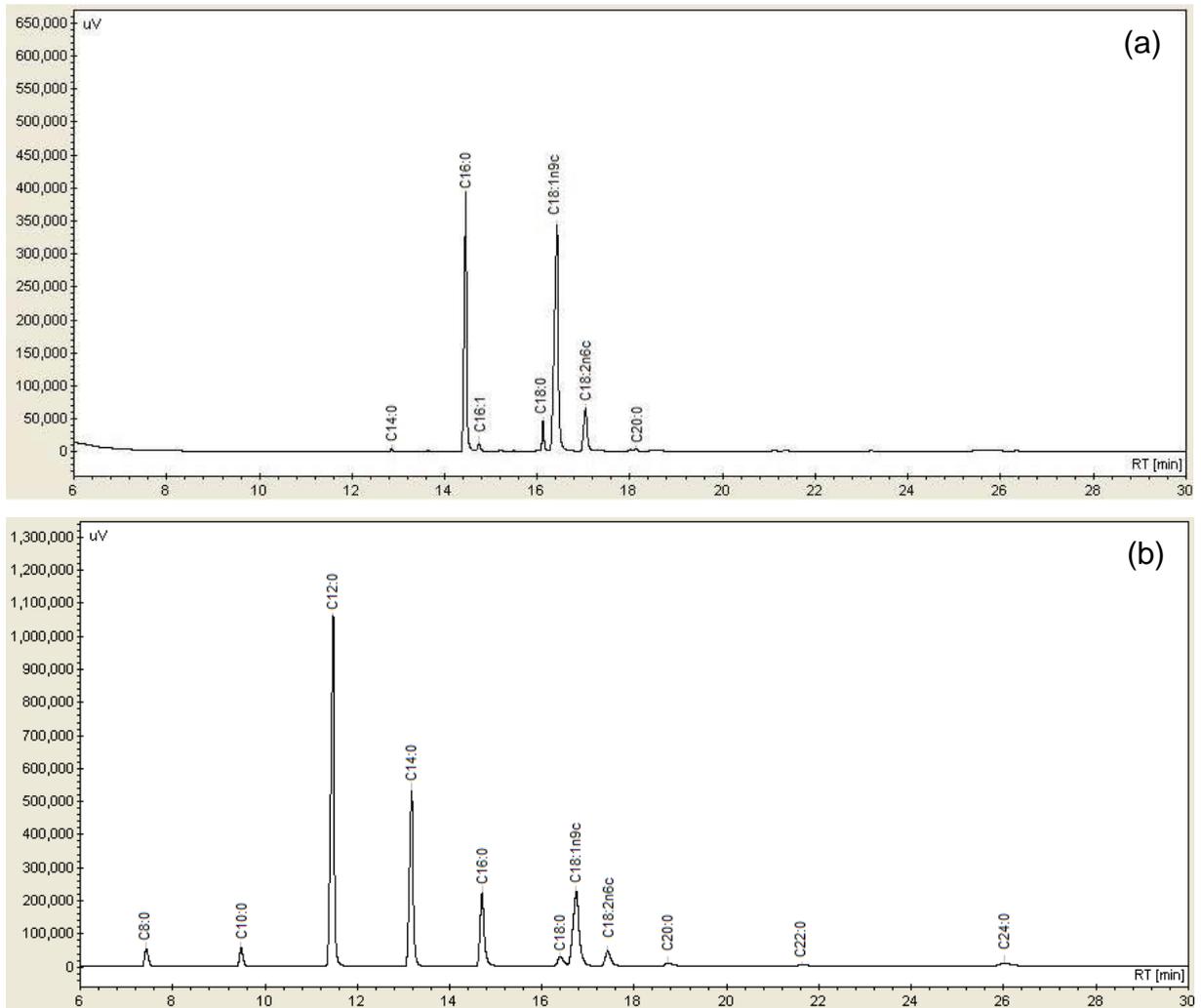
Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Conforme a Tabela 8, altas quantidades de ácidos graxos monoinsaturados foram encontradas nos óleos das polpas de patauá (78,3%) e tucumã (67,5%) e das amêndoas de bacabá (68,14%) e patauá (68,47%). Concentrações relevantes de ácidos graxos poli-insaturados foram detectados apenas nas amostras polpas de bacabá (13,88%) e inajá (14,51%) e amêndoa de patauá (10,74%). Enquanto os óleos das amêndoas de inajá, pupunha e tucumã foram os que apresentaram maiores quantidades de ácidos graxos saturados (82,42; 80,78 e 77,90%, respectivamente).

Figura 19. Cromatogramas da composição de ácidos graxos dos óleos extraídos das amêndoas de bacabá (a) e inajá (b). [Condições cromatográficas: Coluna CP-Sil 88 (60 m, 0,25 mm x 0,20 µm); Temperaturas: injetor (230°C); coluna: (90°C por 2 min, 4°C/min até 195°C, 240°C por 20,5 min); detector de ionização de chama (250°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 30 mL/min)].



Os valores encontrados do perfil de ácidos graxos para o óleo extraído da polpa de patauá corroboram com o estudo realizado por Darnet et al. (2011), onde detectaram teores de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados de 18,6, 77,5 e 3,9%, respectivamente.

As amêndoas de inajá, pupunha e tucumã analisadas neste trabalho revelaram alta concentração de ácidos graxos saturados, assim como os óleos de palmiste (*Elaeis oleifera*), coco paraguaio (*Acrocomia totay Martius*), palma (*Elaeis guineensis*), manteigas de coco (*Coco nucifera*) e cacau (*Theobroma cacao*), cujas porcentagens de saturação foram de 89, 69, 49, 91 e 63% (FIRESTONE, 2006).

De acordo com as Tabelas 9 e 10, que demonstram a distribuição dos triacilgliceróis com os números de carbonos equivalentes (NCE) dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos, é possível observar que os óleos das polpas apresentaram de 7 a 15 espécies de triacilgliceróis (46 a 54 NCE), predominando os triacilgliceróis com 52 NCE, seguidos pelos de 54 NCE, enquanto os óleos das amêndoas apresentaram entre 8 a 16 espécies de triacilgliceróis (32 a 54 NCE), sendo os triacilgliceróis 38, 40, 42 e 44 NCE os majoritários nas amostras inajá, pupunha e tucumã e os triacilgliceróis 52 e 54 NCE nas amostras bacabá e patauá.

Ressalta-se que os óleos de polpas apresentaram perfil de triacilgliceróis com maior número de carbono equivalente e mais insaturado quando comparado aos óleos de amêndoas, exceto para amostras bacabá e patauá, assim como o perfil de ácidos graxos.

5.4. Capacidade antioxidante dos óleos

As análises de variância para os dados de β -caroteno/ácido linoleico, DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+} dos óleos extraídos dos frutos amazônicos indicaram diferença significativa ($p < 0,01$) para as amostras estudadas (Apêndice 5). A Tabela 11 mostra os resultados das médias submetidas ao teste de Tukey.

Observa-se que os óleos dos frutos amazônicos apresentaram comportamentos distintos entre os sistemas β -caroteno/ácido linoleico, DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+}. A Figura 20 apresenta as curvas cinéticas dos óleos extraídos de frutos amazônicos no sistema β -caroteno/ácido linoleico.

Tabela 9. Composição teórica em triacilgliceróis dos óleos extraídos de polpas de frutos amazônicos.

Triacilglicerol	(NCE) ^a	Composição relativa (%)				
		Bacabá	Inajá	Patauí	Pupunha	Tucumã
MOM + POLa	46:1	nd	1,75	nd	1,24	nd
PPP	48:0	3,05	1,43	nd	4,40	2,02
PPaP + SOLa + POM	48:1	nd	3,66	nd	2,54	nd
LaOO	48:2	nd	1,96	nd	nd	nd
POP	50:1	15,44	9,68	4,95	19,01	15,00
PPaO + PLP + MOO	50:2	4,13	6,77	nd	9,89	nd
MLO	50:3	nd	2,26	nd	nd	nd
SOP	52:1	2,62	1,66	2,93	1,69	3,02
POO	52:2	26,04	21,80	27,00	27,39	37,11
PLO + OPaO	52:3	13,93	11,96	2,16	12,69	2,46
OLPa + PLL	52:4	1,86	1,64	nd	1,43	nd
POGa + SOO	54:2	2,21	1,87	7,99	1,22	5,08
OOO + SLO	54:3	15,82	16,38	49,06	13,16	30,60
OLO	54:4	11,74	13,48	5,90	5,35	3,05
OLL	54:5	3,14	3,69	nd	nd	nd
GaOO	56:3	nd	nd	nd	nd	1,66

Ga: Gadolênico; L: Linoleico; La: Láurico; M: Mirístico; P: Palmítico; Pa: Palmitoleico; S: Esteárico; O: Oleico. nd: não detectado.

NCE: Número de Carbono Equivalente.

^aEm X:Y, X = número de carbonos, Y = número de duplas ligações.

Tabela 10. Composição teórica em triacilgliceróis dos óleos extraídos de amêndoas de frutos amazônicos.

Triacilglicerol	(NCE) ^a	Composição relativa (%)				
		Bacabá	Inajá	Patauá	Pupunhá	Tucumã
CLaLa	32:0	nd	2,29	nd	1,74	nd
CaLaLa + CLaM	34:0	nd	2,37	nd	3,04	nd
LaLaLa + CaLaM	36:0	nd	10,90	nd	13,66	11,03
MLaLa	38:0	nd	16,90	nd	16,25	16,47
PLaLa + MLaM	40:0	nd	16,32	nd	5,47	11,92
PLaM + SLaLa + MMM	42:0	nd	7,84	nd	2,06	6,66
LaOLa	42:1	nd	11,53	nd	11,50	13,99
LaLLa	42:2	nd	2,29	nd	3,57	2,11
SLaM	44:0	nd	nd	nd	1,81	1,60
MOLa	44:1	nd	11,92	nd	10,09	13,93
MLLa	44:2	nd	2,37	nd	3,13	2,10
MOM + POLa	46:1	nd	8,43	nd	5,61	6,61
PPP	48:0	1,34	nd	nd	nd	nd
SOLa + POM + PPaO	48:1	nd	2,76	nd	2,77	2,92
LaOO	48:2	nd	4,07	nd	3,57	5,92
LaLO	48:3	nd	nd	nd	2,21	1,79
POP	50:1	11,70	nd	6,21	nd	nd
PPaO + PLP + MOO	50:2	nd	nd	nd	1,57	2,95
SOP	52:1	2,11	nd	2,66	nd	nd
POO	52:2	33,95	nd	24,86	nd	nd
PLO + OPoO	52:3	6,12	nd	8,36	nd	nd
POGa + SOO	54:2	3,06	nd	5,33	nd	nd
OOO + SLO	54:3	32,83	nd	34,68	nd	nd
OLO	54:4	8,89	nd	14,35	nd	nd
OLL + OLnO	54:5	nd	nd	3,55	nd	nd

C: Caprílico; Ca: Cáprico; Ga: Gadolênico; L: Linoleico; La: Láurico; Ln: Linolênico; M: Mirístico; P: Palmítico; Pa: Palmitoleico; S: Esteárico; O: Oleico. nd: não detectado.

NCE: Número de Carbono Equivalente.

^aEm X:Y, X = número de carbonos, Y = número de duplas ligações.

Tabela 11. Capacidade antioxidante dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

Análises	Bacabá	Inajá	Patauá	Pupunha	Tucumã
<i>β-caroteno/ácido linoleico (% I) *</i>					
Polpa	26,74 \pm 1,62 ^{dB}	77,56 \pm 0,03 ^{bA}	79,97 \pm 0,36 ^{abA}	59,77 \pm 2,53 ^{cB}	80,38 \pm 0,47 ^{aA}
Amêndoa	43,86 \pm 0,44 ^{cA}	73,58 \pm 0,51 ^{bB}	74,42 \pm 0,46 ^{bB}	71,93 \pm 0,35 ^{bA}	78,87 \pm 0,49 ^{aA}
<i>F1 **</i>					
Polpa	0,72	0,03	0,15	0,21	0,11
Amêndoa	0,56	0,08	0,15	0,22	0,14
<i>F2 **</i>					
Polpa	0,55	0,25	0,26	0,34	0,34
Amêndoa	0,51	0,24	0,22	0,28	0,08
<i>DPPH* (%)</i>					
Polpa	45,15 \pm 0,15 ^{bA}	40,36 \pm 0,14 ^{cA}	39,42 \pm 0,27 ^{dB}	64,17 \pm 0,18 ^{aA}	19,27 \pm 0,14 ^{eB}
Amêndoa	34,38 \pm 0,13 ^{cB}	28,89 \pm 0,27 ^{dB}	49,32 \pm 0,10 ^{aA}	38,82 \pm 0,05 ^{bB}	34,15 \pm 0,10 ^{cA}
<i>EC₅₀ (mg/mL) ***</i>					
Polpa	53,81	47,84	50,00	42,46	53,01
Amêndoa	45,98	52,53	44,64	48,81	56,49
<i>FRAP (μmol Trolox/100 g)</i>					
Polpa	58,42 \pm 0,09 ^{eB}	120,84 \pm 0,05 ^{dA}	173,12 \pm 0,05 ^{cB}	177,27 \pm 0,05 ^{bA}	196,39 \pm 0,10 ^{aA}
Amêndoa	148,12 \pm 0,10 ^{bA}	26,60 \pm 0,09 ^{dB}	196,36 \pm 0,05 ^{aA}	47,72 \pm 0,05 ^{cB}	25,42 \pm 0,09 ^{eB}
<i>ABTS* (μmol Trolox/100 g)</i>					
Polpa	12,64 \pm 0,19 ^{dB}	0,98 \pm 0,09 ^{eB}	16,09 \pm 0,19 ^{cB}	38,76 \pm 0,38 ^{aB}	31,64 \pm 0,38 ^{bB}
Amêndoa	59,42 \pm 0,19 ^{bA}	53,42 \pm 0,51 ^{cA}	52,09 \pm 0,19 ^{dA}	46,87 \pm 0,33 ^{eA}	70,76 \pm 0,38 ^{aA}

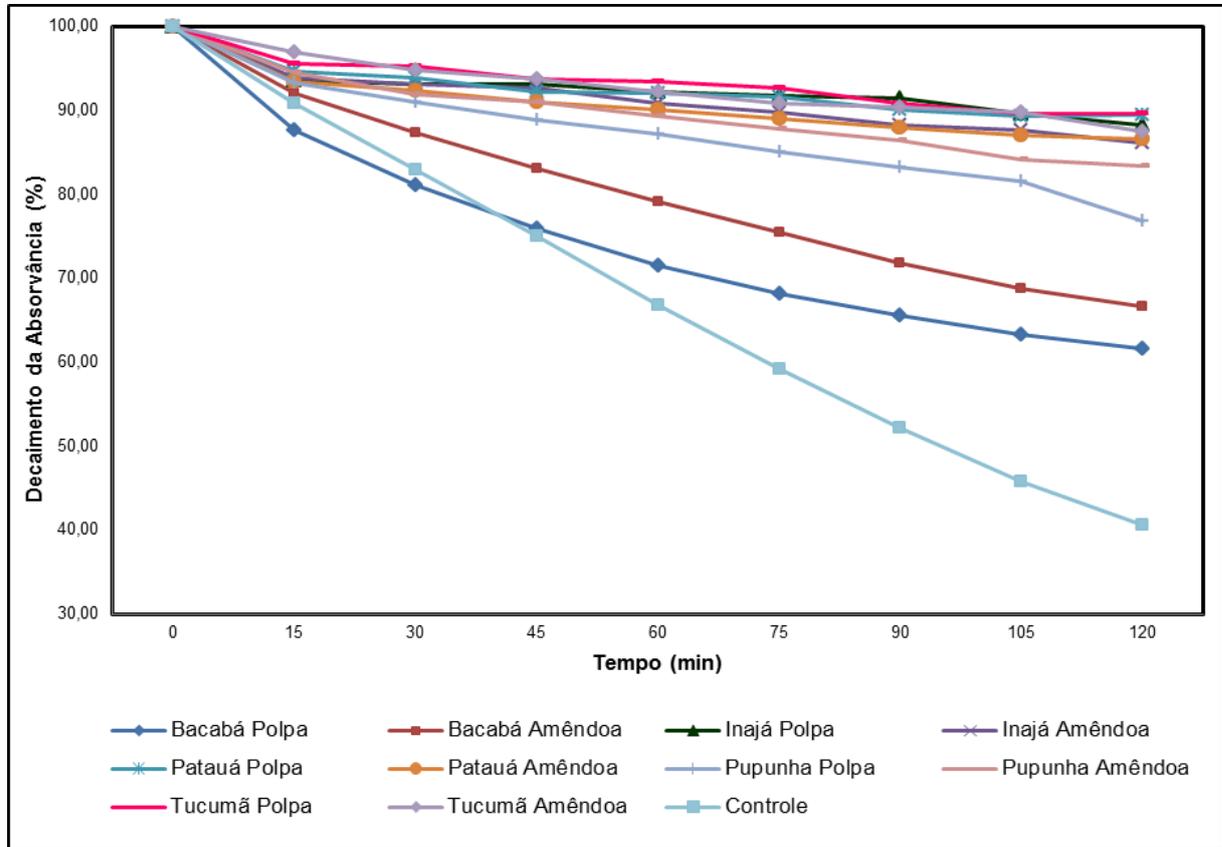
Médias \pm desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

* %, porcentagem de inibição; ** F1 e F2, fatores de inibição; *** EC₅₀, quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH* em 50%.

Figura 20. Curvas cinéticas de degradação da capacidade antioxidante dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos no sistema β -caroteno/ácido linoleico.



A presença de antioxidantes no sistema protege o ácido linoleico, prolongando o período de formação dos radicais livres (HUANG; WANG, 2004). Quanto menor a queda na absorvância da amostra, mais potente é o antioxidante em impedir a degradação do β -caroteno.

Pode-se observar, de forma geral, que nas curvas dos óleos a degradação ocorre de forma similar, sendo que no início da reação (15 min) os óleos da polpa e amêndoa de bacabá têm uma queda mais acentuada, seguida pelo óleo da polpa de pupunha. No entanto, todos os óleos analisados apresentaram porcentual de inibição superior ao controle. Para os óleos extraídos das polpas houve destaque para inajá, patauá e tucumã, com valores de inibição de 77,56; 79,97 e 80,38%, respectivamente. Nos óleos das amêndoas, pode-se observar que o tucumã apresentou maior % de inibição (78,87%) que as demais amostras. No entanto, para os óleos de inajá, patauá e pupunha, não houve diferença significativa, cujos teores oscilaram entre 71 e 74,4%. Desta forma, observa-se uma queda menos acentuada nestes óleos do início ao final da reação, mostrando-se mais eficientes na proteção

contra a degradação do β -caroteno. A amostra bacabá demonstrou a menor % de inibição, tanto para os óleos da polpa quanto da amêndoa.

A eficiência da atividade antioxidante dos óleos foi estimada pelo método das tangentes em duas partes das curvas cinéticas, segundo modificação do método feita por Moreira (1999) no método descrito por Yanishlieva e Marinova (1995). Na primeira parte da curva (entre 15 e 45 min após o início da reação) foi medida a eficiência do antioxidante de bloquear a reação em cadeia pela interação com os radicais peróxidos. Essa eficiência é medida pela relação entre as tangentes das curvas cinéticas, apresentadas pelos meios contendo o óleo e o controle (sem óleo). Os valores obtidos foram denominados fator 1 (F1). Na segunda parte da curva (entre 75 e 105 min após o início da reação) foi medida a possibilidade do antioxidante participar de outras reações durante o processo oxidativo. Essa medida é obtida pela relação entre as tangentes das curvas cinéticas apresentadas pelo meio contendo o extrato e o controle sem antioxidante. Os valores encontrados foram denominados de fator 2 (F2). Os resultados obtidos referentes a F1 e F2 podem apresentar valores maiores ou menores que 1. Se o resultado for superior a 1, então o antioxidante passa a exercer um efeito contrário, ou seja, pró-oxidante, contribuindo para as reações oxidativas.

Segundo Yanishlieva e Marinova (1995), o fator F1 representa a efetividade do antioxidante em bloquear as reações em cadeia, ocasionadas pelos radicais livres, ou seja, representa a capacidade de atuação dos compostos bioativos presentes no óleo na etapa de iniciação da oxidação. Já o fator F2 apresentaria sua ação na fase de propagação, inferindo a possibilidade do antioxidante participar de reações como a decomposição de hidroperóxidos que reagem com o oxigênio e aceleram o processo oxidativo. Quanto mais próximos de 1 estiverem os valores de F1 e F2, menor será a atividade antioxidante.

A partir da análise dos fatores F1 e F2 mostrados na Tabela 11, observa-se um comportamento cinético antioxidante relevante nos óleos analisados, principalmente para os óleos extraídos tanto das polpas quanto das amêndoas de inajá, patauá e tucumã, significando que os compostos bioativos presentes são bons sequestradores de radicais livres, capazes de bloquear a reação na etapa da iniciação. Assim, por demonstrarem valores de $F1 < 1$, possuem a capacidade de bloquear o início da reação de oxidação. Dessa forma, são classificados como

sendo do tipo I, ou seja, bons bloqueadores de reações oxidativas (RIBÉREAU-GAYON, 1968).

Os resultados mostram que os óleos estudados, de modo geral, podem inibir a oxidação tanto por mecanismos primários (caracterizados pela medida de F1) quanto secundários (medidos por F2), fato refletido na alta porcentagem de inibição mostrada na Figura 20.

Todos os óleos demonstraram capacidade sequestradora do radical DPPH[•], no entanto, os óleos da polpa de tucumã e da amêndoa de inajá foram os menos efetivos. O óleo da polpa de pupunha apresentou atividade antioxidante superior a 50%, com valor de 64,17%.

A quantidade de óleo necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50% (EC₅₀) variou de 42,46 a 56,49 mg óleo/mL DPPH[•] para os óleos da polpa da pupunha e amêndoa de tucumã, respectivamente. Em estudo realizado por Hernández, Fregapane e Moya (2009), com óleo extraído da polpa de patauá, encontraram valor de EC₅₀ de 46,7 mg óleo/mL DPPH[•]; tal valor se aproxima do encontrado no presente estudo.

O sistema FRAP é comumente utilizado para estudar a capacidade antioxidante de frutos e plantas. A capacidade antioxidante dos óleos extraídos das polpas variou de 58,42 µmol Trolox/100 g para o óleo de bacabá a 196,39 µmol Trolox/100 g para o de tucumã. Para as amêndoas, destacaram os óleos de bacabá (148,12 µmol Trolox/100 g) e patauá (196,36 µmol Trolox/100 g). Szydłowska-Czerniak et al. (2008) em estudo com diferentes óleos vegetais sobre a capacidade antioxidante pelo método de FRAP encontraram valores de 39,5-339,6 µmol sulfato ferroso/100 g. Além disso, outros autores encontraram resultados semelhantes para óleos de oliva e girassol, 152 e 65,3 µmol Trolox/100 g, respectivamente, e valores de 40,0, 10,8, 15,3 e 10,0 µmol Trolox/100 g foram obtidos para óleos de canola, azeite, girassol e milho, respectivamente (CHEUNG; SZETO; BENZIE, 2007; SAURA-CALIXTO, GOÑI, 2006).

Para o sistema da capacidade antioxidante por meio do ABTS^{•+}, os óleos das polpas dos frutos amazônicos apresentaram valores bem inferiores aos óleos das amêndoas. Nos óleos das polpas merece destaque a pupunha (38,76 µmol Trolox/100 g), já entre as amêndoas, o tucumã foi o óleo que apresentou maior capacidade antioxidante, com 70,76 µmol Trolox/100 g. Nakib et al. (2010), em estudo realizado com óleos de oliva extra virgem de dois cultivares da Tunísia,

encontraram 2,42 $\mu\text{mol Trolox/kg}$ para o cultivar *Chétoui* e 0,61 $\mu\text{mol Trolox/kg}$ para o *Chemlali*. Contreras-Calderón et al. (2011) estudaram a capacidade antioxidante de cascas, polpas e sementes de vinte e quatro frutas exóticas da Colômbia e encontraram variações de 4,93-1.690 $\mu\text{mol Trolox/g}$ para o sistema FRAP e de 13,9-1.700 $\mu\text{mol Trolox/g}$ para o sistema ABTS^{•+}. As amostras analisadas neste estudo apresentaram valores dentro desta variação observada.

A análise de correlação de Pearson entre os sistemas de capacidade antioxidante (β -caroteno/ácido linoleico, DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+}) e índice de estabilidade oxidativa, em Rancimat, está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12. Coeficientes de correlação de Pearson entre os sistemas de capacidade antioxidante (β -caroteno/ácido linoleico, DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+}) e índice de estabilidade oxidativa (IEO), para polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

Sistemas de capacidade antioxidante	Polpas			
	β -caroteno	DPPH [•]	FRAP	ABTS ^{•+}
β -caroteno/ácido linoleico	1,00*	-0,44	0,79*	0,05
DPPH [•]	-0,44	1,00*	-0,21	0,17
FRAP	0,79*	-0,21	1,00*	0,64*
ABTS ^{•+}	0,05	0,17	0,64*	1,00*
IEO	-0,09	0,57	0,47	0,89*

Sistemas de capacidade antioxidante	Amêndoas			
	β -caroteno	DPPH [•]	FRAP	ABTS ^{•+}
β -caroteno/ácido linoleico	1,00*	0,17	-0,44	0,01
DPPH [•]	0,17	1,00*	0,74*	-0,34
FRAP	-0,44	0,74*	1,00*	-0,22
ABTS ^{•+}	0,01	-0,34	-0,22	1,00*
IEO	0,65*	0,09	-0,38	0,62*

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

Embora, alguns métodos antioxidantes produzam resultados diferentes ou mesmo contraditórios, tornando-se algumas vezes impossível qualquer comparação entre eles, a capacidade antioxidante dos óleos dos frutos amazônicos, avaliada pelos diferentes sistemas, apresentaram tendências similares com correlações

significativas para o sistema ABTS^{•+} e índice de estabilidade oxidativa tanto para os óleos extraídos das polpas (0,89) quanto para os extraídos das amêndoas (0,62), assim como para o método β -caroteno/ácido linoleico e estabilidade oxidativa nos óleos extraídos das amêndoas dos frutos amazônicos (0,65).

Porém, os demais sistemas de capacidade antioxidante não obtiveram correlação positiva e significativa com o índice de estabilidade oxidativa. Na literatura, apenas Arranz, Pérez-Jiménez e Saura-Calixto (2008) encontraram correlação significativa entre os métodos de DPPH[•] e Rancimat, entretanto, segundo estes autores a comparação entre os dois métodos é difícil, uma vez que cada um deles foca diferentes aspectos da capacidade antioxidante dos óleos.

Nos óleos extraídos das polpas, também obteve-se correlação positiva e significativa entre os métodos FRAP e ABTS^{•+}, com coeficiente de 0,64, e FRAP e β -caroteno/ácido linoleico (0,79). Nos óleos das amêndoas observou-se a mesma correlação entre os sistemas DPPH[•] e FRAP (0,74).

Autores também têm encontrado correlações positivas e significativas entre os métodos de DPPH[•] e ABTS^{•+}, para análises de óleos de palma e outros óleos vegetais como oliva, canola, arroz, girassol, milho e *blendes* de óleos, obtidos por diferentes tipos de solventes (SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2008; SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2011).

5.5. *Constituintes bioativos dos óleos*

O Apêndice 6 apresenta as análises de variância para os conteúdos de esteróis dos óleos extraídos dos frutos amazônicos. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para as amostras estudadas.

A identificação detalhada e quantificada dos constituintes bioativos, esteróis, presentes nos óleos extraídos dos frutos amazônicos está apresentada na Tabela 13. Observa-se que os resultados diferiram significativamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) para os óleos dos frutos estudados.

Os fitosteróis são os constituintes que estão presentes em menor quantidade na fração insaponificável da matéria vegetal. A maioria dos óleos vegetais contém de 100-1.500 mg/100 g de óleo, sendo o β -sitosterol presente em maior quantidade (FERNANDES; CABRAL, 2007).

Tabela 13. Composição em fitosteróis dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

Fitosteróis (mg/100 g)	Bacabá	Inajá	Pataúá	Pupunha	Tucumã
<i>Colesterol</i>					
Polpa	2,56 ± 0,03 ^{aA}	1,08 ± 0,07 ^{bA}	nd	nd	nd
Amêndoa	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Campesterol</i>					
Polpa	12,87 ± 0,01 ^{aA}	3,58 ± 0,17 ^{bA}	3,28 ± 0,05 ^{cA}	2,71 ± 0,09 ^{dA}	1,77 ± 0,10 ^{eA}
Amêndoa	1,66 ± 0,05 ^{bB}	2,31 ± 0,03 ^{aB}	0,69 ± 0,10 ^{cB}	0,88 ± 0,04 ^{cB}	1,73 ± 0,15 ^{bA}
<i>Estigmasterol</i>					
Polpa	10,72 ± 0,03 ^{aA}	1,37 ± 0,13 ^{dA}	1,76 ± 0,06 ^{cB}	2,28 ± 0,20 ^{bA}	1,40 ± 0,14 ^{dA}
Amêndoa	4,32 ± 0,06 ^{aB}	1,33 ± 0,17 ^{cA}	2,81 ± 0,23 ^{bA}	nd	0,82 ± 0,08 ^{dB}
<i>β-sitosterol</i>					
Polpa	43,82 ± 0,11 ^{dB}	65,41 ± 0,14 ^{cB}	13,69 ± 0,11 ^{aB}	164,17 ± 0,13 ^{aB}	66,94 ± 0,05 ^{bB}
Amêndoa	110,65 ± 0,08 ^{bA}	67,59 ± 0,14 ^{dA}	45,40 ± 0,26 ^{aA}	268,85 ± 0,08 ^{aA}	105,31 ± 0,09 ^{cA}
<i>Estigmastanol</i>					
Polpa	nd	0,64 ± 0,03 ^{bB}	nd	nd	3,89 ± 0,21 ^{aA}
Amêndoa	6,54 ± 0,08 ^{aA}	2,79 ± 0,06 ^{cA}	nd	nd	3,20 ± 0,03 ^{bB}
<i>Δ-5-avenasterol</i>					
Polpa	12,71 ± 0,16 ^{bA}	11,87 ± 0,10 ^{dA}	15,20 ± 0,18 ^{aB}	nd	12,18 ± 0,11 ^{cA}
Amêndoa	3,15 ± 0,05 ^{eB}	11,94 ± 0,12 ^{cA}	25,16 ± 0,08 ^{aA}	12,97 ± 0,07 ^{bA}	4,80 ± 0,16 ^{dB}
<i>Δ-7-avenasterol</i>					
Polpa	nd	nd	12,76 ± 0,06 ^{aB}	nd	12,83 ± 0,22 ^{aA}
Amêndoa	14,52 ± 0,28 ^{bA}	nd	34,32 ± 0,11 ^{aA}	13,65 ± 0,13 ^{cA}	2,57 ± 0,09 ^{dB}
<i>Total</i>					
Polpa	82,68 ± 0,02 ^{dB}	83,95 ± 0,08 ^{cB}	46,69 ± 0,20 ^{eB}	169,17 ± 0,14 ^{aB}	99,01 ± 0,26 ^{bB}
Amêndoa	140,84 ± 0,40 ^{bA}	85,96 ± 0,20 ^{eA}	108,39 ± 0,22 ^{dA}	296,34 ± 0,28 ^{aA}	118,44 ± 0,03 ^{cA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

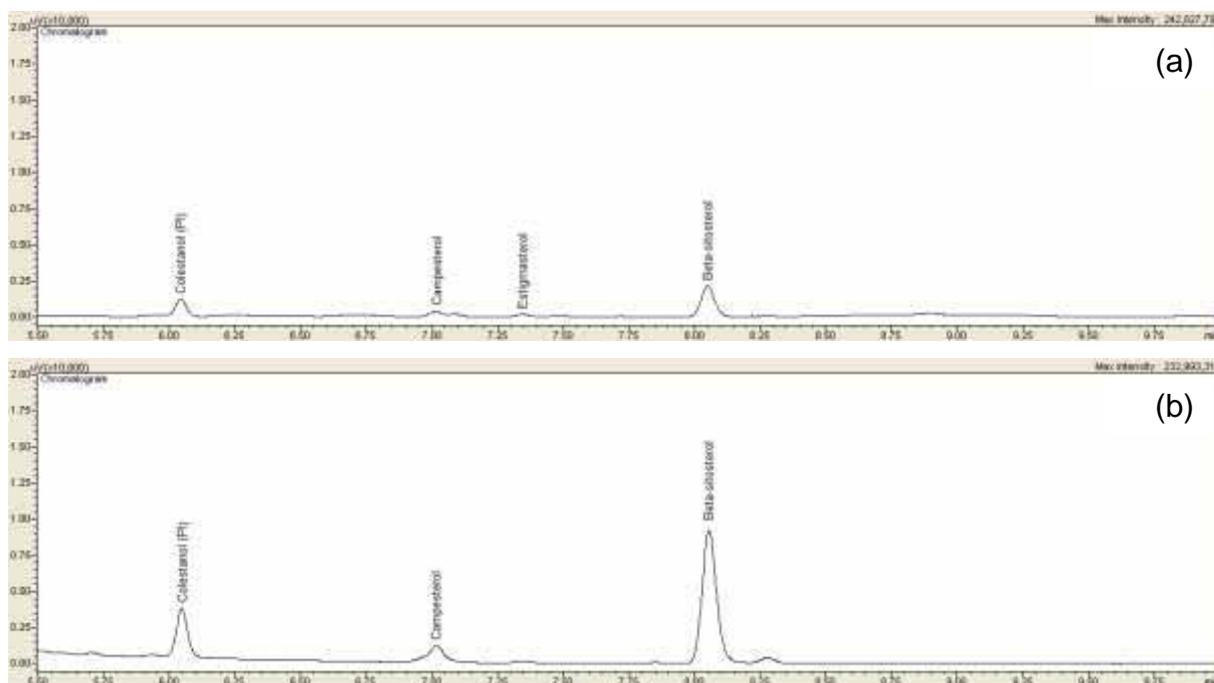
a,b,... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B,... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado (colesterol $\leq 0,65$ mg/100 g; campesterol $\leq 5,20$ mg/100 g; estigmasterol $\leq 5,60$ mg/100 g; estigmastanol $\leq 4,25$ mg/100 g; Δ-5-avenasterol $\leq 5,60$ mg/100 g; Δ-7-avenasterol $\leq 5,92$ mg/100 g).

A quantidade de fitosteróis totais foi significativamente maior nos óleos das amêndoas do que das polpas. Para as polpas, os valores de esteróis totais variaram de 46,69 mg/100 g para o óleo de patauá a 169,17 mg/100 g para pupunha (Figura 21a). Nas amêndoas, o maior teor foi encontrado no óleo de pupunha, seguido pelo bacabá, com 296,34 e 140,84 mg/100 g, respectivamente (Figura 21b).

Figura 21. Cromatogramas da composição de fitosteróis dos óleos extraídos da polpa (a) e amêndoa (b) de pupunha. [Condições cromatográficas: Coluna RTX 5 (30 m, 0,25 mm x 0,25 μ m); Temperaturas: injetor (280°C); coluna: (300°C em isoterma por 12 min); detector de ionização de chama (320°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 40 mL/min)].



Os valores totais obtidos são comparáveis àqueles reportados pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009) para óleos vegetais como o de palma (30-70 mg/100 g), coco (40-120 mg/100 g) e soja (180-450 mg/100 g).

O campesterol, estigmasterol e β -sitosterol foram encontrados em todos os óleos, sendo o β -sitosterol o mais abundante. Bony et al. (2012) analisaram o óleo extraído da polpa de tucumã, obtendo teores de fitosteróis totais de 149,72 mg/100 g, tendo o β -sitosterol como predominante (48,82 mg/100 g), semelhantes aos teores encontrados nesse trabalho.

Nos óleos extraídos dos frutos, o colesterol foi detectado somente nas polpas de bacabá e inajá, com 2,56 e 1,08 mg/100 g, respectivamente. Já o

estigmastanol foi quantificado nas amostras de inajá e tucumã, além da amêndoa de bacabá, sendo que nos óleos dessas polpas os teores foram superiores aos das amêndoas.

Dentre as amostras estudadas, apenas na polpa de pupunha não foi detectado o Δ -5-avenasterol. Nos demais óleos, os teores oscilaram entre 3-25 mg/100 g. Nos óleos também foram identificados teores significativos de Δ -7-avenasterol.

Segundo alguns estudos, óleos extraídos de frutos apresentam significativas fontes de fitosteróis. Masson, Camilo e Torija (2008) caracterizaram o óleo extraído de coco de palma chileno (*Jubae chilensis*) e obtiveram teores de fitosteróis totais de 100,5 mg/100 g. Em óleos extraídos de castanhas de frutas brasileiras, Costa et al. (2010) encontraram 25,0 mg/100 g de fitosteróis totais para óleos de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) e 119 mg/100 g em óleo de inajá (*Maximiliana maripa* D.), sendo o β -sitosterol o isômero majoritário, 79,5 mg/100 g, assim como no presente estudo.

Marangoni e Poli (2010), em revisão sobre o conteúdo de fitosteróis em diversos alimentos, constataram que os teores de fitosteróis totais decresceram de 30 a 18 mg/100 g na seguinte ordem: arroz (*Oryza sativa*) > laranja (*Citrus sinensis* L.) > limão (*Citrus limon*). Djenontin et al. (2012), em estudo sobre a composição de óleo extraído de amêndoas de andiroba (*Carapa procera*), encontraram 249 mg/100 g de fitosteróis totais, próximo ao encontrado para amêndoa de pupunha.

As análises de variância para a composição em tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos extraídos dos frutos estão apresentadas no Apêndice 7. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação fontes de óleo x espécies, cujos resultados estão na Tabela 14. Os óleos extraídos dos frutos amazônicos apresentaram perfis de tocoferóis distintos. Os óleos extraídos da polpa e amêndoa de bacabá, em particular, não apresentaram nenhum isômero de tocoferóis em sua composição.

Tabela 14. Composição em tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos extraídos de polpas e amêndoas de frutos amazônicos.

	Bacabá	Inajá	Pataua	Pupunha	Tucumã
Tocotoferóis (mg/kg)					
Alfa					
Polpa	nd	nd	7,57 ± 0,15 ^{cb}	81,13 ± 0,31 ^{aA}	12,93 ± 0,23 ^{bb}
Amêndoa	nd	nd	170,20 ± 0,95 ^{aA}	19,70 ± 0,26 ^{bb}	17,70 ± 0,26 ^{cA}
Gama					
Polpa	nd	5,83 ± 0,15 ^{aA}	nd	nd	nd
Amêndoa	nd	nd	nd	nd	1,23 ± 0,06 ^{aA}
Delta					
Polpa	nd	35,40 ± 0,20 ^{aA}	nd	nd	nd
Amêndoa	nd	nd	nd	nd	nd
Total					
Polpa	nd	41,23 ± 0,06 ^{bA}	7,57 ± 0,15 ^{db}	81,13 ± 0,31 ^{aA}	12,93 ± 0,23 ^{bb}
Amêndoa	nd	nd	170,20 ± 0,95 ^{aA}	19,70 ± 0,26 ^{bb}	18,93 ± 0,31 ^{bA}
Vitamina E*					
Polpa	nd	0,94 ± 0,01 ^{dA}	7,57 ± 0,15 ^{cb}	81,13 ± 0,31 ^{aA}	12,93 ± 0,23 ^{bb}
Amêndoa	nd	nd	170,20 ± 0,95 ^{aA}	19,70 ± 0,26 ^{bb}	17,82 ± 0,27 ^{cA}
Carotenoides totais (µg β-caroteno/g)					
Polpa	nd	160,90 ± 0,23 ^{bA}	23,39 ± 0,09 ^{dA}	92,92 ± 0,88 ^{cA}	183,72 ± 0,24 ^{aA}
Amêndoa	16,80 ± 0,44 ^{aA}	6,87 ± 0,17 ^{bb}	21,37 ± 0,56 ^{aA}	7,07 ± 0,09 ^{bb}	7,12 ± 0,27 ^{bb}
Vitamina A (RAE/g)**					
Polpa	nd	13,41 ± 0,02 ^{bA}	1,95 ± 0,01 ^{dA}	7,74 ± 0,07 ^{cA}	15,31 ± 0,02 ^{aA}
Amêndoa	1,40 ± 0,04 ^{bA}	0,57 ± 0,01 ^{cb}	1,78 ± 0,05 ^{ab}	0,59 ± 0,01 ^{cb}	0,59 ± 0,02 ^{cb}
Compostos fenólicos totais (mg EAG/g)***					
Polpa	2,49 ± 0,02 ^{cb}	2,04 ± 0,02 ^{dA}	3,84 ± 0,02 ^{ab}	2,98 ± 0,04 ^{bA}	2,43 ± 0,01 ^{cA}
Amêndoa	3,09 ± 2,14 ^{bA}	1,82 ± 0,01 ^{eb}	4,04 ± 0,11 ^{aA}	2,64 ± 0,09 ^{cb}	2,36 ± 0,01 ^{dA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b,... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B,... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

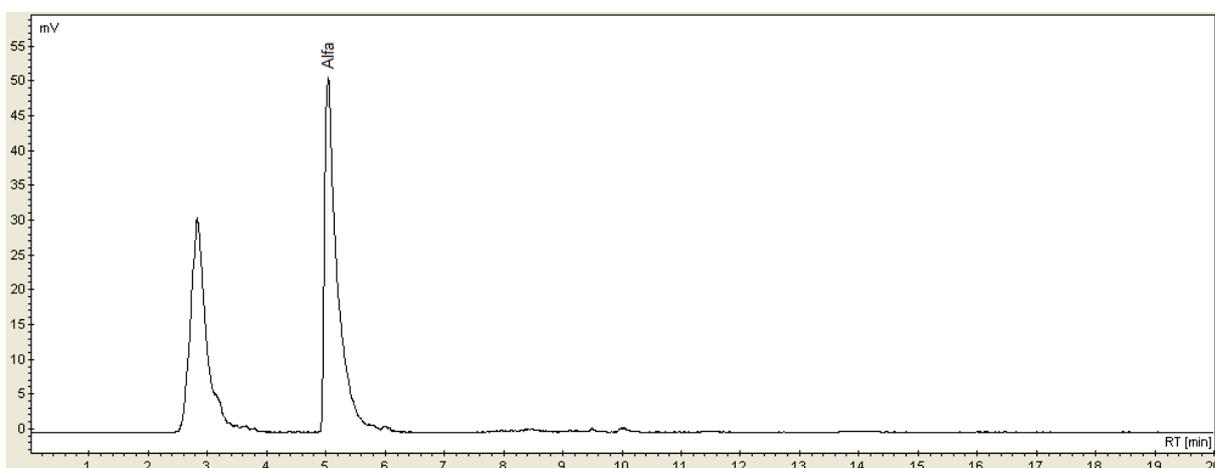
* Quantidade de Vitamina E expressa como equivalentes de α-tocoferol (mg/kg). Os fatores de conversão para a Vitamina E foram os seguintes: α-tocoferol x 1,00; β-tocoferol x 0,40; γ-tocoferol x 0,1; δ-tocoferol x 0,01 (MCLAUGHLIN; WEHRAUCH, 1979); **RAE: Retinol activity Equivalent, onde 1 RAE = 1µg de retinol = 12µg β-caroteno (NAP, 2001); ***mg EAG/g: miligrama de equivalente de ácido gálico por grama de amostra.

nd: não detectado (alfa ≤ 3,15 mg/kg, gama ≤ 8,65 mg/kg, delta ≤ 2,30 mg/kg).

Entre as polpas a que apresentou óleo com maior teor de tocoferóis totais foi a de pupunha (81,13 mg/kg), seguida pela de inajá (41,23 mg/kg). Já para as amêndoas, a de patauá obteve óleo com maior conteúdo de tocoferóis totais (170,20 mg/kg - Figura 22), seguida pelas amêndoas de pupunha e tucumã, cujos teores não diferiram muito.

Nos óleos vegetais, os tocoferóis protegem os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica, e no organismo humano apresentam atividade biológica de vitamina E. A baixa quantidade de tocoferóis encontrada nos óleos das amêndoas (exceto para patauá) deve estar relacionada à pequena necessidade de proteção dos ácidos graxos insaturados por estes compostos, que são menos susceptíveis à oxidação.

Figura 22. Cromatogramas da composição de tocoferóis dos óleos extraídos da amêndoa de patauá. [Condições cromatográficas: Coluna Microsorb 100 Si (0,5 μm , 250 mm x 4,6 mm); eluição isocrática de fase móvel n-hexano:isopropanol (95,5:0,5%) com fluxo de 1,2 mL/min; detector de fluorescência ($\lambda_{\text{excitação}}$ 290 nm e $\lambda_{\text{emissão}}$ 330 nm)].



Outros óleos vegetais com alto grau de saturação também revelaram um conteúdo de tocoferóis mais baixo, como o coco, cujo teor está entre 0 e 44 mg/kg; babaçu, entre 67 e 128 mg/kg; e, manteiga de cacau, entre 25 e 220 mg/kg (MASSON; CAMILO; TORIJA, 2008).

O α -tocoferol foi predominante nos óleos de polpas e amêndoas das amostras de patauá, pupunha e tucumã, representando 100% do total de tocoferóis, exceto no óleo da amêndoa de tucumã. O α -tocoferol é a forma mais comum de

vitamina E, apresentando a mais alta atividade (100%). Outros óleos também apresentam o α -tocoferol como predominante, como o óleo de palma (98,7%), algodão (50,9%) e girassol (96,13%) (KAMAL-ELDIN, 2006). Masson, Camilo e Torija (2008) encontraram teor de tocoferóis totais de 84 mg/kg no óleo de coquinho chileno, sendo que o α -tocoferol também foi predominante, correspondendo a 45% desse total. No azeite de oliva extra virgem, o conteúdo de tocoferóis totais foi de 260 mg/kg e o α -tocoferol representou 92% (SCHWARTZ et al., 2008)

O δ -tocoferol foi detectado apenas no óleo da polpa de inajá, em concentração de cerca de 35 mg/kg, sendo este o isômero predominante neste óleo, representando cerca de 86% do total de tocoferóis. Enquanto o α -tocoferol apresenta a maior atividade de vitamina E, o γ - e o δ -tocoferol possuem maior atividade antioxidante (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). Nos óleos refinados de girassol e canola, as quantidades de δ -tocoferol foram de 9,2 e 6,1 mg/kg, respectivamente (TUBEROSO et al., 2007).

Valores superiores ao do presente estudo foram encontrados em pesquisas realizadas sobre constituintes bioativos em sementes oleaginosas. Bozan e Temelli (2008) obtiveram valor de 141 mg/kg de tocoferóis em sementes de linhaça (*Linum usitatissimum*) e, Alasalvar et al. (2009) detectaram quantidades significantes de tocoferóis totais em avelãs (*Corylus avellana* L.) com valor de 463 mg/kg. Em revisão sobre os benefícios das castanhas relacionados com a saúde, Yang (2009) encontrou 122 mg/kg de tocoferóis totais para a macadâmia (*Macadamia integrifolia*) e 291 mg/kg para o pistache (*Pistacia vera* L.). Enquanto Costa e Jorge (2011) ao avaliarem óleos de castanhas e nozes, detectaram 11, 123, 172 e 180 mg/kg de tocoferóis totais para as castanhas do Gurguéia, Brasil, sapucaia e noz pecã, respectivamente. Luzia e Jorge (2012) analisando as concentrações de tocoferóis de óleos extraídos de diferentes frutos do cerrado brasileiro, encontraram valores de tocoferóis totais que oscilaram entre 92,57 e 1346,22 mg/kg para as amostras pequi e buriti, respectivamente.

Em relação ao conteúdo de vitamina E, expresso como α -tocoferol presente nos óleos extraídos de frutos amazônicos, os resultados variaram de 0,94 mg/kg para o óleo da polpa de inajá a 170,20 mg/kg para o da amêndoa de patauá, não sendo detectada nos óleos de bacabá e na amêndoa de inajá. O valor de ingestão diária de vitamina E, no Brasil, é controlado pelo Ministério da Saúde que recomenda 2,7 mg/dia para lactentes (0 a 11 meses de idade), 5-7 mg/dia para crianças (1 a 10

anos de idade) e 10 mg/dia para adultos e gestantes, a fim de desempenhar papel preventivo no surgimento de doenças (BRASIL, 2005a). Diante disso, os óleos extraídos dos frutos amazônicos patauá, pupunha e tucumã são uma boa fonte dessa vitamina, especialmente a amêndoa de patauá.

Conforme Tabela 14, a quantidade de carotenoides totais, expressos como β -caroteno, foi significativamente maior nos óleos das polpas do que das amêndoas, exceto para o óleo de bacabá cujo teor de carotenoides totais não foi detectado. Uma importante função dos carotenoides nos alimentos é a de pigmento, sendo responsáveis pela cor amarela ou avermelhada da maioria dos óleos vegetais. Assim, tal fato era esperado pela cor bem mais intensa observada nos óleos das polpas, com tonalidades entre o amarelo e laranja. Os óleos das amêndoas apresentaram coloração amarela bem clara.

Entre as polpas, a que apresentou maior teor de carotenoides foi a de tucumã, seguido pela de inajá, com uma quantidade duas vezes maior que o óleo da polpa de pupunha e seis vezes maior que o de patauá. Entre as amêndoas, os óleos de bacabá e patauá obtiveram maiores teores de carotenoides totais 16,80 e 21,37 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, seguidos pelos demais óleos.

Além da função de corantes naturais, os carotenoides atuam de forma benéfica na saúde humana, tanto pela ação antioxidante como pela capacidade, de alguns carotenoides, de conversão em vitamina A no organismo, sendo o principal o β -caroteno. Pesquisas demonstram que o consumo de alimentos ricos em carotenoides pró-vitamínicos A pode suprir quantidades significativas dessa vitamina em animais e humanos (SIQUEIRA et al., 2007).

Segundo Ramadan e Mörsel (2003), o nível de pigmentos depende do estágio de maturação do fruto, do processo de extração e das condições de estocagem do óleo. Sendo assim, os óleos extraídos de frutos jovens apresentam a clorofila como pigmento predominante, enquanto que aqueles extraídos de frutos com maior nível de maturação contêm maior quantidade de carotenoides.

Lima et al. (2007) analisaram a polpa e amêndoa de pequi, obtendo teores de carotenoides totais de 72,50 $\mu\text{g/g}$ para a polpa e 2,95 $\mu\text{g/g}$ para a amêndoa. Assim como observado para todos os óleos de frutos do presente estudo, a concentração de carotenoides totais foi bem maior nas polpas do que nas amêndoas dos frutos.

Entre a família das palmáceas, o buriti é umas das palmeiras que apresenta fruto com maior quantidade de carotenoides. De acordo com a tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos, a polpa de buriti contém cerca de 446 µg/g de carotenoides totais (RODRIGUES-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). Esse valor foi superior ao observado para todos os óleos do presente estudo. Dentre os diversos frutos do cerrado analisados por Luzia e Jorge (2012), o buriti foi o que apresentou maior teor de carotenoides totais, 16,70 µg de β-caroteno/g, seguido pelo jenipapo, com 14,41 µg de β-caroteno/g, valores próximos ao encontrado neste estudo para amêndoa de bacabá.

Parry et al. (2005) avaliaram os óleos das sementes de framboesa, mirtilo e amora e encontraram teores de carotenoides totais variando de 7,07 a 16,82 µg/g. Os óleos de germe e fibra de milho apresentaram conteúdo de carotenoides de 5 e 80,1 µg/g, respectivamente (MOREAU; JOHNSTON; HICKS, 2007). Esses valores são bem inferiores aos apresentados por todos os óleos das polpas do presente trabalho, porém são maiores que os obtidos nos óleos das amêndoas.

Em óleo extraído de polpa de tucumã (*Astrocaryum vulgare* M.), Bony et al. (2012) quantificaram valor de 1.637,10 µg/g de carotenoides totais, enquanto Ferreira et al. (2008) encontraram teor de 218,42 µg/g. Hernández, Fregapane e Moya (2009) obtiveram valor de 10,9 µg/g de carotenoides totais em óleos extraídos da polpa de pataúá, valor inferior ao encontrado no presente estudo. Em estudo realizado por Rojas-Garbanzo et al. (2011), foi possível verificar a presença de carotenoides totais no óleo da polpa de pupunha, cujo teor foi 159,8 µg/g. Girish, Pratape e Prasada Rao (2012) analisaram a composição de carotenoides em óleo extraído de feijão-da-índia (*Vigna Mungo* L.) e quantificaram 0,42 µg/g de carotenoides totais.

Considerando-se a razão de conversão de 12 µg de β-caroteno em 1 µg de retinol (NAP, 2001), 50 g de óleos extraídos das polpas de inajá e tucumã fornecem 670,5 e 765 µg de retinol, respectivamente. O valor de ingestão diária de vitamina A, no Brasil, é controlada pelo Ministério da Saúde que recomenda 375-400 mg de retinol/dia para lactentes (0 a 11 meses de idade), 400-500 mg de retinol/dia para crianças (1 a 10 anos de idade), 600 mg de retinol/dia para adultos e 800 mg de retinol/dia para gestantes, a fim de desempenhar papel preventivo no surgimento de doenças (BRASIL, 2005a). Diante disso, os óleos extraídos das polpas dos frutos amazônicos inajá e tucumã são uma boa fonte dessa vitamina.

A Tabela 14 mostra a quantidade média de compostos fenólicos totais presentes nos óleos extraídos das polpas e amêndoas dos frutos. Verifica-se que todos os óleos apresentaram importantes teores de compostos fenólicos, porém a quantidade de fenólicos foi significativamente superior nos óleos das amêndoas de bacabá e patauá e nas polpas dos óleos de inajá, pupunha e tucumã.

Para os óleos das polpas o que apresentou maior teor de fenólicos foi o do patauá, com 3,84 mg EAG/g, seguido pela polpa da pupunha (2,98 mg EAG/g). Entre as amêndoas, a que obteve óleo com maior quantidade de compostos fenólicos foi de patauá com 4,04 mg EAG/g, seguido de bacabá com 3,09 mg EAG/g.

Os valores de compostos fenólicos totais obtidos no presente trabalho são comparáveis aos encontrados em outros tipos de óleos. Em óleos extraídos de sementes de condimentos (cebola, salsa, cardamomo, verbasco e cardo) foram detectados valores de compostos fenólicos totais de 1,50 a 3,35 mg EAG/g (PARRY et al., 2006) e em óleos de sementes de mirtilo, framboesa e amora de 1,73 a 2,00 mg EAG/g (PARRY et al., 2005). Segundo os autores, o solvente de extração apresenta forte influência na determinação de polifenóis totais, uma vez que a polaridade do solvente interfere nos tipos de compostos extraídos (EROL; SARI; VELIOGLU, 2010).

Tuberoso et al. (2007) analisaram o conteúdo de compostos fenólicos totais presentes em alguns óleos tradicionais, como a colza, amendoim, azeitona, soja e outros, e a melhor fonte desses compostos era o azeite de oliva, que apresentou um montante de cerca de 0,4 mg EAG/g, inferiores aos encontrados neste estudo. Luzia e Jorge (2012) as quantidades de compostos fenólicos totais nos óleos de frutos do cerrado brasileiro variaram entre 0,70 mg EAG/g, para o óleo de sementes de baru a 4,59 mg EAG/g, para o óleo de sementes de buriti.

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 apresentaram conteúdos fenólicos significativamente maiores do que as polpas, sendo todas as amostras fontes desse composto. Entre as amostras, a amêndoa de guariroba se destacou devido ao seu maior teor de compostos fenólicos totais (5,16 mg EAG/g).

A análise de correlação de Pearson entre os ácidos graxos (saturados, monoinsaturados e poli-insaturados) e os constituintes bioativos (β -sitosterol,

fitosteróis totais, α -tocoferol, tocoferóis totais e carotenoides totais) dos óleos estudados está apresentada na Tabela 15.

Como apresentado na Tabela 15, os óleos das polpas dos frutos apresentaram correlação significativa para os teores de β -sitosterol e fitosteróis totais em relação aos ácidos graxos saturados (0,76 e 0,80). Observou-se que um aumento nas porcentagens de ácidos graxos saturados foi acompanhado por um aumento desses bioativos.

Observa-se que os óleos extraídos das amêndoas de frutos amazônicos obtiveram correlações significativas, entre os teores de α -tocoferol, tocoferóis totais e carotenoides totais em relação aos ácidos graxos poli-insaturados (0,89, 0,88 e 0,93), indicando que os óleos que contêm maiores quantidades de ácidos graxos poli-insaturados apresentam maiores teores desses bioativos. No entanto, as melhores correlações foram entre os teores de carotenoides totais e ácidos graxos. Constatou-se correlação significativa (0,97) entre os teores de ácidos graxos monoinsaturados e carotenoides totais, enquanto para a concentração de ácidos graxos saturados, essa correlação foi negativa e significativa (-0,98), constatando-se que quanto maior a saturação do óleo menor a concentração de carotenoides em óleos extraídos das amêndoas.

Tabela 15. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ácidos graxos (saturados (AGS), monoinsaturados (AGM) e poli-insaturados (AGP)) e os constituintes bioativos (β -sitosterol, fitosteróis totais, α -tocoferol, tocoferóis totais, carotenoides totais).

Constituintes bioativos	Polpas			Amêndoas		
	AGS	AGM	AGP	AGS	AGM	AGP
β -sitosterol	0,76*	-0,47	-0,01	0,44	-0,45	-0,30
Fitosteróis totais	0,80*	-0,49	-0,03	0,28	-0,30	-0,09
α -tocoferol	0,48	-0,15	-0,29	-0,60	0,55	0,89*
Tocoferóis totais	0,57	-0,38	0,05	-0,59	0,55	0,88*
Carotenoides totais	0,26	-0,09	-0,15	-0,98*	0,97*	0,93*

* Significativo ($p < 0,05$).

5.6. Ensaio I - Termoxidação

A oxidação de lipídios pode ocorrer durante a estocagem, processamento e aquecimento dos alimentos e constitui uma das maiores causas de rancificação de produtos alimentícios, acelerando sua deterioração. A deterioração oxidativa pode resultar em alterações das características sensoriais, como sabor e aroma, dos alimentos, tornando-os inaceitáveis pelos consumidores. Além disso, lipídios oxidados podem trazer efeitos indesejáveis para o organismo humano (SHYAMALA et al., 2005).

Os experimentos realizados em laboratório, envolvendo fritura ou termoxidação, buscam o entendimento dos efeitos indesejáveis causados pelas diferentes variáveis envolvidas nestes processos, tornando possível a melhoria da qualidade dos alimentos.

Foram selecionados os óleos das polpas de pupunha e tucumã, mais relevantes quanto aos teores de lipídios, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa, e empregados neste ensaio. As análises de variância para compostos polares totais e dienos conjugados dos óleos estudados estão apresentadas no Apêndice 8. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação espécies x tempo de aquecimento, cujos resultados estão na Tabela 16. As análises de variância para os dados da estabilidade oxidativa dos óleos analisados indicaram diferença significativa ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados (Apêndice 9), sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 16.

Observa-se que quanto menor a estabilidade oxidativa, maior a quantidade de compostos polares totais presente no óleo. A estabilidade oxidativa é uma análise que mede, através da condutividade elétrica, o total de compostos carbonílicos e a resistência do óleo à oxidação. Enquanto que, a formação de compostos polares indica o nível de degradação da qualidade do óleo, por isso são inversamente proporcionais (GAMÉZ-MEZA et al., 2009; GHARACHORLOO et al., 2010).

Segundo Lumley (1988), os valores dos compostos polares totais em óleos sem uso devem oscilar entre 0,4 e 6,4%. De acordo com algumas regulamentações internacionais, que estipulam até 25% de compostos polares totais, esses óleos são adequados para o consumo, exceto o óleo de pupunha termoxidado por 9 h.

A formação de dienos conjugados está relacionada com a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados do óleo, formados pelo deslocamento de duplas

ligações (HAMILTON et al., 1983; SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). Desta forma, foi constatado aumento significativo em 9 h de aquecimentos para ambas as amostras, com elevação de 42,85 e 205,88% para pupunha e tucumã, respectivamente.

Tabela 16. Compostos polares, dienos conjugados e estabilidade oxidativa para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C.

Determinações	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Compostos polares (%)</i>				
Pupunha	10,77 ± 0,36 ^{dA}	15,66 ± 0,35 ^{cA}	17,61 ± 0,62 ^{bA}	27,08 ± 0,26 ^{aA}
Tucumã	8,35 ± 0,04 ^{dB}	9,40 ± 0,03 ^{CB}	10,35 ± 0,04 ^{bB}	11,91 ± 0,23 ^{aB}
<i>Dienos conjugados (%)</i>				
Pupunha	0,21 ± 0,01 ^{CB}	0,19 ± 0,01 ^{dB}	0,23 ± 0,01 ^{bB}	0,30 ± 0,01 ^{aB}
Tucumã	0,34 ± 0,01 ^{dA}	0,86 ± 0,01 ^{cA}	0,95 ± 0,01 ^{bA}	1,04 ± 0,01 ^{aA}
<i>Estabilidade oxidativa (h)</i>				
Pupunha	112,89 ± 0,15 ^{aA}	nd	nd	nd
Tucumã	43,88 ± 0,68 ^{aA}	6,10 ± 0,29 ^{bA}	5,67 ± 0,08 ^{bA}	5,51 ± 0,12 ^{bA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado.

O índice de estabilidade oxidativa não foi detectado nos óleos de pupunha submetidos à termoxidação. Mesmo depois de 122 h submetidos ao estresse oxidativo, as curvas de condutividade elétrica de tais amostras não apresentaram crescimento exponencial. Estas amostras apresentaram maior teor de ácidos graxos saturados quando comparadas aos demais óleos estudados. De acordo com Souza et al. (2007), estudando óleos extraídos de amêndoas de pistache em diferentes tempos de armazenamento da matéria prima, para casos em que não houve aumento na taxa de oxidação após 96 h de análise, o equipamento foi desligado e o valor da estabilidade reportado como maior que 96 h. No entanto, nas amostras de tucumã do presente estudo, conforme aquecimento observou-se redução de 87,44% na estabilidade oxidativa.

Veronezi, Costa e Jorge (2014), em estudo com óleo de soja submetido à termoxidação, constataram uma significativa redução da estabilidade oxidativa em decorrência do tempo de aquecimento, enquanto o inverso foi observado quanto aos teores de compostos polares totais. Assim como Casarotti e Jorge (2014) ao avaliarem óleo de soja sob termoxidação, encontraram uma elevação nos valores de compostos polares ao longo do aquecimento e redução no índice de estabilidade oxidativa.

As análises de variância para a composição em fitosteróis dos óleos analisados estão apresentadas nos Apêndices 10a e 10b. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação espécies x tempos de aquecimento, cujos resultados estão na Tabela 17. Durante o aquecimento, em ambas as amostras, observou-se um evidente decréscimo da concentração de todos os isômeros fitosteróis identificados. No entanto, ao decorrer das 9 h de termoxidação houve uma retenção de fitosteróis totais de 75,1 e 67,6% para as amostras pupunha e tucumã, respectivamente. Todas as amostras apresentaram os isômeros campesterol e β -sitosterol em suas composições. O estigmasterol foi detectado apenas nas amostras de tucumã.

Segundo Dias, Luzia e Jorge (2013), em estudo realizado com polpa e semente de jatobá (*Hymenaea courbaril*), verificou-se 81,72 mg/100 g de fitosteróis totais para o óleo extraído da polpa, com predominância de β -sitosterol, assim como nas amostras analisadas.

Os teores de tocoferóis não foram detectados nas amostras termoxidadas. Stell, Dobarganes e Barrera-Arellano (2006), ao estudarem a formação de compostos de polimerização em óleos de algodão durante termoxidação em Rancimat a 180°C, verificaram a influência da insaturação sobre a formação de dímeros e polímeros, além disso, constataram rápida degradação de α - e γ -tocoferóis durante o aquecimento, com níveis residuais próximos a zero depois de 10 h de termoxidação. No entanto, em termoxidação à 180°C, o teor de tocoferóis totais reduziu em torno de 88% entre os tempos 0 e 20 horas de aquecimento para o óleo de soja (VERONEZI; COSTA; JORGE, 2014). Por outro lado, Warner e Gehring (2009) detectaram maior degradação de α - e δ -tocoferol após o óleo de soja ser submetido a 65 h de fritura. Assim como teores de tocoferóis, os de carotenoides totais não foram detectados em nenhuma amostra termoxidada.

Tabela 17. Composição em fitosteróis para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C.

Fitosteróis (mg/100 g)	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Campesterol</i>				
Pupunha	1,13 ± 0,09 ^{aB}	0,96 ± 0,03 ^{bB}	0,97 ± 0,02 ^{aB}	0,83 ± 0,07 ^{aB}
Tucumã	17,17 ± 0,84 ^{aA}	16,66 ± 0,38 ^{aA}	15,57 ± 0,24 ^{bA}	13,93 ± 0,07 ^{cA}
<i>Stigmasterol</i>				
Pupunha	nd	nd	nd	nd
Tucumã	5,75 ± 0,19 ^{ab}	6,03 ± 0,12 ^a	5,41 ± 0,27 ^b	4,40 ± 0,28 ^c
<i>β-sitosterol</i>				
Pupunha	33,24 ± 0,04 ^{aB}	31,36 ± 0,19 ^{bB}	29,44 ± 0,32 ^{cB}	24,99 ± 0,10 ^{dB}
Tucumã	82,61 ± 0,42 ^{aA}	73,86 ± 0,35 ^{bA}	65,46 ± 0,54 ^{cA}	52,96 ± 0,43 ^{dA}
<i>Total</i>				
Pupunha	34,37 ± 0,06 ^{aB}	32,32 ± 0,19 ^{bB}	30,41 ± 0,33 ^{cB}	25,82 ± 0,14 ^{dB}
Tucumã	105,53 ± 0,50 ^{aA}	96,56 ± 0,78 ^{bA}	86,43 ± 0,56 ^{cA}	71,29 ± 0,61 ^{dA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado.

As análises de variância para a composição em compostos fenólicos totais dos óleos analisados estão apresentadas no Apêndice 11. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação espécies x tempos de aquecimento, cujos resultados estão na Tabela 18. Como é possível observar, durante o aquecimento houve redução no teor de compostos fenólicos presentes em ambas as amostras, e ao final de 9 h de aquecimento constatou-se retenção de 64,2 e 74,8% nas amostras pupunha e tucumã, respectivamente.

O perfil de ácidos graxos para a interação espécies x tempos de aquecimento está apresentado na Tabela 19. As amostras pupunha e tucumã apresentaram comportamentos distintos quanto ao perfil de ácidos graxos ao longo do aquecimento. Para o óleo de pupunha, os ácidos graxos saturados mantiveram-se estáveis ao longo das 9 h de aquecimento, enquanto houve aumento de 0,12% nos monoinsaturados e redução de 2,79% de poli-insaturados. Já para o óleo de

tucumã, houve aumento de 5% de ácidos graxos saturados e redução de 0,9 e 13,6% para os ácidos graxos mono e poli-insaturados, respectivamente.

Tabela 18. Composição em compostos fenólicos totais para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C.

Fenólicos totais (mg EAG/g)	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
Pupunha	2,82 ± 0,01 ^{aB}	2,42 ± 0,02 ^{bA}	1,89 ± 0,02 ^{cB}	1,81 ± 0,01 ^{dB}
Tucumã	2,98 ± 0,02 ^{aA}	2,42 ± 0,01 ^{bA}	2,29 ± 0,01 ^{cA}	2,23 ± 0,01 ^{dA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Em estudo realizado por Berasategi et al. (2012), com óleo de abacate submetido à termoxidação em Rancimat a 180°C por 9 h, foi possível observar quanto ao perfil de ácidos graxos que houve aumento significativo para ácidos graxos saturados (0,21%) e redução de monoinsaturados (-0,25%), enquanto que nos poli-insaturados não houve diferença significativa.

Coimbra e Jorge (2011b), em estudo realizado com óleos extraídos das polpas e amêndoas de frutos de palmeiras, encontraram alta concentração de ácido graxo oleico para óleo extraído da polpa de macaúba (52,57%), valor inferior ao encontrado para as amostras analisadas neste estudo.

Tabela 19. Perfil de ácidos graxos para a interação espécies x tempos de aquecimento a 180°C.

Ácidos graxos (%)	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Pupunha</i>				
Palmítico (C16:0)	26,33 ± 0,02	26,43 ± 0,04	26,35 ± 0,05	26,31 ± 0,05
Palmitoleico (C16:1)	3,97 ± 0,01	3,95 ± 0,01	3,92 ± 0,01	3,88 ± 0,01
Estearico (C18:0)	1,21 ± 0,01	1,23 ± 0,01	1,23 ± 0,01	1,25 ± 0,01
Oleico (C18:1 n9c)	64,72 ± 0,03	64,49 ± 0,05	64,74 ± 0,05	64,90 ± 0,07
Linoleico (C18:2 n6c)	2,75 ± 0,01	2,86 ± 0,01	2,74 ± 0,01	2,69 ± 0,01
Araquídico (C20:0)	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01
α-linolênico (C18:3 n3)	0,83 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,82 ± 0,01	0,79 ± 0,01
Saturados	27,66 ± 0,02	27,78 ± 0,03	27,71 ± 0,04	27,68 ± 0,05
Monoinsaturados	68,69 ± 0,03	68,44 ± 0,04	68,66 ± 0,04	68,77 ± 0,05
Poli-insaturados	3,58 ± 0,01	3,70 ± 0,01	3,56 ± 0,01	3,48 ± 0,01
Ni	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01
<i>Tucumã</i>				
Caproico (C6:0)	0,12 ± 0,01	nd	nd	nd
Caprílico (C8:0)	0,13 ± 0,01	nd	nd	nd
Mirístico (C14:0)	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,19 ± 0,01
Palmítico (C16:0)	16,15 ± 0,07	17,07 ± 0,02	17,02 ± 0,04	17,20 ± 0,01
Estearico (C18:0)	1,81 ± 0,01	1,90 ± 0,01	1,92 ± 0,01	1,93 ± 0,01
Oleico (C18:1 n9c)	79,22 ± 0,10	78,56 ± 0,03	78,67 ± 0,04	78,51 ± 0,01
Linoleico (C18:2 n6c)	1,38 ± 0,03	1,38 ± 0,01	1,36 ± 0,01	1,33 ± 0,02
α-linolênico (C18:3 n3)	0,90 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,63 ± 0,01
Saturados	18,39 ± 0,07	19,15 ± 0,01	19,12 ± 0,04	19,31 ± 0,01
Monoinsaturados	79,22 ± 0,10	78,56 ± 0,03	78,67 ± 0,04	78,51 ± 0,01
Poli-insaturados	2,28 ± 0,03	2,11 ± 0,02	2,04 ± 0,01	1,97 ± 0,02
Ni	0,23 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,01

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata. Ni: não identificado.

5.7. Ensaio II - Estocagem em estufa

A temperatura acelera a velocidade das reações, entre elas, a oxidação. Os testes acelerados baseiam-se na elevação da temperatura para aumentar a velocidade de reação de oxidação. A dificuldade está em se trabalhar com temperaturas que possibilitem correlações com o comportamento ao ambiente. A estabilidade de óleos adicionados de antioxidantes pode ser avaliada pela sua estocagem em condições normais de armazenamento e em condições aceleradas, nas quais análises periódicas são realizadas para acompanhar alterações químicas, físicas ou sensoriais. Além disso, pode-se mensurar alterações primárias e secundárias; contudo, não há um padrão para detectar essas alterações em todos os tipos de alimentos (SHYAMALA et al., 2005). Os métodos mais utilizados são o Método do Oxigênio Ativo (AOM) e o teste em estufa (“Schaal Oven Test”). O teste em estufa a 60°C por 15 dias foi selecionado para este experimento com a finalidade de verificar o tempo de vida útil dos óleos analisados.

Foram selecionados os óleos das polpas de pupunha e tucumã, mais relevantes quanto aos teores de lipídios, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa, e empregados neste ensaio. As análises de variância para os valores de dienos conjugados e estabilidade oxidativa dos óleos analisados estão apresentadas nos Apêndices 12 e 13, respectivamente. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação espécies x tempos de aquecimento, cujos resultados estão na Tabela 20.

Foi constatado aumento significativo no teor de dienos conjugados após 15 dias de estocagem em estufa em ambas as amostras, com elevação de 19,04 e 100% para pupunha e tucumã, respectivamente. Porém esse aumento foi mais ameno quando comparado às amostras termoxidadas.

Luzia e Jorge (2009), em estudo com óleo de soja em teste de estocagem acelerada em estufa, observaram aumento de 356% na formação de dienos conjugados após 12 dias de estocagem. Enquanto Jorge e Del Ré (2013), estudando também o óleo de soja sob estocagem encontraram uma elevação de 133,96% nos dienos conjugados após 10 dias de estocagem. Silva e Jorge (2012), ao analisar óleo de soja sob estocagem, detectaram aumento de 214,7% nos índices de dienos conjugados ao longo de 15 dias de aquecimento. Valores superiores aos encontrados para as amostras analisadas.

Tabela 20. Dienos conjugados e estabilidade oxidativa para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C.

Determinações	Tempos de aquecimento (dias)			
	0	5	10	15
<i>Dienos conjugados (%)</i>				
Pupunha	0,21 ± 0,01 ^{cB}	0,23 ± 0,01 ^{cB}	0,24 ± 0,01 ^{bB}	0,25 ± 0,01 ^{aB}
Tucumã	0,34 ± 0,01 ^{cA}	0,60 ± 0,01 ^{bA}	0,67 ± 0,01 ^{aA}	0,68 ± 0,01 ^{aA}
<i>Estabilidade oxidativa (h)</i>				
Pupunha	112,89 ± 0,15 ^{aA}	nd	nd	nd
Tucumã	43,88 ± 0,68 ^{aB}	5,84 ± 0,02 ^{bA}	5,77 ± 0,02 ^{bA}	5,74 ± 0,03 ^{bA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado.

O índice de estabilidade oxidativa não foi detectado nos óleos de pupunha submetidos à estocagem. Mesmo depois de 122 h submetidos ao estresse oxidativo, as curvas de condutividade elétrica de tais amostras não apresentaram crescimento exponencial. Estas amostras apresentaram maior teor de ácidos graxos saturados quando comparadas aos demais óleos estudados. Nas amostras de tucumã, conforme aquecimento observou-se redução de 86,92% na estabilidade oxidativa.

Os fitosteróis são os constituintes que estão presentes em menor quantidade na fração insaponificável da matéria vegetal. As análises de variância para a composição em fitosteróis dos óleos submetidos à estocagem estão apresentadas nos Apêndices 14a e 14b. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação espécies x tempos de aquecimento, cujos resultados estão na Tabela 21. Houve redução nos teores de fitosteróis totais para ambos os óleos analisados ao longo do tempo de aquecimento. Ao decorrer 15 dias de estocagem houve uma retenção de 65,2 e 80,1% para as amostras pupunha e tucumã, respectivamente. Todas as amostras apresentaram os isômeros campesterol e β -sitosterol em suas composições. O estigmasterol foi detectado apenas nas amostras de tucumã.

Tabela 21. Composição em fitosteróis para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C.

Fitosteróis (mg/100 g)	Tempos de aquecimento (dias)			
	0	5	10	15
<i>Campesterol</i>				
Pupunha	1,13 ± 0,09 ^{aB}	0,93 ± 0,04 ^{aB}	0,85 ± 0,02 ^{aB}	0,71 ± 0,04 ^{aB}
Tucumã	17,17 ± 0,84 ^{aA}	7,10 ± 0,26 ^{bA}	4,06 ± 0,03 ^{cA}	4,10 ± 0,09 ^{cA}
<i>Stigmasterol</i>				
Pupunha	nd	nd	nd	nd
Tucumã	5,75 ± 0,19 ^a	5,69 ± 0,25 ^b	4,65 ± 0,26 ^c	4,49 ± 0,40 ^d
<i>β-sitosterol</i>				
Pupunha	33,24 ± 0,04 ^{aB}	28,56 ± 0,10 ^{bB}	24,99 ± 0,11 ^{cB}	21,69 ± 0,08 ^{dB}
Tucumã	82,61 ± 0,42 ^{aA}	80,55 ± 0,63 ^{bA}	80,34 ± 0,45 ^{bA}	75,92 ± 1,02 ^{cA}
<i>Total</i>				
Pupunha	34,37 ± 0,06 ^{aB}	29,49 ± 0,11 ^{bB}	25,83 ± 0,11 ^{cB}	22,40 ± 0,07 ^{dB}
Tucumã	105,53 ± 0,50 ^{aA}	93,33 ± 0,66 ^{bA}	89,05 ± 0,59 ^{cA}	85,51 ± 1,46 ^{dA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado.

Segundo Silva e Jorge (2014b), em estudo realizado para identificação de compostos bioativos de óleos extraídos de resíduos agroindustriais, verificou-se 154,18 e 151,59 mg/100 g de fitosteróis totais para os óleos extraídos de sementes de abóbora e graviola, respectivamente, com predominância de β -sitosterol, assim como nas amostras analisadas.

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, e podem ter importância fundamental na estabilidade oxidativa destes óleos, mesmo sendo componentes minoritários. Dependendo das condições do processamento, a perda do tocoferol pode ser de até 56% comparando-se ao valor encontrado no óleo bruto (MEDINA-JUARÉZ et al., 2000). Por isso, torna-se importante estudar a perda de tocoferóis e seu relacionamento com a deterioração do óleo durante o aquecimento em alta temperatura.

Os teores de α -tocoferol e tocoferóis totais são apresentados na Tabela 22, cujas análises de variância estão apresentadas no Apêndice 15. Ao decorrer do

tempo de estocagem houve uma retenção de 80,6% dos teores de tocoferóis para a fração lipídica da pupunha, enquanto para o óleo de tucumã, a partir do quinto dia de estocagem os teores de tocoferóis não foram mais detectados. Silva e Jorge (2014a) ao analisarem óleo de soja sob estocagem em estufa a 60°C, constataram retenção de 86,11% na concentração de tocoferóis totais ao final de 15 dias de estocagem, próximo ao valor encontrado para a amostra pupunha.

Tabela 22. Composição em tocoferóis para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C.

Tocoferóis (mg/kg)	Tempos de aquecimento (dias)			
	0	5	10	15
<i>Alfa</i>				
Pupunha	81,13 ± 0,31 ^{aA}	77,20 ± 0,70 ^{bA}	72,37 ± 0,51 ^{cA}	65,43 ± 0,42 ^{dA}
Tucumã	12,93 ± 0,23 ^{aB}	nd	nd	nd
<i>Total</i>				
Pupunha	81,13 ± 0,31 ^{aA}	77,20 ± 0,70 ^{bA}	72,37 ± 0,51 ^{cA}	65,43 ± 0,42 ^{dA}
Tucumã	12,93 ± 0,23 ^{aB}	nd	nd	nd

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado.

As análises de variância para a composição em compostos fenólicos e carotenoides totais dos óleos submetidos à estocagem estão apresentadas no Apêndice 16. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para a interação espécies x tempo de aquecimento, cujos resultados estão na Tabela 23.

Quanto aos compostos fenólicos totais, houve redução nos teores para ambos os óleos analisados com os dias de aquecimento. Ao decorrer dos 15 dias de estocagem houve uma retenção de 81,9 e 83% de fenólicos para as amostras pupunha e tucumã, respectivamente.

Quanto ao teor de carotenoides, após 10 dias de estocagem não houve detecção para a amostra pupunha. Enquanto que, na amostra tucumã, apesar da redução no teor de carotenoides com o decorrer do aquecimento, houve uma retenção de 48,5%.

Tabela 23. Composição em compostos fenólicos totais e carotenoides para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C.

Determinações	Tempos de aquecimento (dias)			
	0	5	10	15
<i>Fenólicos totais (mg EAG/g)</i>				
Pupunha	2,82 ± 0,01 ^{aB}	2,77 ± 0,02 ^{bA}	2,53 ± 0,02 ^{cA}	2,31 ± 0,01 ^{dB}
Tucumã	2,98 ± 0,02 ^{aA}	2,41 ± 0,01 ^{cB}	2,31 ± 0,01 ^{dB}	2,47 ± 0,02 ^{bA}
<i>Carotenoides (µg/g)</i>				
Pupunha	102,15 ± 1,53 ^{aA}	86,83 ± 1,13 ^{bA}	nd	nd
Tucumã	31,93 ± 0,87 ^{aB}	25,85 ± 0,38 ^{bB}	17,13 ± 0,82 ^{cA}	15,49 ± 0,63 ^{cA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata.

a,b... (linha): médias seguidas por letras minúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

A,B... (coluna): médias seguidas por letras maiúsculas diferentes diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

nd - não detectado.

O perfil de ácidos graxos para a interação espécies x tempos de aquecimento está apresentado na Tabela 24. As amostras analisadas mantiveram-se sem alteração importante quanto ao perfil de ácidos graxos ao longo do aquecimento, exceto para o óleo de tucumã quanto aos ácidos graxos poli-insaturados, onde houve uma redução de 11,8% após 15 dias de estocagem. Isso se deve a temperatura de aquecimento ser mais branda quando comparado ao ensaio termoxidação.

Tabela 24. Perfil de ácidos graxos para a interação espécies x tempos de aquecimento em estufa a 60°C.

Ácidos graxos (%)	Tempos de aquecimento (dias)			
	0	5	10	15
<i>Pupunha</i>				
Palmítico (C16:0)	26,33 ± 0,02	26,24 ± 0,02	26,20 ± 0,04	26,23 ± 0,03
Palmitoleico (C16:1)	3,97 ± 0,01	3,97 ± 0,01	3,95 ± 0,01	3,96 ± 0,01
Esteárico (C18:0)	1,21 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,22 ± 0,01
Oleico (C18:1 n9c)	64,72 ± 0,03	64,79 ± 0,03	64,86 ± 0,03	64,87 ± 0,02
Linoleico (C18:2 n6c)	2,75 ± 0,01	2,76 ± 0,01	2,75 ± 0,01	2,72 ± 0,02
Araquídico (C20:0)	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01
α-linolênico (C18:3 n3)	0,83 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,83 ± 0,01	0,82 ± 0,01
Saturados	27,66 ± 0,02	27,58 ± 0,02	27,53 ± 0,05	27,57 ± 0,03
Monoinsaturados	68,69 ± 0,03	68,76 ± 0,03	68,82 ± 0,05	68,82 ± 0,02
Poli-insaturados	3,58 ± 0,01	3,59 ± 0,01	3,58 ± 0,01	3,54 ± 0,02
Ni	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,08 ± 0,01
<i>Tucumã</i>				
Caproico (C6:0)	0,12 ± 0,01	nd	nd	nd
Caprílico (C8:0)	0,13 ± 0,01	nd	nd	nd
Mirístico (C14:0)	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01
Palmítico (C16:0)	16,15 ± 0,07	16,27 ± 0,02	16,41 ± 0,04	16,49 ± 0,02
Esteárico (C18:0)	1,81 ± 0,01	1,82 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,85 ± 0,01
Oleico (C18:1 n9c)	79,22 ± 0,10	79,31 ± 0,03	79,34 ± 0,01	79,34 ± 0,02
Linoleico (C18:2 n6c)	1,38 ± 0,03	1,40 ± 0,01	1,41 ± 0,01	1,35 ± 0,02
α-linolênico (C18:3 n3)	0,90 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,67 ± 0,06	0,66 ± 0,01
Saturados	18,39 ± 0,07	18,26 ± 0,02	18,41 ± 0,04	18,51 ± 0,01
Monoinsaturados	79,22 ± 0,10	79,31 ± 0,03	79,34 ± 0,01	79,34 ± 0,02
Poli-insaturados	2,28 ± 0,03	2,19 ± 0,01	2,08 ± 0,05	2,01 ± 0,02
Ni	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,14 ± 0,01

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata. Ni: não identificado.

6. CONCLUSÕES

As polpas e amêndoas das cinco espécies analisadas mostraram-se bastante distintas em sua composição centesimal. Nas polpas, o constituinte principal foi o lipídio, enquanto que nas amêndoas os carboidratos e fibras perfazem mais de 50% da composição. As amostras também apresentaram quantidades significativas de fibras alimentares e sais minerais, cuja pupunha pode ser considerada fonte de Se e Zn.

As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos das polpas de bacabá, patauá e tucumã e os extraídos das amêndoas de inajá, pupunha e tucumã foram comparáveis as de óleos convencionais e de boa qualidade. Os óleos extraídos da polpa de pupunha e da amêndoa de tucumã apresentaram período de indução significativamente superior aos demais óleos analisados neste estudo.

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[•], e ainda, capacidade de redução do complexo férrico/ferroso e ABTS^{•+}/ABTS.

Com relação aos compostos bioativos, os óleos das polpas mostraram-se mais ricos em fitosteróis e carotenoides, enquanto que ambas as frações apresentaram relevantes conteúdos de compostos fenólicos totais. Os óleos extraídos da polpa de pupunha e da amêndoa de patauá se destacaram quanto aos teores de tocoferóis totais, principalmente o α -tocoferol, representando assim, importantes fontes de vitamina E.

Os ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) foram quantificados em maiores porcentagens em todos os óleos extraídos das polpas, predominando o ácido oleico (> 48%), demonstrando potencial para novas fontes de óleo “alto-oleico”.

Os óleos extraídos das amêndoas dos frutos divergiram em seu perfil de ácidos graxos. Os óleos das amêndoas de bacabá e patauá apresentaram-se mais insaturados do que os demais e tiveram os ácidos graxos oleico (C18:1), palmítico (C16:0) e linoleico (C18:2) como predominantes, enquanto que os óleos das amêndoas de inajá, pupunha e tucumã mostraram-se mais saturados, e com prevalência dos ácidos graxos láurico (C12:0), mirístico (C14:0) e oleico (C18:1).

Os óleos das polpas de pupunha e tucumã quando submetidos ao

aquecimento apresentaram boa retenção dos compostos bioativos fitosteróis e compostos fenólicos. No entanto, tocoferóis e carotenoides não foram detectados no ensaio termoxidação. No ensaio estocagem, tocoferóis não foram detectados nas amostras de tucumã enquanto carotenoides foram ausentes nas amostras de pupunha. Em ambos os ensaios não houve oscilação importante no perfil de ácidos graxos ao longo do aquecimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, P. et al. Tocols in caneberry seed oils. **Food Chemistry**, London, v. 111, n. 1, p. 687-690, 2008.
- AKPINAR, N.; AKPINAR, M. A.; TURKOGLU, S. Total lipid content and fatty acid composition of the seeds of some *Vicia* L. species. **Food Chemistry**, London, v. 74, n. 4, p. 449-453, 2001.
- ALASALVAR, C. et al. Lipid characteristics and essential minerals of native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.). **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 4, p., 919-925, 2009.
- ALASALVAR, C.; SHAHIDI, F. **Tree nuts**: composition, phytochemicals and health effects. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- ALMEIDA, D. T. et al. Revisão de literatura: aspectos gerais do processo de fritura de imersão. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 20, n. 188, p. 42-47, 2006.
- AMARAL, D. F. **Desmistificando o programa nacional de produção e uso do biodiesel**: a visão da indústria brasileira de óleos vegetais. São Paulo: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, 2009. 21 p.
- AMBROSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. F.; FARO, Z. P. Carotenoides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 233-243, 2006.
- ANDRADE, J. S.; PANTOJA, L.; MAEDA, R. N. Melhoria do rendimento e do processo de obtenção da bebida alcoólica de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 1, p. 34-38, 2003.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Antioxidant evaluation of extract and ascorbyl palmitate in sunflower oil under thermoxidation. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Chicago, v. 85, n. 11, p. 1045-1049, 2008.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- ANTONIASSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, New York, v. 40, n. 9-10, p. 557-562, 1995.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.
- AOAC. **Official and Tentative Methods of the AOAC International**. 18th Maryland, 2005.
- AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 6th Champaign, 2009.

ARAUJO, V. F. et al. **Plantas da Amazônia para Produção Cosmética**. 2007. p. 48-52.

ARBOLEDA, C. et al. **Ecología, aprovechamiento y manejo sostenible de nueve especies de plantas del departamento del Amazonas**, generadoras de productos maderables y no maderables. Bogotá: Corpoamazonia, 2007. 266 p.

ARKCOLL, D. B.; AGUILAR, J. P. L. Peach palm (*Bactris gasipaes* H.B.K.), a new source of vegetable oil from the wet tropics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 35, p. 520-526, 1984.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 11, n. 11, p. 419-421, 2000.

ARRANZ, S. et al. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. **Food Chemistry**, London, v. 110, n. 4, p. 985-990, 2008.

ARRANZ, S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant capacity of walnut (*Juglans regia* L.): contribution of oil and defatted matter. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 227, n. 2, p. 425-431, 2008.

AZMIR, J. et al. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 117, n. 4, p. 426-436, 2013.

BABBAR, N. et al. 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.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, London, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006.

BARBOSA, M. Z. B.; NOGUEIRA-JÚNIOR, S.; FREITAS, S. M. Agricultura de alimentos x de energia: impacto nas cotações internacionais. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 3, n. 1, p. 1-5, 2008.

BASTOS, D.; ROGERO, M.; ARÊAS, J. Mecanismos de Ação de Compostos Bioativos dos Alimentos no Contexto de Processos Inflamatórios Relacionados à Obesidade. **Arquivo Brasileiro de Endocrinologia e Metabologia**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 646-656, 2009.

BEARDSELL, D. et al. Health promoting constituents in plant derived edible oils. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 9, n. 1, p. 1-34, 2002.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: the FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.

BERASATEGI, I. et al. Stability of avocado oil during heating: Comparative study to olive oil. **Food Chemistry**, London, v. 132, n. 1, p. 439-446, 2012.

BEREAU, D.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. *Maximiliana maripa* Drude mesocarp and kernel oils: fatty acid and total tocopherol compositions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 78, n. 2, p. 213-214, 2001.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. (Ed.) **Developments in oils and fats**. London: Chapman & Hall, 1995.

BIGLARI, F.; ALKARKHI, A. F. M.; EASA, A. M. Antioxidant activity and phenolic content of various date palm (*Phoenix dactylifera*) Fruits from Iran. **Food Chemistry**, London, v. 107, n. 4, p. 1636-1641, 2008.

BONY, E. et al. Awara (*Astrocaryum vulgare* M.) pulp oil: chemical characterization, and anti-inflammatory properties in a mice model of endotoxic shock and a rat model of pulmonary inflammation. **Fitoterapia**, Milano, v. 83, n. 1, p. 33-43, 2012.

BORA, P. S. et al. Characterization of principal nutritional components of Brazilian oil palm (*Elaeis guineensis*) fruits. **Bioresource Technology**, Fayetteville, v. 87, n. 1, p. 1-5, 2003.

BOZAN, B.; TEMELLI, F. Chemical composition and oxidative stability of flax, safflower and poppy seed and seed oils. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 14, p. 6354-6359, 2008.

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, 2005a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n°. 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.

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.

BRUFAU, G.; CANELA, M. A.; RAFECAS, M. Phytosterols: physiologic and metabolic aspects related to cholesterol-lowering properties. **Nutrition Research**, Chair, v. 28, n. 1, p. 217-225, 2008.

CAHOON, E. B.; SCHMID, K. M. Metabolic engineering of the content and fatty acid composition of vegetable oils. In: BOHNERT, H.; NGUYEN, H.; LEWIS, N. (Ed.). **Bioengineering and molecular biology of plant pathways**. Burlington: Elsevier, 2008. p. 159-198. (Advances in Plant Biochemistry and Molecular Biology, 1)

CALDER, P. C. N-3 polyunsaturated fatty acids, inflammation and Immunity: pouring oil on troubled waters or another fishy tale? **Nutrition Research**, Chair, v. 21, n. 1-2, p. 309-341, 2001.

- CAMPOS, M.; EHRINGHAUS, C. Plant Virtues are in the eyes of the beholders: A Comparison of known palm uses among indigenous and folk communities of Southwestern Amazonia. **Economic Botany**, New York, v. 57, n. 3, p. 324-344, 2003.
- CARVALHO, A. L. et al. Aspectos da biometria dos cachos, frutos e sementes da palmeira Najá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude) na região leste do Estado do Acre. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, n. 1, p. 228-230, 2007.
- CARVALHO, E. B. T.; MELO, I. L. P.; MANCINI-FILHO, J. Chemical and physiological aspects of isomers of conjugated fatty acids. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 2, p. 295-307, 2010.
- CARVALHO, M. G. et al. Avaliação dos parâmetros físicos e nutricionais de amêndoas de chichá, sapucaia e castanha-do-gurguéia. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 39, n. 4, p. 517-523, 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, p. 136-145, 2014.
- CAVALCANTE, P. B. **Frutas comestíveis da Amazônia**. 5 ed. Belém: Edições CEJUP, 1991: CNPq: Museu Paraense Emílio Goeldi, 1991, 279 p.
- 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.
- 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.
- CICERALE, S. et al. Chemistry and health of olive oil phenolics. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 49, n. 3, p. 218-236, 2009.
- CLEMENT, C. R. Domestication of the Pejibaye Palm (*Bactris gasipaes*): Past and Present. In: **The palm - Tree of Life: Biology, Utilization and Conservation**. New York Botanical Garden. Michael J. Balick. *Advances in Economic Botany*, v. 6, p. 155-174, 1988.
- CLEMENT, C. R.; LLERAS, P. E.; VAN-LEEUEWEN, J. O potencial das palmeiras tropicais no Brasil: acertos e fracassos das últimas décadas. **Agrociências**, Montevideo, v. 9, n. 1-2, p. 67-71, 2005.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex Standards for vegetable oils**, CODEX STAN 210-1999. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2009.
- COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the pulp and kernel oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana*, and *Acrocomia aculeate*. **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 oleracea*), jerivá (*Syagrus*

romanzoffiana) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 92, n. 3, p. 679-684, 2011b.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jervá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2139-2142, 2011c.

CONTRERAS-CALDERÓN, J. et al. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2047-2053, 2011.

CORBETT, P. It's time for an oil change! Opportunities for high-oleic vegetable oils. **Inform**, Boulder, v. 14, p. 480-481, 2003.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Ácidos graxos e aspectos nutricionais. **Nutrição Brasil**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 6, p. 371-377, 2007.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 27-32, 2006.

COSTA, N. M. B.; ROSA, C. O. B. **Alimentos funcionais: benefícios para a saúde**. Viçosa: Varela, 2008. 298 p.

COSTA, P. A. et al. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 6, p. 1603-1606, 2010.

COSTA, T.; JORGE, N. **Caracterização e propriedades funcionais de óleos extraídos de castanhas e nozes**. 2011. 121 fls. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2011.

COSTA, T.; JORGE, N. Physicochemical characterization of oils extracted from nuts and walnuts. **Nutrition and Food Science**, London, v. 42, n. 4, p. 279-287, 2012.

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.

CREPALDI, I. C. et al. Composição nutricional do fruto de licuri (*Syagrus coronatta* (Martius) Beccari). **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 155-159, 2001.

CYMERYS, M.; FERREIRA, E. **Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica**. Belém: Editora CIFOR & Imazon, 2005. 310 p.

DARNET, S. H. et al. Nutritional composition, fatty acid and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*) and patawa (*Oenocarpus bataua*) fruit pulp from the Amazon region. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 2, p. 488-491, 2011.

DAS, U. N. Essential fatty acids: biochemistry, physiology and pathology. **Biotechnology Journal**, Weinheim, v. 1, n. 4, p. 420-439, 2006.

DAY, L. et al. Incorporation of functional ingredients into foods. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 20, n. 9, p. 388-395, 2009.

DELLA LUCIA, C. M. et al. Controle de perdas de carotenóides em hortaliças preparadas em unidade de alimentação e nutrição hospitalar. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 5, p. 1627-1636, 2008.

DIAS, L. S.; LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Physicochemical and bioactive properties of *Hymenaea courbaril* L. pulp and seed lipid fraction. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v. 49, n. 1, p. 610-618, 2013.

DIAS, M. G.; CAMÕES, M. F. G. F. C.; OLIVEIRA, L. Carotenoids in traditional Portuguese fruits and vegetables. **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 1, p. 808-815, 2009.

DJENONTIN, T. S. et al. Composition of *Azadirachta indica* and *Carapa procera* (Meliaceae) seed oils and cakes obtained after oil extraction. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v. 38, n. 1, p. 39-45, 2012.

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.

DUARTE, O. R. **Avaliação quantitativa e análise dos parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos de frutos de *Maximiliana maripa* (aubl.) Drude (inajá) como subsídio ao estudo do potencial oleífero de populações promissoras para o estado de Roraima**. 2008. 146 fl. Tese de Doutorado - INPA/UFAM, Manaus, 2008.

DUARTE-ALMEIDA, J. M. et al. Avaliação da atividade antioxidante utilizando o sistema -caroteno/ácido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 446-452, 2006.

DUBINSKY, E. Utilización de antioxidantes en aceites y grasas. **Aceites y Grasas**, Sevilla, v. 12, n. 1, p. 191-199, 2000.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E. et al. 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. Health benefits and processing of lipid-based nutritionals. **Food Technology**, Chicago, v. 55, n. 11, p. 38-44, 2001.

DUTRA-DE-OLIVEIRA, J. E.; MARCHINI, J. Lipídeos. In: SANTOS, T. M. **Ciências nutricionais**. São Paulo: Sarvier, 2003. p. 87-97.

EROL, N. T.; SARI, F.; VELIOGLU, S. Polyphenols, alkaloids and antioxidant activity of different grades turkish black tea. **GIDA**, [S.I.], v. 35, n. 3, p. 161-168, 2010.

ETTINGER, S. Macronutrientes: carboidratos, proteínas e lipídeos. In: MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. (Ed.). **Alimentos, nutrição & dietoterapia**. 13. ed. São Paulo: Roca; 2013.

EVANS, J. C.; KODALI, D. R.; ADDIS, P. B. Optimal tocopherol concentrations to inhibit soybean oil oxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 1, p. 47-51, 2002.

FADAVI, A.; BARZEGAR, M.; AZIZI, M. H. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 6, p. 676-680, 2006.

FDA. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration. 21 CFR Part 101: **Food labeling health claim; phytosterols and risk of coronary heart disease; proposed rule**. Federal Register, v. 75, n. 235, p. 76526-76571, 2010.

FERNANDES, P.; CABRAL, J. M. S. Phytosterols: Applications and recovery methods. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 12, p. 2335-2350, 2007.

FERRÃO, J. E. M. **Fruticultura tropical**: espécies frutos comestíveis. v. 1. Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical, 1999. 625p.

FERREIRA, E. S. et al. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 19, n. 4, p. 427-433, 2008.

FERREIRA, M. G. R. **Bacaba (*Oenocarpus bacaba* Mart.)**. Embrapa CPAR. Informativo técnico. 2 p. 2005.

FERRETTI, G. et al. Effect of phytosterols on copper lipid peroxidation of human lowdensity lipoproteins. **Nutrition**, New York, v. 26, n. 3, p. 296-304, 2010.

FIRESTONE, D. **Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes**. Champaign: AOCS Press, 2006.

GALATI, G.; O'BRIEN, P. J. Potential toxicity of flavonoids and other dietary phenolics: significance for their chemopreventive and anticancer properties. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 37, n. 3, p. 287-303, 2004.

GÁMEZ-MEZA, N. et al. Antioxidant activity comparison of thompson grape pomace extract, rosemary and tocopherols in soybean oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 33, S1, p. 110-120, 2009.

GHARACHORLOO, M. et al. The effects of microwave frying on physicochemical properties of frying and sunflower oils. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, Chicago, v. 87, n. 4, p. 355-360, 2010.

GIRISH, T. K.; PRATAPE, V. M.; PRASADA RAO, U. J. S. Nutrientdistribution, phenolic acid composition, antioxidant and alpha-glucosidase inhibitory potentials of black gram (*Vigna mungo* L.) and its milled by-products. **Food Research International**, Barking, v. 46, n. 1, p. 370-377, 2012.

GODOY, H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Buriti (*Mauritia vinifera* Mart), uma fonte riquíssima de pró-vitamina A. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v. 38, n. 1, p. 109-120, 1995.

GODOY, H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Occurrence of cis-isomers of provitamin A in Brazilian Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 42, n. 6, p. 1306-1313, 1994.

GOMES-SILVA, D. A. P. **Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica**. Editora CIFOR & Imazon: Belém, 2005. p. 197-202.

GOMES-SILVA, D. A. P; WADT, L. H. O.; EHRINGHAUS, C. **Ecologia e manejo de patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.) para produção de frutos e óleo**. Rio Branco, AC: Embrapa Acre, 2004. 37 p.

HAAG, M. Essential fatty acids and the brain. **Canadian Journal of Psychiatry**, Ottawa, v. 48, n. 1, p. 195-203, 2003.

HAMILTON, R. J. et al. **Rancidity in Foods**. Ed. Applied Science Publishers LTD.: London, 1983, p. 1.

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

HASSANIEN, M. F. R. Tocol and phytosterol composition of edible oils in the Egyptian market. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 36, n. 6, p. 531-538, 2012.

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.

HIANE, P. A. et al. Carotenóides pró-vitamínicos a e composição em ácidos graxos do fruto e da farinha do bacuri (*Scheelea phalerata* Mart.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 206-209, 2003.

HOLSER, R. A.; BOST, G.; VAN BOVEN, M. Phytosterol composition of hybrid Hibiscus seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 9, p. 2546-2548, 2004.

HOVENKAMP, E. et al. Biological effects of oxidized phytosterols: a review of the current knowledge. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 47, n. 1, p. 37-49, 2008.

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.

HUANG, L. H.; WANG, B. G. Antioxidant capacity and lipophilic content of seaweeds collected from the qingdao coastline. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 16, p. 4993-4997, 2004.

HUBER, L. S.; HOFFMANN-RIBANI, R.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Quantitative variation in Brazilian vegetable sources of flavonols and flavones. **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 1, p. 1278-1282, 2009.

HUNG, P. V. et al. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of wheat graded flours by polishing method. **Food Research International**, Barking, v. 42, n. 1, p. 185-190, 2009.

IGNAT, I.; VOLF, I.; POPA, V. I. A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, London, v. 126, n. 4, p. 1821-1835, 2011.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. **Food Chemistry**, London, v. 100, n. 1, p. 246-254, 2007.

JADHAV, S. J. et al. Lipid oxidation in biological and food systems. In: MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S.; SALUNKHE, D. K. **Food antioxidants: technological, toxicological and health perspectives**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 5-63.

JAYAPRAKASHA, G.K. et al. Antioxidant and antimutagenic activities of *Cinnamomum zeylanicum* fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 20, n. 3-4, p.330-336, 2007.

JORGE, N.; DEL RÉ, P. V. Protective effect of oregano (*Origanum vulgare* L.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) oleoresins in stored soybean oil. **Nutrition and Food Science**, London, v. 43, n. 3, p. 189-195, 2013.

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. Aditivos utilizados em óleos e gorduras de frituras. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 40-47, 1998.

KALANTZAKIS, G. et al. 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.

KALOGEROPOULOS, N. et al. Recovery and distribution of natural antioxidants (α -tocopherol, polyphenols and terpenic acids) after pan-frying of Mediterranean finfish in virgin olive oil. **Food Chemistry**, London, v. 100, n. 2, p. 509-517, 2007.

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.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005.

KRISHNAIAH, D.; SARBATLY, R.; NITHYANANDAM, R. A review of the antioxidant potential of medicinal plant species. **Food and Bioproducts**, Rugby, v. 89, n. 3, p. 217-233, 2010.

KUSKOSKI, E. M. et al. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar

atividade antioxidante em pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 726-732, 2005.

LAURELES, L. R. et al. 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**, Davis, v. 50, n. 6, p. 1581-1586, 2002.

LAVIE, C. J. Omega-3 polyunsaturated fatty acids and cardiovascular diseases. **Journal of the American College of Cardiology**, New York, v. 54, n. 7, p. 585-594, 2009.

LEA, L. J.; HEPBURN, P. A. Safety evaluation of phytosterol-esters. Part 9. Results of a European post-launch monitoring programme. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 44, n. 8, p. 1213-1222, 2006.

LEONARD, A. E. et al. Elongation of long-chain fatty acids. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 36-54, 2004.

LIMA, A. et al. 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.

LIU, R. H. Whole grain phytochemicals and health. **Journal of Cereal Science**, London, v. 46, n. 3, p. 207-219, 2007.

LORENZI, H. et al. **Palmeiras Brasileiras e exóticas cultivadas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2004. 44 p.

LUMLEY, I. D. Polar compounds in heated oils. In Varela, G. (Ed.). **Frying of foods: principles, changes, new approaches**. 1 ed. Ellis Horwood: Chichester, 1988. p. 166-173.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, 2009.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do cerrado brasileiro**. 2012. 234 fls. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2012.

MADHAVI, D. L.; SALUNKHE, D. K. Antioxidants. In: MAGA, J.; TU, A. T. (Ed.). **Food Additive Toxicology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 89-178.

MAGUIRE, L. S. et al. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. **International Journal Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 55, n. 3, 171-178, 2004.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia**. 13. ed. São Paulo: Roca, 2013. 1636 p.

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, p. 929-934, 2011.

MALCOLMSON, L. J. et al. Sensory stability of canola oil: present status of shelf life studies. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 71, n. 4, p. 435-440, 1994.

MALDONADO-ROBLEDO, G. et al. Production of tobacco aroma from lutein. Specific role of the microorganisms involved in the process. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 62, n. 5-6, p. 484-488, 2003.

MAMBRIM, M. C. T.; BARRERA-ARELLANO, D. Caracterización de aceites de frutos de palmeiras de la region amazônica del Brasil. **Grasas y Aceites**, Sevilha, v. 48, n. 3, p. 154-158, 1997.

MARANGONI, F.; POLI, A. Phytosterols and cardiovascular health. **Pharmacological Research**, London, v. 61, n. 3, p. 193-199, 2010.

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.

MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 6, p. 761-770, 2006.

MASSON, L.; CAMILO, C.; TORIJA, M. E. Caracterización del aceite de coquito de palma chilena (*Jubaea chilensis*). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 59, n. 1, p. 33-38, 2008.

MATTHAUS, B. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 12, p. 3444-3452, 2002.

MATTHAUS, B. et al. FA and tocopherol composition of Vietnamese oilseeds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 80, n. 10, p. 1013-1020, 2003.

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.

MEDINA-JUÁREZ, L. A. et al. Trans Fatty Acid Composition and Tocopherol Content in Vegetable Oils Produced in Mexico. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 7, p. 721-724, 2000.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Importância nutricional de los pigmentos carotenoides. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 54, n. 2, p. 149-155, 2004.

MELO, E. A.; GUERRA, N. B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 36, n. 1, p. 1-11, 2002.

- MENDONÇA, M. S. **Aspectos morfológicos das sementes de algumas espécies de palmeiras (Arecaceae = Palmae) da Amazônia**. 1996. 68 fl. Tese (Curso de Professor Titular), Universidade do Amazonas, Manaus, 1996.
- MENSINK, R. P. et al. Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Davis, v. 77, n. 5, p. 1146-1155, 2003.
- MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P. R.; VAN BEEK, T. A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. **Food Chemistry**, London, v. 85, n. 2, p. 231-237, 2004.
- MILLER, H. E. A simplified method for the evaluation of antioxidant. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 48, n. 2, p. 91, 1971.
- MIRANDA, I. P. A. et al. **Ecosystemas Florestais Áreas Manejadas na Amazônia**. Manaus, INPA/PPG-7. 2003. 305 p.
- MIRANDA, I. P. A. et al. **Frutos de palmeiras da Amazônia**. Manaus, MCT/INPA. 2001. 120 p.
- MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A. **Guia de identificação das palmeiras de um fragmento florestal urbano**. Manaus: EDUA/INPA. 2006. 228 p.
- MIRANDA, I. P. A.; RABELO, A. **Guia de identificação das palmeiras de Porto Trombetas**. PA. Manaus: EDUA/INPA. 2008. 365 p.
- MOLLER, P.; LOFT, S. Interventions with antioxidants and nutrients in relation to oxidative DNA damage and repair. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, Dallas, v. 551, n. 1-2, p. 79-89, 2004.
- MONTOYA, M. T. et al. Fatty acid saturation of the diet and plasma lipid concentrations, lipoprotein particle concentrations, and cholesterol efflux capacity. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 75, n. 3, p. 484-491, 2002.
- MOO-HUCHIN, V. M. et al. 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.
- MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Goiânia, v. 3, n. 2, p. 109-122, 2006.
- MOREAU, R. A.; JOHNSTON, D. B.; HICKS, K. B. A comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil and corn kernel oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 11, p. 1039-1044, 2007.
- MOREIRA, A. V. B. **Avaliação da atividade antioxidante de sementes de mostarda (*Brassica alba* L.)**. 1999. Dissertação - (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Departamento de Nutrição, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

MORÓN-VILLARREYES, J. A. Óleos vegetais. In: FARIA, L.J.G.; COSTA, C.M.L. (coord.). **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais**. Belém: UFPA/NUMA/POEMA. 1998. 302 p. (Série POEMA, n. 7).

MOURE, A. et al. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, London, v. 72, n. 2, p. 145-171, 2001.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.

NAKIB, A. et al. 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.

NAP - National Academy Press. **Dietary Reference Intakes for vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, chromium, copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, silicon, Vanadium, and Zinc**. Washington, D.C.: National Academy Press, 2001, 650 p.

NOGALA-KALUCKA, M. et al. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**, London, v. 93, n. 2, p. 227-235, 2005.

NOGUEIRA, R. C.; CERQUEIRA, H. F.; SOARES, M. B. P. Patenting bioactive molecules from biodiversity: the Brazilian experience. **Expert Opinion on Therapeutic Patents**, NI, v. 20, n. 2, p. 1-13, 2010.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. Lancaster: Technomic Publishing, 1998. p. 204-211.

OCAKOGLU, D. et al. Distribution of simple phenols, phenolic acids and flavonoids in Turkish monovarietal extra virgin olive oils for two harvest years. **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 1, p. 401-410, 2009.

OLIVEIRA, M. S. P. **Caracterização e avaliação preliminar de germoplasma de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) nas condições de Belém-PA**. Belém: EMBRAPA, 1998.

OLIVEIRA, M.S.P.; COUTURIER, G.; BESERRA, P. Biologia da polinização da palmeira tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart.) em Belém, Pará, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 343-353, 2003.

ORDÓÑEZ, J. A. et al. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. v. I. Porto Alegre: Artmed, 2005; p. 33-49.

OU, B.; HAMPCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 10, p. 4619-4626, 2001.

PARKER, T. D. et al. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed

edible seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 4, p. 1240-1243, 2003.

PARRY, J. et al. Characterization of cold-pressed onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin, and milk thistle seed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 83, n. 10, p. 847-854, 2006.

PARRY, J. et al. 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

PATEL, M. D.; THOMPSON, P. D. Phytosterols and vascular disease. **Atherosclerosis**, Limerick, v. 186, n. 1, p. 12-19, 2006.

PEREIRA, B. A. S. Flora nativa. In: DIAS, B. F. F. **Alternativas de desenvolvimento dos cerrados: conservação dos recursos naturais renováveis**. Brasília: Fundação Pró-Natureza, 1996. p. 53-57.

PERINI, J. A. L. et al. Ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6: metabolismo em mamíferos e resposta imune. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 23, n. 6, p. 1075-1086, 2010.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais: introdução às principais substâncias bioativas em alimentos**. São Paulo: Varela, 2005. 95 p.

PODSEDEK, A. Natural antioxidants and antioxidant capacity of *Brassica* vegetables. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 40, n. 1, p. 1-11, 2007.

PYRZYNSKA, K.; BIESAGA, M. Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey. **Trends in Analytical Chemistry**, Crawford, v. 28, n. 7, p. 893-902, 2009.

RACETTE, S. B. et al. Phytosterol-deficient and high-phytosterol diets developed for controlled feeding studies. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 109, n. 12, p. 2043-2051, 2009.

RAJARAM, S. et al. Walnuts and fatty fish influence different serum lipid fractions in normal to mildly hyperlipidemic individuals: a randomized controlled study. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 89, n. 5, p. 1657-1663, 2009. Supplement.

RAMADAN, M. F.; MÖRSEL, J. T. Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.). **Food Chemistry**, London, v. 82, n. 3, p. 339-345, 2003.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, M. I. et al. Bocaiuva (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd) Improved Vitamin A Status in Rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 8, p. 3186-90, 2007.

- RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolourization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 26, n. 9-10, p.1231-1237, 1999.
- REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 1, n. 27, p. 60-67, 2007.
- REHMAN, Z. Citrus peel extract – a natural source of antioxidant. **Food Chemistry**, London, v. 99, n. 3, p. 450-454, 2006.
- RIBÉREAU-GAYON, P. **Les composés phénoliques des végétaux**. Paris: Dunod ed., 1968. p. 254.
- RODRIGUES, J. N. et al. Caracterização físico-química de creme vegetal enriquecido com ésteres de fitosteróis. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 505-520, 2004.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 1999.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Assessment of the Provitamin A Contents of Foods: the brazilian experience. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 9, p. 196-230, 1996.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avanços na pesquisa de carotenóides em alimentos: contribuições de um laboratório brasileiro. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 63, n. 2, p. 129-138, 2004.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes de carotenóides**: tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos. Brasília, DF: Ministério de Meio Ambiente; Secretaria de Biodiversidade e Florestas, 2008. 99 p.
- ROJAS-GARBANZO, C. et al. Identification and quantification of carotenoids by HPLC-DAD during the process of peach palm (*Bactris gasipaes* H.B.K.) flour. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2377-2384, 2011.
- ROMERO, N. et al. Effect of α -tocopherol, α -tocotrienol and Rosa mosqueta shell extract on the performance of antioxidants stripped canola oil (*Brassica* sp.) at high temperature. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 1, p. 383-389, 2007.
- ROOS, N. M. et al. Consumption of a solid fat rich in lauric acid results in a more favorable serum lipid profile in healthy men and women than consumption of a solid fat rich in *trans*-fatty acids. **The Journal of Nutrition**, Penn State, v. 131, n. 3, p. 242-245, 2001.
- SÁ, J. T. G.; OLIVEIRA, B.; REGITANO D'ARCE, M. A. B. Determining economical TBHQ doses for corn oil stability. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 413-418, 2004.
- SALAS-SALVADÓ, J. et al. The effect of nuts on inflammation. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, Melbourne, v. 17, n. 1, p. 333-336, 2008. Supplement.

SALGADO, J. M. et al. O óleo de abacate (*Persea americana Mill*) como matéria-prima para a indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 20-26, 2008.

SASTHE, S. K. et al. Chemical composition of edible nut seeds and its implications in human health. In: ALASALVAR, A.; SHAHIDI, F. (Eds.). **Tree nuts: composition, phytochemicals and health effects**. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 11-36.

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

SCHAUSS, A. G. et al. Phytochemical and nutrient composition of the freeze-dried amazonian palm berry, *Euterpe oleraceae* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 8598-8603, 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.

SCHWARTZ, H. et al. 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.

SCHWARTZBERG, H. G. Leaching-organic material. In: ROSSEAU, R. **Handbook of Separation Process Technology**. New York: J. Wiley, 1010 p.1987.

SEN, C. K.; KHANA, S.; ROY, S. Tocotrienols: vitamin E beyond tocopherols. **Life Sciences**, Tucson, v. 78, n. 1, p. 2088-2098, 2006.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Antioxidant properties of food phenolics. In: SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects, applications**. Lancaster: Technomic Publishing, 1995. p 235-277.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR, 2005.

SHYAMALA, B. N. et al. Leafy vegetable extracts - antioxidant activity and effect on storage. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Berlin, v. 6, n. 2, p. 239-245, 2005.

SIGER, A.; NOGALA-KALUCKA, M.; LAMPART-SZCZAPA, E. The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 15, n. 2, p. 137-149, 2008.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Influence of *Lentinus edodes* and *Agaricus blazei* extracts on the prevention of oxidation and retention of tocopherols in soybean oil in an accelerated storage test. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 51, n. 6, p. 1208-1212, 2014a.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. **Food Research International**, Barking, v. 66, n. 1, p. 493-500, 2014b.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Oxidative stability of soybean oil added to *Lentinus edodes* and *Agaricus blazei* mushrooms extracts in an accelerated storage test. **Nutrition and Food Science**, London, v. 42, n. 1, p. 34-40, 2012.

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.

SILVA, L. et al. Oxidative stability of olive oil after food processing and comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, London, v. 121, n. 4, p. 1177-1187, 2010.

SILVA, S. **Frutas Brasil**. São Paulo: Empresa de Artes, Projetos e Edições Artísticas Ltda, 1993. 166 p.

SIMIC, M. G.; JAVANOVIC, S. V. Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis. In: HO, C. T.; OSAWA, T.; HUANG, T. M.; ROSEN, R. T. (Ed.). **Food phytochemicals for cancer prevention**, Washington: American Chemical Society, 1994. p. 20-33.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in wild plants, nuts and seeds. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, Melbourne, v. 11, n. 6, p. S163-S173, 2002. Supplement.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-6/omega-3 essential fatty acid ratio and chronic diseases. **Food Reviews International**, New York, v. 20, n. 1, p. 77-90, 2004.

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.

SIQUEIRA, E. M. A. et al. β -Carotene from cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves improves vitamin A status in rats. **Comparative Biochemistry and Physiology, C, Toxicology and Pharmacology**, v. 146, n. 1-2, p. 235-240, 2007.

SIRÓ, I. et al. Functional food. Product development, marketing and consumer acceptance: a review. **Appetite**, London, v. 51, n. 3, p. 456-467, 2008.

SOUSA, C. M. M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, A. G. C. et al. **Fruteiras da Amazônia**. Embrapa - SPI/Embrapa CPAA, Brasília. 1996. 204 p.

SOUZA, D. F. S. et al. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

SOUZA, V. A. B. et al. Características físicas de frutos e amêndoas e características químico-nutricionais de amêndoas de acessos de sapucaia. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 30, n. 4, p. 946-952, 2008.

STELL, C. J.; DOBARGANES, M. C.; BARRERA-ARELLANO, D. Formation of polymerization compounds during thermal oxidation of cottonseed oil, partially hydrogenated cottonseed oil and their blends. **Grasas y aceites**, Sevilla, v. 57, n. 3, p. 284-291, 2006.

STEWART, L. **Guide to the Palms & Cycads of the World**. Sydney, Australia: Angus & Robertson, 1994.

STRATIL, P.; KLEJDUS, B.; KUBAN, V. Determination of total content of phenolic compounds and their antioxidant activity in vegetables evaluation of spectrophotometric methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 3, p.607-616, 2006.

SUN, T.; POWERS, J. R.; TANG, J. Evaluation of the antioxidant activity of asparagus, broccoli and their juices. **Food Chemistry**, London, v. 105, n. 1, p. 101-106, 2007.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. et al. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A. et al. 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.

TAŞAN, M. et al. Phytosterols as functional food ingredients. **Journal of Tekirdag Agricultural Faculty**, Tekirdag, v. 3, n. 2, p. 153-159, 2006.

TEIXEIRA, D.; DA ROCHA, G. N. **Extração e caracterização do óleo de patauá (*Oenocarpus bataua* Mart) e comparação de suas propriedades com o óleo de oliva**. 2001. 41 fls. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

THOMAS, T. R. et al. Effects of omega-3 fatty acid supplementation and exercise on low-density lipoprotein and high-density lipoprotein subfractions. **Metabolism Clinical and Experimental**, Orlando, v. 53, n. 6, p. 749-754, 2004.

TUBEROSO, C. I. G. et al. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, London, v. 103, n. 4, p. 1494-1501, 2007.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIE, I. **Lipídios: aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: ITAL, 2002.

UENOJO, M.; MARÓSTICA JUNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Carotenóides: propriedades, aplicações e biotransformação para formação de compostos de aroma. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 616-622, 2007.

VACCARI, N. F. S.; SOCCOL, M. C. H.; IDE, G. M. Compostos fenólicos em vinhos e seus efeitos antioxidantes na prevenção de doenças. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v.8, n.1, p. 71-83, 2009.

- VALLILO, M. I. et al. Composição química das sementes de *Archontophoenix alexandrae* H. Wendl. & Drude (ARECACEAE). **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 676-679, 2004.
- VALLILO, M. I. et al. Composição química e o perfil de ácidos graxos das sementes de quatro espécies de palmeiras cultivadas no estado de São Paulo. **Revista do Instituto Florestal**, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 147-154, 2001.
- VAZ, J. S. et al. Ácidos graxos como marcadores biológicos da ingestão de gorduras em alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 4, p. 489-500, 2006.
- VERONEZI, C. M.; COSTA, T.; JORGE, N. Basil (*Ocimum basilicum* L.) as a natural antioxidante. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 38, n. 1, p. 255-261, 2014.
- VIANA NETO, R. F.; COSTAS, R. C.; COSTAS, S. M. **O palmito pupunha, do plantio à colheita**. Campinas: CATI, 1998. 25 p.
- VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos naturais bioativos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.
- WARNER, K.; GEHRING, M. M. High-temperature natural antioxidant improves soy oil for frying. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 74, n. 6, p. 500-505, 2009.
- WARNER, K.; NEFF, W. E.; ELLER, F. J. Enhancing quality and oxidative stability of aged fried food with γ -tocopherol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 2, p. 623-627, 2003.
- WENG, X. C.; WANG, W. Antioxidant activity of compounds isolated from *Salvia plebeia*. **Food Chemistry**, London, v. 71, n. 4, p. 489-493, 2000.
- YABUUCHI, Y. et al. 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.
- YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: a review. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 10, p. 1573-1580, 2009.
- YANISHILIEVA, N. V. I.; MARINOVA, E. M. Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids of sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 377-382, 1995.
- YU, L. et al. Antioxidant properties of extracts from hard winter wheat. **Food Chemistry**, London, v. 78, n. 3, p. 457-461, 2002.
- YU, L. L.; ZHOU, K. K.; PARRY, J. Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils. **Food Chemistry**, London, v. 91, n. 4, p. 723-729, 2005.
- YUYAMA, K. O. et al. Chemical composition of the fruit mesocarp of three peach palm (*Bactris gasipaes*) populations grown in Central Amazonia, Brazil. **International Journal Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 54, n. 1, p. 49-56, 2003.

ZAMBIAZI, R. C. et al. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, 2007.

ZHANG, Z. et al. Antioxidant phenolic compounds from walnut kernels (*Juglans regia* L.). **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 1, p. 160-165, 2009.

ZHOU, K.; YU, L. Total phenolic contents and antioxidant properties of commonly consumed vegetables grown in Colorado. **Food Science and Technology**, Maryland, v. 39, n.10, p.1155-1162, 2006.

APÊNDICES

Apêndice 1. Análise de variância para umidade, proteínas, cinzas, lipídios, fibras solúveis, fibras insolúveis, fibras totais, carboidratos totais e valor calórico.

Causas de Variação	G.L.	Quadros médios					
		Umidade	Proteínas	Cinzas	Lipídios	Fibras solúveis	Fibras insolúveis
Fontes de óleo	1	28,6945**	11,4700**	0,0003**	1422,0967**	49,5180**	3727,2690**
Espécies	4	12,6548**	15,8301**	1,0723**	898,9757**	11,8013**	1284,2386**
Fontes x Espécies	4	10,4511**	9,9722**	1,6211**	362,4541**	42,7146**	46,5830**
Resíduo	20	0,0072	0,0014	0,0002	0,0622	0,0330	0,0781
DP		0,0723	0,0326	0,0151	0,2099	0,3275	0,0188
CV (%)		1,58	0,70	0,87	0,98	3,30	0,66

** teste significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 2. Análise de variância para o conteúdo de minerais.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios									
		B	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Zn
Fontes de óleo	1	0,0180**	17,5950**	0,1889**	0,0786**	73,4955**	158,4149**	3,2147**	187,1501**	3137,8072**	1,0761**
Espécies	4	0,2372**	323,5632**	0,4787**	1,0902**	978,0710**	35,1635**	10,8142**	16173,6859**	624,4433**	1,6312**
Fontes x Espécies	4	0,0729**	87,7350**	0,1420**	0,3967**	754,2902**	117,1781**	1,5042**	19265,7958**	637,6503**	1,4516**
Resíduo	20	0,0015	0,0183	0,0023	0,0022	0,0369	0,1826	0,0252	0,5259	0,0879	0,0023
DP		0,0304	0,0905	0,0419	0,0370	0,1237	0,3407	0,0934	0,6376	0,1942	0,0415
CV (%)		4,33	1,60	4,29	4,02	1,40	1,03	2,68	0,54	2,21	4,40

** teste significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 3. Análises de variância para ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), índice de iodo (II), índice de refração (IR), índice de saponificação (IS), matéria insaponificável (MI) e estabilidade oxidativa (EO).

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios									
		AGL	IP	DC	II	IR	IS	MI	EO		
Fontes de óleo	1	38,3974**	1643,2440**	0,8450**	632,6857**	0,0002**	4324,8013**	0,0208**	2077,6705**		
Espécies	4	52,6781**	766,4609**	5,0680**	5527,1814**	0,0001**	636,9078**	1,6600**	4708,6347**		
Fontes x Espécies	4	147,9146**	898,2603**	0,8172**	4662,2766**	0,0000**	798,9628**	1,1146**	2793,5865**		
Resíduo	20	0,1036	0,2117	0,0001	0,0056	0,0000	0,0043	0,0005	0,4559		
DP		0,2264	0,2701	0,0045	0,0629	0,0004	0,0428	0,0208	0,4303		
CV (%)		4,09	4,75	1,26	0,12	0,02	0,03	1,47	2,14		

** Significativo (p < 0,01).

Apêndice 4. Análises de variância dos valores da quantidade total de ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos monoinsaturados (AGM) e ácidos graxos poli-insaturados (AGP).

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios		
		AGS	AGM	AGP
Fontes de óleo	1	5545,8084**	4526,8996**	51,6665**
Espécies	4	1941,1004**	1742,6595**	49,5334**
Fontes x Espécies	4	1160,7683**	1087,8738**	83,0963**
Resíduo	20	0,0029	0,0016	0,0013
DP		0,0480	0,0364	0,0330
CV (%)		0,12	0,08	0,53

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 5. Análises de variância para os sistemas β -caroteno/ácido linoleico, DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+}.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios			
		β - caroteno/ácido linoleico	DPPH [•]	FRAP	ABTS ^{•+}
Fontes de óleo	1	99,7728**	156,3170**	23827,3173**	9985,3060**
Espécies	4	2013,5291**	532,4945**	10061,5283**	499,1804**
Fontes x Espécies	4	158,7604**	414,4480**	17848,2710**	439,7424**
Resíduo	20	1,0381	0,0279	0,0061	0,1003
DP		0,7255	0,1537	0,0745	0,2959
CV (%)		1,53	0,42	0,07	0,83

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 6. Análises de variância para a composição de fitosteróis.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios							
		Campesterol	Estigmasterol	β -sitosterol	Estigmastanol	Δ -5-avenasterol	Δ -7-avenasterol	Esteróis totais	
Fontes de óleo	1	86,0552**	20,3987**	17827,1438**	31,9917**	11,0009**	584,0662**	21624,4531**	
Espécies	4	33,1907**	45,2747**	30382,0114**	5,8368**	181,8987**	398,1487**	23832,8781**	
Fontes x Espécies	4	29,9819**	12,7183**	2258,3934**	19,8463**	152,2134**	288,8437**	3498,3954**	
Resíduo	20	0,0084	0,0170	0,0174	0,0090	0,0135	0,0212	0,0449	
DP		0,0780	0,1211	0,1188	0,0797	0,1147	0,1496	0,1816	
CV (%)		2,93	4,87	0,14	3,35	1,06	1,29	0,17	

** Significativo (p < 0,01).

Apêndice 7. Análises de variância para os teores de α -tocoferóis, tocoferóis totais, vitamina E, carotenoides totais, vitamina A e compostos fenólicos totais.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios					
		α -tocoferol	Tocoferóis totais	Vitamina E	Carotenoides totais	Vitamina A	Fenólicos
Fontes de óleo	1	5614,4672**	1632,0664**	4146,4089**	46815,5188**	336,1399**	0,0080ns
Espécies	4	8123,7488**	6780,1954**	9322,3015**	8559,3450**	59,2206**	3,3141**
Fontes x Espécies	4	19877,5488**	15435,7194**	13742,0867**	11346,9746**	78,8951**	0,2138**
Resíduo	20	0,2033	0,1558	0,1527	4,3844	0,0010	0,0022
DP		0,3620	0,3244	0,3128	0,2989	0,0249	0,0327
CV (%)		0,87	0,90	1,01	4,08	0,75	1,71

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 8. Análises de variância para os teores compostos polares e dienos conjugados, ensaio termoxidação.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios	
		Compostos polares	Dienos conjugados
Espécies	1	363,0148**	1,9437**
Tempos de aquecimento	3	104,0559**	0,1736**
Espécies x Tempos	3	43,0284**	0,1258**
Resíduo	16	0,1422	0,0001
DP		0,2016	0,0973
CV (%)		2,71	0,53

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 9. Análises de variância para estabilidade oxidativa, ensaio termoxidação.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Tempos de aquecimento	3	1090,0359**
Resíduo	8	0,1562
DP		0,0925
CV (%)		2,59

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 10a. Análises de variância para a composição em fitosteróis, ensaio termoxidação.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios		
		Campesterol	β -sitosterol	Total
Espécies	1	1325,0662**	9108,0688**	21042,0504**
Tempos de aquecimento	3	3,5666**	390,8462**	503,4566**
Espécies x Tempos	3	2,6246**	125,1387**	183,4095**
Resíduo	16	0,1165	0,1562	0,2140
DP		0,1427	0,2436	0,1063
CV(%)		4,06	0,69	0,77

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 10b. Análises de variância para estigmasterol, ensaio termoxidação.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Tempos de aquecimento	3	1,52176**
Resíduo	8	0,0503
DP		0,1926
CV (%)		4,16

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 11. Análises de variância para compostos fenólicos totais, ensaio termoxidação.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Espécies	1	0,3577**
Tempos de aquecimento	3	0,9687**
Espécies x Tempos	3	0,0599**
Resíduo	16	0,0003
DP		0,0506
CV (%)		0,82

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 12. Análises de variância para os teores de dienos conjugados, ensaio estocagem.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Espécies	1	0,6868**
Tempos de aquecimento	3	0,0463**
Espécies x Tempos	3	0,0281**
Resíduo	16	0,0001
DP		0,0080
CV (%)		0,64

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 13. Análises de variância para estabilidade oxidativa, ensaio estocagem.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Tempos de aquecimento	3	1088,3949**
Resíduo	8	0,1160
DP		0,2327
CV (%)		2,23

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 14a. Análises de variância para a composição em fitosteróis, ensaio estocagem.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios		
		Campesterol	β -sitosterol	Total
Espécies	1	324,2085**	16684,8266**	25907,4817**
Tempos de aquecimento	3	58,4811**	86,8665**	280,1753**
Espécies x Tempos	3	52,6510**	10,5204**	20,8456**
Resíduo	16	0,1223	0,2293	0,0969
DP		0,1994	0,2830	0,1033
CV (%)		4,64	0,90	0,51

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 14b. Análises de variância para estigmasterol, ensaio estocagem.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Tempos de aquecimento	3	1,1358**
Resíduo	8	0,1606
DP		0,0124
CV (%)		4,43

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 15. Análises de variância para tocoferóis totais, ensaio estocagem.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios
Tempos de aquecimento	3	137,1755**
Resíduo	8	0,2550
DP		0,1177
CV (%)		0,68

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice 16. Análises de variância para os teores de compostos fenólicos e carotenoides totais, ensaio estocagem.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados Médios	
		Fenólicos	Carotenoides
Espécies	1	0,0253**	3646,2280**
Tempos de aquecimento	3	0,3302**	5845,7328**
Espécies x Tempos	3	0,1019**	3375,5542**
Resíduo	16	0,0003	0,6957
DP		0,0071	0,3638
CV (%)		0,75	2,39

** Significativo ($p < 0,01$).

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 12/07/2015.

Assinatura