

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS – IBILCE
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – UNESP

ANA CAROLINA DA SILVA

**POTENCIAL DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO FONTES DE
COMPOSTOS BIOATIVOS**

São José do Rio Preto, SP
2014

ANA CAROLINA DA SILVA

**POTENCIAL DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO FONTES DE
COMPOSTOS BIOATIVOS**

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 – Orientadora
UNESP – São José do Rio Preto

Profa. Dra. Sabria Aued-Pimentel
Instituto Adolfo Lutz – São Paulo

Profa. Dra. Selma Sanches Dovichi
UFTM - Uberaba

Profa. Dra. Agdamar Affini Sufredin
UNIRP – São José do Rio Preto

Profa. Dra. Débora Maria Moreno Luzia
UEMG – Frutal

São José do Rio Preto, 10 de Outubro de 2014

Silva, Ana Carolina da.

Potencial de resíduos agroindustriais como fontes de compostos bioativos / Ana Carolina da Silva. -- São José do Rio Preto, 2014

109 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. Resíduos industriais. 3. Frutas - Semente. 4. Óleos vegetais. 5. Compostos bioativos. I. Jorge, Neuza. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

“Penso no que faço, com fé. Faço o que devo fazer, com amor. Eu me esforço para ser cada dia melhor, pois bondade também se aprende. Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir”.

(Cora Coralina)

Aos meus pais e ao meu companheiro Sandro.

AGRADECIMENTOS

À UNESP e, em especial, ao IBILCE, pelo acolhimento.

Ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA), pela oportunidade realizar este trabalho.

Aos professores do DETA, pelos incentivos, conselhos e ensinamentos.

À professora Neuza, pela dedicação, ensinamento, orientação, conhecimento e conselhos concedidos durante os 8 anos de trabalho em parceria.

Aos técnicos de laboratório, pelas constantes colaborações com o trabalho.

Às colegas de laboratório: Débora, Carolina, Tainara, Liara, Aline e Irene, pela companhia durante as longas jornadas de trabalho no laboratório.

Às empresas que colaboraram com a doação dos resíduos para a realização deste trabalho.

À Fapesp, pelo auxílio à pesquisa (processo n° 2011/50557-6) que possibilitou a realização deste trabalho, bem como a divulgação dos resultados obtidos em congressos nacionais e internacionais.

Ao Sandro, querido companheiro, pelo incentivo, compreensão, força e paciência.

Aos meus pais, Norma e Bittencourt, por sempre me incentivarem nos estudos.

Aos membros da banca pelas valiosas contribuições e sugestões.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O Brasil é rico em espécies frutíferas tropicais nativas ou exóticas de grande potencial agroindustrial. Diariamente, um grande volume de resíduos de frutos é gerado pela agroindústria, e os mesmos, na maioria das vezes, têm uso limitado somente para a indústria de rações animais ou para o descarte no meio ambiente, causando sérios danos ambientais. Entretanto, estes resíduos apresentam elevado potencial, pois, além de possuírem carboidratos, vitaminas e sais minerais, são ricos em fração indigerível e outros compostos com propriedades funcionais. Este trabalho teve como objetivo estudar os óleos extraídos de sementes provenientes dos resíduos agroindustriais a fim de identificar compostos bioativos e capacidades antioxidantes de compostos associados. As sementes de abóbora (*Cucurbita moschata*), cidra (*Citrus medica* L.), goiaba (*Psidium guajava* L.), graviola (*Anona muricata* L.), kinkan (*Fortunella margarita* Swingle), laranja (*Citrus sinensis* L. osbeck), maçã (*Mallus domestica* Borkh), mamão (*Carica papaya* L.), manga (*Mangifera indica* L.), mangaba (*Hancornia speciosa* var. *pubescens*), maracujá (*Passiflora adulis* Sims), melão (*Cucumis melo* var. *inodorus* Naudin), morango (*Fragaria x ananassa* Duchesne), tomate (*Solanum Lycopersicum*) e uva (*Vitis labrusca* L.) foram separadas dos resíduos, lavadas, secas em estufa a 40°C por períodos que variaram de 1 a 7 dias, trituradas e os óleos obtidos pelo método de Bligh & Dyer. Nos óleos das sementes foram realizadas determinações do perfil de ácidos graxos, composição teórica de triacilgliceróis, composições de tocoferóis, de fitosteróis e de compostos fenólicos, carotenoides totais, matéria insaponificável, medida da estabilidade oxidativa, além dos ensaios de capacidade antioxidante pelos métodos de DPPH*, ABTS**, FRAP e β -caroteno/ácido linoleico. Os resultados foram submetidos às análises de variância e testes de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade, e expressos em valores médios de três medições \pm desvio padrão. As sementes de laranja, abóbora e kinkan foram as que apresentaram maiores porcentagens de lipídios, 40,4, 33,5 e 33,6%, respectivamente, representando fontes alternativas para obtenção de óleos vegetais. Na análise do perfil de ácidos graxos, os óleos das sementes de morango, maçã e goiaba apresentaram maior conteúdo de ácidos graxos insaturados, 92,6, 90,1 e 87,9%, respectivamente. O óleo das sementes de morango se destacou pelo elevado conteúdo de ácido linolênico (31,5%), classificado como ácido graxo essencial (n-3). O óleo das sementes de

mamão apresentou maior teor de monoinsaturados, 72,7%. Os óleos mais saturados foram os das sementes de manga (40,7%), laranja (32,6%) e mangaba (28,3%). Os triacilgliceróis mais comuns nas amostras analisadas foram o PLL (palmítico-linoleico-linoleico) e o OLL (oleico-linoleico-linoleico). As concentrações de tocoferóis variaram de não detectado (limites de detecção $\alpha \leq 3,15$ mg/kg, $\beta \leq 1,10$ mg/kg, $\gamma \leq 8,65$ mg/kg, $\delta \leq 2,30$ mg/kg) para o óleo das sementes de kinkan a 534,53 mg/kg para o óleo das sementes de maçã. O principal fitosterol encontrado foi o β -sitosterol, presente em todas as amostras, principalmente nos óleos das sementes de goiaba (437,64 mg/100 g), maçã (426,41 mg/100 g) e mangaba (347,11 mg/100 g). O óleo das sementes de morango apresentou maior teor de compostos fenólicos (366 mg/kg), enquanto que o óleo das sementes de mamão se destacou na quantidade de carotenoides totais (49,40 μ g β -caroteno/g). Os valores para a estabilidade oxidativa variaram entre 4,88 e 81,08 h, para os óleos das sementes de cidra e morango, respectivamente. Com relação à capacidade antioxidante, os óleos mostraram-se capazes de sequestrar radicais livres por meio da interação com o radical DPPH^{*}, redução do radical ABTS^{**}, redução do íon férrico ao ferroso pelo sistema FRAP e capacidade de inibir os radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. Os valores das capacidades antioxidantes variaram entre as amostras de acordo com o ensaio aplicado. Com os resultados obtidos neste trabalho, foi possível reunir informações capazes de assegurar o uso de novas fontes alternativas de óleos vegetais, obtidas dos resíduos de agroindústrias e que possam servir como matéria-prima para indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas.

Palavras-chave: sementes de frutos, óleos vegetais, ácidos graxos, fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos, antioxidantes.

ABSTRACT

Brazil is rich in native and/or exotic tropical fruit species with high agro-industrial potential. A large amount of fruit residues is generated daily by industry and, in most cases, such residues have their use limited to animal feed industry or end up being disposed of in the environment, consequently causing serious environmental damages. However, these residues have high potential because, besides containing carbohydrates, vitamins, and minerals, they are rich in indigestible fraction and other compounds of functional properties. This study aimed at analyzing the oils extracted from agro-industrial waste in order to identify bioactive compounds and antioxidant capacity of associated compounds. Pumpkin (*Cucurbita moschata*), citron (*Citrus medica* L.), guava (*Psidium guajava* L.), soursop (*Anona muricata* L.), kinkan (*Fortunella margarita* Swingle), orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck), apple (*Malus domestica* Borkh), papaya (*Carica papaya* L.), mango (*Mangifera indica* L.), mangaba (*Hancornia speciosa* var. *pubescens*), passion fruit (*Passiflora edulis* Sims), melon (*Cucumis melo* var. *inodorus* Naudin), strawberry (*Fragaria x ananassa* Duchesne), tomato (*Solanum Lycopersicum*), and grape (*Vitis labrusca* L.) seeds were separated, washed, dried in an oven, at 40°C, and crushed. The oil was obtained by the Bligh & Dyer method. Determinations of fatty acid composition, theoretical composition of triacylglycerols, tocopherols, phytosterols, and phenolic compounds, total carotenoids, unsaponifiable matter, and oxidative stability were performed in the seed oils, besides antioxidant activity essays, by the methods of DPPH[•], ABTS^{•+}, FRAP, and β -carotene/linoleic acid system. The results were submitted to analysis of variance and Tukey test for 5% probability, expressed as mean of three measurements \pm standard deviation. Orange, pumpkin, and kinkan seeds showed the highest percentage of lipids, 40.4, 33.5, and 33.6%, respectively, representing alternative sources for obtaining vegetable oils. In the analysis of fatty acid profile, strawberry, apple, and guava seed oils showed the highest content of unsaturated fatty acids, 92.6, 90.1, and 87.9%, respectively. The strawberry seed oil stands out for the high content of linolenic acid (31.5%), classified as essential fatty acid. Papaya seed oil presented higher level of monounsaturated acids, 72.7%. The most saturated oils were mango (40.7%), orange (32.6%), and mangaba (28.3%). The most common triacylglycerols in the samples analyzed were PLL (palmitic-linoleic-linoleic) and OLL (oleic-linoleic-linoleic). The concentrations of tocopherols

varied from not detected (detection limits $\alpha \leq 3.15$ mg/kg, $\beta \leq 1.10$ mg/kg, $\gamma \leq 8.65$ mg/kg, $\delta \leq 2.30$ mg/kg) in kinkan seed oil to 534.53 mg/kg, in apple seed oil. The major phytosterol found was β -sitosterol, present in all samples, especially in guava (437.64 mg/100 g), apple (426.41 mg/100 g), and mangaba (347.11 mg/100 g) seed oils. Strawberry seed oil presented higher level of phenolic compounds (366 mg/kg), while papaya seed oil stood out for its quantity of total carotenoids (49.40 μ g β -carotene/g). The oxidative stability values ranged between 4.88 and 81.08 h in citron and strawberry seed oils, respectively. Concerning the antioxidant capacity, the oils were capable of scavenging free radicals by interacting with the DPPH[•], as well as reducing the radical ABTS^{•+}, reducing the ferric ion to ferrous, by FRAP system, and also inhibiting free radicals that are generated during the peroxidation of linolenic acid. The antioxidant capacity values ranged among the samples according to the test used. With the results obtained in this study, it was possible to gather information which is capable of ensuring the use of alternative sources of vegetable oils, obtained from agro-industrial waste and that may serve as raw material for food, chemical, and pharmaceutical industries.

Key words: fruit seeds, vegetable oils, tocopherols, phytosterols, phenolic compounds, antioxidant activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química dos ácidos graxos essenciais cis-linoleico (n-6) e cis-linolênico (n-3)	22
Figura 2	Estrutura química do tocoferol e tocotrienol	26
Figura 3	Estrutura química dos fitosteróis	29
Figura 4	Estruturas químicas dos principais fenólicos derivados do ácido benzoico (a) e ácido cinâmico (b)	31
Figura 5	Estruturas dos principais flavonoides encontrados no reino vegetal	32
Figura 6	Estruturas químicas do β -caroteno (caroteno) e da β -criptoxantina (xantofila)	36
Figura 7	Estrutura química do DPPH [•] e reação com um antioxidante	42
Figura 8	Redução do ABTS ^{•+} por um antioxidante e sua formação pelo persulfato de potássio	44
Figura 9	Redução do complexo Fe ⁺³ -TPTZ a Fe ⁺² -TPTZ	45
Figura 10	Distribuição dos antioxidantes hidrofílicos e hidrofóbicos nas interfaces dos sistemas contendo óleo e uma emulsão de óleo em água	47
Figura 11	Teores lipídicos das sementes dos frutos	62
Figura 12	Cromatogramas da composição de ácidos graxos dos óleos extraídos das sementes de goiaba (a), mangaba (b) e morango (c)	66
Figura 13	Cromatogramas da composição de tocoferóis dos óleos extraídos das sementes de abóbora (a), maçã (b) e tomate (c)	73
Figura 14	Cromatogramas da composição de fitosteróis dos óleos extraídos das sementes de abóbora (a), maçã (b) e mangaba (c)	76
Figura 15	Estabilidade oxidativa (h) dos óleos	83
Figura 16	Curvas cinéticas da capacidade antioxidante dos óleos	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição de esteróis em óleos brutos e refinados	31
Tabela 2	Fontes alimentares de compostos fenólicos	33
Tabela 3	Nome popular, científico, descrição dos frutos e dos resíduos utilizados neste trabalho	49
Tabela 4	Composição dos principais ácidos graxos (%) dos óleos das sementes dos frutos	64
Tabela 5	Quantidade total de ácidos graxos monoinsaturados, poli-insaturados e saturados (%) dos óleos das sementes dos frutos	68
Tabela 6	Composição teórica (%) dos principais triacilgliceróis dos óleos das sementes dos frutos	70
Tabela 7	Composição de tocoferóis (mg/kg) dos óleos das sementes dos frutos	72
Tabela 8	Composição de fitosteróis (mg/100 g) dos óleos das sementes dos frutos	75
Tabela 9	Teor de compostos fenólicos (mg/kg) e compostos fenólicos totais (mg EAG/kg) dos óleos das sementes dos frutos	78
Tabela 10	Valores de carotenoides totais e matéria insaponificável dos óleos das sementes dos frutos	81
Tabela 11	Capacidade antioxidante dos óleos das sementes dos frutos	85
Tabela 12	Inibição oxidativa (I) e fatores cinéticos (F) dos óleos pelo método β -caroteno/ácido linoleico dos óleos das sementes dos frutos	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Utilização dos resíduos agroindustriais.....	17
2.2 Óleos vegetais obtidos dos resíduos agroindustriais.....	18
2.3 Compostos bioativos.....	20
2.3.1 Ácidos graxos essenciais.....	21
2.3.2 Tocoferóis e tocotrienóis.....	25
2.3.3 Fitosteróis.....	28
2.3.4 Compostos fenólicos.....	31
2.3.5 Carotenoides.....	35
2.4 Estabilidade oxidativa.....	38
2.5 Capacidade antioxidante.....	40
2.5.1 Método do radical livre DPPH*.....	42
2.5.2 Método do radical ABTS*+.....	43
2.5.3 Método FRAP.....	45
2.5.4 Método β -caroteno/ácido linoleico.....	46
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	48
3.1 Material.....	48
3.1.1 Resíduos.....	48
3.1.2 Sementes.....	48
3.1.3 Obtenção dos óleos.....	54
3.2. Métodos.....	54
3.2.1 Teor lipídico das sementes.....	54
3.2.2 Perfil de ácidos graxos.....	55
3.2.3 Composição teórica de triacilgliceróis.....	55
3.2.4 Composição de tocoferóis.....	55
3.2.5 Composição de fitosteróis.....	56
3.2.6 Composição de compostos fenólicos.....	57
3.2.7 Carotenoides totais.....	58
3.2.8 Matéria insaponificável.....	58
3.2.9 Índice de estabilidade oxidativa.....	58
3.2.10 Capacidade antioxidante.....	59

3.3 Análise estatística	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Teor lipídico das sementes	62
4.2 Perfil de ácidos graxos e composição teórica de triacilgliceróis dos óleos	63
4.3 Composição de tocoferóis dos óleos	69
4.4 Composição de fitosteróis dos óleos	74
4.5 Composição de compostos fenólicos dos óleos	77
4.6 Carotenoides totais e matéria insaponificável dos óleos	80
4.7 Estabilidade oxidativa dos óleos	82
4.8 Capacidade antioxidante dos óleos	84
6 CONCLUSÕES	90
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
APÊNDICES	105

1 INTRODUÇÃO

Há uma preocupação mundial no aproveitamento dos rejeitos industriais. Na indústria de alimentos são conhecidos como resíduos, parte da matéria-prima não utilizada ou rejeitada no processamento do produto principal. Dentre estas, destacam-se as de sucos e polpas de frutos, onde o bagaço, as cascas e as sementes obtidos como resíduos da extração de sucos e polpas são descartados. Estes são ricos em nutrientes, podendo ser beneficiados e incorporados na alimentação. Porém, a venda de subprodutos não constitui um negócio lucrativo e o depósito contínuo desse descarte pode aumentar o custo do processamento, agravando, ainda, o problema da poluição ambiental.

A investigação de óleos especiais presentes na dieta e seu papel na qualidade do alimento e na saúde do consumidor é uma área de pesquisa emergente ainda pouco explorada. O Brasil é rico em espécies frutíferas tropicais nativas ou exóticas com grande potencial agroindustrial. Neste contexto, podem ser citados os frutos cítricos, a manga, a goiaba, o maracujá, entre outras, que apresentam elevado potencial para consumo, principalmente, na forma de produtos industrializados, como por exemplo, o suco. Por este motivo, diariamente, um grande volume de resíduos destes frutos é gerado pela agroindústria, onde os mesmos, na maioria das vezes, têm seu uso limitado somente para a indústria de rações animais ou o descarte no meio ambiente, causando sérios danos ambientais. Entretanto, estes resíduos apresentam elevado potencial, pois além de possuírem carboidratos, vitaminas e sais minerais, são ricos em fração indigerível, óleos e outros compostos bioativos com propriedades biológicas.

A importância de se aprofundar em estudos relacionados aos resíduos agroindustriais como fonte de antioxidantes em frutos, está relacionada à valorização destas matérias-primas e de seus resíduos para obtenção de novos produtos de alto valor agregado. Estes frutos são amplamente processados por indústrias regionais, porém, o aproveitamento destes resíduos, quando ocorre, praticamente não agrega valor aos mesmos. A incorporação dos resíduos à produção de óleos especiais de alta qualidade, na indústria de alimentos, farmacêutica, química ou de cosméticos pode ampliar a disponibilidade de produtos, para cobrir as necessidades emergentes de novas fontes de óleos. Além disso,

favorecerá também um melhor aproveitamento destes frutos e o uso racional e eficiente do resíduo gerado pela indústria, evitando, assim, seu desperdício.

Nos últimos tempos, o interesse de pesquisadores na área de alimentos está voltado para novas fontes de matéria-prima de baixo custo, com disponibilidade de óleo e proteína e com elevado potencial industrial. Estudos já têm reportado que determinadas sementes contêm relevantes quantidades de óleo, entretanto, maiores investigações sobre a composição química e outras propriedades de óleos de sementes de frutos são necessárias para avaliar o potencial dos mesmos como fontes de matéria-prima de qualidade para a indústria.

A presença de compostos como ácidos graxos essenciais, fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides fazem dos óleos extraídos das sementes de frutos, alimentos com alegação funcional, ou seja, que reduzem o risco de doenças quando ingeridos frequentemente.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar os óleos obtidos das extrações de sementes descartadas de abóbora, cidra, goiaba, graviola, kinkan, laranja, maçã, mamão, manga, mangaba, maracujá, melão, morango, tomate e uva, com relação ao teor de compostos biologicamente ativos. Para tanto, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Determinar a composição em ácidos graxos, triacilgliceróis, tocoferóis, fitosteróis, compostos fenólicos; carotenoides totais e matéria insaponificável dos óleos extraídos das sementes de frutos;
- Medir a estabilidade oxidativa dos óleos extraídos das sementes;
- Avaliar a capacidade antioxidante dos óleos extraídos das sementes por meio dos ensaios DPPH[•], ABTS^{•+}, FRAP e β -caroteno/ácido linoleico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutos do mundo, ficando atrás apenas da China e Índia. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2012), a produção brasileira superou 40 milhões de toneladas de frutos em 2010, representando 5% da produção mundial. De acordo com Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF, 2012), cerca de 53% da produção brasileira é destinada ao mercado de frutos processados enquanto o restante, ao mercado de frutos *in natura*. Atualmente, a produção brasileira está voltada para as frutos tropicais, subtropicais e temperadas, graças à extensão territorial, posição geográfica, solo e condições climáticas. São 500 variedades de plantas produtoras de frutos comestíveis e 220 espécies de frutíferas nativas somente na Amazônia. O setor emprega 5,6 milhões de pessoas, o que equivale a 27% da mão de obra agrícola. O estado de São Paulo é o maior produtor nacional de frutos, representando 43% do total produzido.

No entanto, a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2012) estima que o Brasil jogue no lixo, anualmente, aproximadamente, 26 milhões de toneladas de alimentos. Este desperdício começa no plantio, colheita e armazenamento dos alimentos, e continua dentro de casa quando se joga no lixo cerca de 60% do que é comprado. Para frutos e legumes, estas perdas chegam a 25% da produção total (ABUD; NARAIN, 2009).

Para aumentar esta estatística, além do consumo de frutos *in natura*, o processamento de frutos com uso de novas tecnologias, visa fornecer ao consumidor maior diversidade como sucos concentrados, doces e geleias. Mesmo fora do período das safras, é possível que o consumidor encontre nas prateleiras dos supermercados, produtos industrializados com os mais diferentes frutos. Isso faz com que os desperdícios durante o processamento aumentem ainda mais o volume de lixo das indústrias.

Em 2010, o IBRAF estimou a produção de sucos e polpas à base de frutos no Brasil em 350 milhões de litros. Como consequência, esta atividade foi responsável por 40% de todo resíduo produzido no país, composto de restos de polpa, casca, caroços e sementes. Com isso, surge a necessidade de estudos visando o aproveitamento dos resíduos de processamento de frutos para a produção de alimentos que possam ser incorporados na alimentação humana, uma vez que estes resíduos podem apresentar nutrientes e compostos biologicamente ativos de

interesse (ABUD; NARAIN, 2009; BABBAR et al., 2011; MAIER et al., 2009; NAGLE et al., 2011; PESCHEL et al., 2007; VIEIRA et al., 2009).

Mirabella, Castellani e Sala (2014), por meio de extensa revisão de literatura, apresentaram viabilidades e limitações na recuperação dos resíduos do processamento de alimentos, principalmente, as agroindústrias processadoras de frutos e vegetais como maçãs, frutos cítricos, tomates, entre outros. Os principais usos e aplicações de ingredientes funcionais derivados desta transformação são apresentados para os setores farmacêutico e nutracêutico.

É importante diferenciar, no entanto, os termos lixo e resíduo. Lixo, de acordo com Timofiecsyk e Pawlowsky (2000), não possui nenhum tipo de valor, enquanto resíduo apresenta valor econômico agregado, por possibilitar reaproveitamento no próprio processo produtivo. No processo industrial, o resíduo representa perda de matérias-primas, insumos, subprodutos ou produto principal e requer tempo e capital para o seu gerenciamento.

2.1 Utilização dos resíduos agroindustriais

Além de criar potenciais problemas ambientais, os resíduos representam perdas de matérias-primas e energia, exigindo investimentos significativos em tratamentos para controlar a poluição. Muitos dos tratamentos não eliminam realmente os resíduos gerados, apenas os transferem para outro meio que não os esperava (TIMOFIECSYK; PAWLOWSKY, 2000).

Diante da inevitável geração de resíduos pelas indústrias processadoras de frutos, diversos trabalhos buscam alternativas para melhor aproveitá-los, por meio da investigação de compostos de interesse como antioxidantes, vitaminas, sais minerais e fitosteróis. Estes compostos podem ser isolados e direcionados à indústria alimentícia para elaboração de alimentos com alegações funcionais ou mesmo à indústria farmacêutica, para confecção de medicamentos mais baratos (MIRABELLA; CASTELLANI; SALA, 2014).

Como uma forma de evitar o desperdício e minimizar o problema da desnutrição em comunidades carentes, o trabalho desenvolvido por Abud e Narain (2009) teve como objetivo avaliar a composição dos resíduos desidratados de frutos e sua incorporação em biscoitos. Os resíduos de goiaba, maracujá, acerola e umbu

foram desidratados e substituíram parcialmente a farinha de trigo na elaboração de biscoitos. O resíduo de maracujá apresentou maior teor de fibras (47,00 g/100 g), enquanto o resíduo de acerola apresentou maior teor de carboidratos (70,83 g/100 g). Os biscoitos preparados com os resíduos destes dois frutos também foram os mais apreciados no teste sensorial e os de menor valor energético.

Babbar et al. (2011) avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante de seis resíduos de frutos, dentre eles, sementes de lichia e de uva e casca de banana (parte não comestível da planta). Os autores verificaram que as sementes de lichia e de uva são potenciais fontes naturais de antioxidantes, podendo ser usadas na indústria farmacêutica e alimentícia.

Os resíduos de acerola, maracujá e abacaxi foram analisados quanto ao teor de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante (OLIVEIRA et al., 2009). Os resultados obtidos sugeriram que os extratos metanólicos da acerola e maracujá podem ser usados como suplementos de antioxidantes devido ao alto teor de compostos fenólicos encontrado. Embora os autores indiquem os extratos como fontes de antioxidantes, vale lembrar que antioxidantes em excesso tornam-se pró-oxidantes *in vivo*.

Os resíduos do processamento de frutos podem ser aproveitados também para a geração de energia. Na Tailândia, mais de 200 toneladas anuais de resíduos do processamento de manga, lichia e longan (fruto da mesma família da lichia) não possuem programas de reutilização, acabando muitas vezes em aterros sanitários. O desafio dos pesquisadores é o desenvolvimento de tecnologias que permitam a transformação dessa biomassa em energia (NAGLE et al., 2011).

2.2 Óleos vegetais obtidos dos resíduos agroindustriais

Além dos estudos envolvendo resíduos como cascas, bagaços e extratos de sementes de frutos, existem trabalhos direcionados à investigação dos óleos obtidos das sementes descartadas. Com o intuito de obter fontes alternativas e baratas de óleos, estes estudos procuram por matérias-primas que forneçam óleos de perfil lipídico semelhante aos dos óleos já tradicionalmente consumidos, e que também sejam fontes alternativas de fitosteróis e compostos fenólicos.

No Brasil, existe uma vasta quantidade de 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 sua torta particularmente importante (TURATTI; GOMES; ATHIE, 2002). Mesmo considerando aquele limite como base de seleção das sementes, existem no Brasil centenas delas 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 alimentação e nutrição (FADAVI; BARZEGAR; AZIZI, 2006).

Por este motivo, os resíduos da produção do vinho chamaram a atenção de pesquisadores brasileiros. Os óleos obtidos das sementes de oito diferentes variedades de uvas foram avaliados. Os resultados obtidos demonstraram que os óleos das sementes das diferentes variedades analisadas foram similares e apresentaram perfil de ácidos graxos semelhantes aos de óleos como girassol, soja, milho e semente de algodão (ROCKENBACH et al., 2010).

Maier et al. (2009) estudaram o óleo obtido das sementes de algumas variedades de uvas. Os óleos resultantes da prensagem das sementes apresentaram elevada concentração de compostos antioxidantes com quantidades que variaram de 4,81 a 19,12 g/kg de compostos fenólicos.

Conforme citado por Wu et al. (2011), o óleo extraído da semente de pêssigo representa fonte de ácidos graxos insaturados e compostos fenólicos. Segundo os autores, o ácido oleico (C18:1) representa mais de 60% dos ácidos graxos totais, caracterizando este óleo como alto oleico, assim como o azeite de oliva. Dentre os compostos fenólicos, foram detectados a rutina e o ácido cafeico. A rutina é um dos compostos fenólicos que age em sinergia com a vitamina C, melhorando a saúde dos olhos, além de melhorar a circulação do sangue e agir como antioxidante.

Os óleos das sementes de limão das variedades rosa e siciliano foram caracterizados por Reda et al. (2005). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que os óleos apresentaram características semelhantes a óleos comestíveis de boa qualidade já que possuem alto teor de ácidos graxos insaturados, 71,80 e 73,0%, respectivamente.

Kobori e Jorge (2005) realizaram um estudo cujo objetivo era caracterizar os óleos extraídos das sementes de laranja, maracujá, tomate e goiaba. As análises realizadas indicaram que esses óleos possuem características físico-químicas semelhantes a alguns óleos comestíveis, podendo ser uma nova fonte de óleos para o consumo humano.

Os rejeitos da indústria cítrica também foram estudados por Ajewole e Adeyeye (1993). Eles avaliaram a composição dos óleos de seis espécies cítricas dentre elas laranja, lima e tangerina. O teor de óleo das sementes variou de 24 a 41% (em base seca), demonstrando que são boas fontes de matéria graxa. Os óleos apresentaram alto grau de insaturação, entre 67,3 e 86,2%.

Durante a produção de suco de framboesa no Canadá, as sementes deste fruto representam um subproduto com potencial para exploração. Pensando nisso, Oomah et al. (2000) conduziram um estudo sobre as propriedades do óleo extraído destas sementes. Com rendimento de 10,7%, o óleo apresentou-se como fonte de carotenoides e vitamina E, além de apresentar elevado conteúdo de ácido graxo linoleico (54,5%).

Os rejeitos do processamento de tomates também são significativos. Dentre eles estão as sementes com 36% de rendimento em óleo (em base seca). O ácido palmítico é o principal ácido graxo saturado (18,1%) enquanto o linoleico predomina dentre os insaturados (46,8%). O óleo das sementes do tomate também é fonte de compostos fenólicos (DEMIRBAS, 2010).

Lazos, Tsaknis e Lalas (1998) também estudaram a composição do óleo das sementes de tomate. No entanto, o foco do estudo foi o teor de fitosteróis. Os autores verificaram que o β -sitosterol foi a fração predominante, seguido pelo campesterol, estigmasterol e Δ 5-avenasterol.

De acordo com os trabalhos citados, verifica-se que os óleos vegetais diferem no grau de insaturação e composição em ácidos graxos, assim como, na quantidade e qualidade de compostos presentes em sua matéria insaponificável. Estas diferenças influenciam a estabilidade oxidativa e as características sensoriais e tecnológicas de cada tipo de óleo (KAMAL-ELDIN, 2006). Além dos triacilgliceróis, numerosos componentes estão presentes nos lipídios, tais como mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, pigmentos e ceras, além de inúmeros compostos bioativos.

2.3 Compostos bioativos

Os alimentos fornecem, além dos macro e micronutrientes, alguns compostos químicos presentes, em sua maioria, frutos e hortaliças, e que exercem atividade

biológica. Estes compostos são chamados de compostos bioativos e podem desempenhar diversos papéis em benefício à saúde humana (AZMIR et al., 2013).

Os compostos bioativos são constituintes não nutricionais e ocorrem tipicamente em pequenas quantidades nos alimentos. Estudos epidemiológicos, que abordam dietas ricas em alimentos de origem vegetal, sugerem que esses alimentos são capazes de exercer influência na redução do risco do desenvolvimento de doenças crônicas como: doenças cardiovasculares, cânceres, distúrbios metabólicos, doenças degenerativas e processos inflamatórios (MOO-HUCHIN, et al., 2014).

Os compostos bioativos variam extensivamente em estrutura química e, conseqüentemente, na função biológica. Entretanto, eles apresentam algumas características em comum: são sintetizados por tecidos vegetais, são substâncias orgânicas e geralmente de baixa massa molecular, não são indispensáveis nem sintetizados pelo organismo humano e apresentam ação protetora na saúde humana quando presentes na dieta em quantidades significativas (AZMIR et al., 2013).

Estas substâncias exercem atividade antioxidante, modulação de enzimas de detoxificação, estimulação do sistema imune, redução da agregação plaquetária, modulação do metabolismo hormonal, redução da pressão sanguínea, atividade antibacteriana e antiviral (HORST, LAJOLO, 2007).

Como principais compostos bioativos encontrados nos óleos vegetais podem ser citados os fitosteróis, compostos fenólicos e carotenoides, além dos nutrientes tocoferóis e ácidos graxos essenciais.

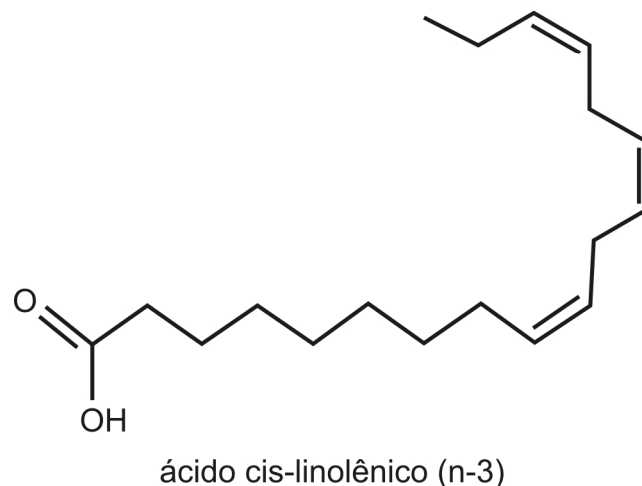
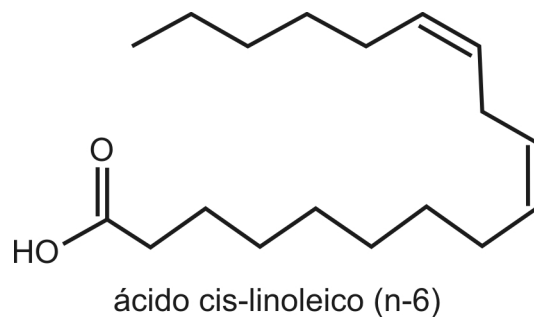
2.3.1 Ácidos graxos essenciais

A composição dos óleos vegetais é importante do ponto de vista nutricional. Os ácidos graxos essenciais compreendem a série da família n-6, derivada do ácido cis-linoleico (C18:2) e a série dos n-3, derivada do ácido α -linolênico (C18:3). Estes ácidos graxos são importantes para a prevenção de doenças cardiovasculares porque são antitrombóticos, anti-inflamatórios e favorecem a estabilização das plaquetas. A indústria de alimentos tem procurado fontes alternativas de óleos contendo estes compostos para melhorar o perfil de ácidos graxos essenciais do produto final (DUBOIS et al., 2007).

Os ácidos graxos n-6 e n-3, quando consumidos nas quantidades recomendadas, diminuem a concentração de fração de colesterol de lipoproteínas de baixa densidade (LDL-colesterol) no sangue, sendo que os ácidos n-3 também reduzem os níveis de triglicerídios plasmáticos. Além disso, estes ácidos graxos se incorporam às membranas celulares, combinando-se com fosfolipídios, onde são precursores de eicosanoides (prostaglandinas, prostaciclina, tromboxanos e leucotrienos), os quais interferem em inúmeros processos fisiológicos tais como a coagulação sanguínea, processos inflamatórios e imunológicos (DARSHAN; RUDOLPH, 2000).

Durante o mecanismo de síntese dos ácidos graxos, as enzimas humanas são capazes de inserir duplas ligações na posição n-9 ou superior, entretanto, não podem inserir duplas ligações em nenhuma posição mais próxima ao grupo metila terminal. Por isso, ácidos graxos com duplas ligações n-6 e n-3 (Figura 1) são considerados essenciais (DUBOIS et al., 2007).

Figura 1 – Estrutura química dos ácidos graxos essenciais cis-linoleico (n-6) e cis-linolênico (n-3).



O ácido linolênico pode ser metabolizado a ácido docosahexaenoico (C22:6, DHA) e ácido eicosapentaenoico (C20:5, EPA) por meio de processos enzimáticos que envolvem aumento no tamanho e no grau de insaturação da cadeia. O ácido linoleico também é metabolizado, por processo semelhante, a ácido araquidônico (C20:4). O EPA e o DHA são fundamentais para o organismo humano porque fazem parte das estruturas lipídicas do cérebro, favorecendo o perfeito funcionamento do Sistema Nervoso Central (CARRERO et al., 2005).

Estudos indicam que a ingestão de óleo de peixe, como o de fígado de bacalhau, que contém altos níveis de EPA e DHA, reduz os níveis de doença arterial coronariana. Um estudo que reuniu 11.324 pacientes com história de infarto do miocárdio revelou que a administração de 1 g/dia de ácidos graxos n-3 reduz a ocorrência de morte, morte cardiovascular e morte súbita cardíaca em 20, 30 e 40%, respectivamente. Em outro estudo, 81 pacientes com níveis anormais de glicose no sangue receberam 1.800 mg diários de EPA durante dois anos e outros 81 fizeram parte do grupo controle. Aqueles que receberam o EPA apresentaram redução estatisticamente significativa na espessura das artérias carótidas, além da melhora do fluxo sanguíneo. Além disso, um estudo recente indicou que o DHA protege contra o acúmulo da proteína beta-amiloide no corpo que se acredita estar vinculada à doença de Alzheimer. Assim, em 8 de setembro de 2004, a FDA (*Food and Drug Administration*) conferiu o status de “alegação de saúde qualificada aos ácidos graxos EPA e DHA” (SHIBAMOTO; BJELDANES, 2014).

Os ácidos linolênico e linoleico competem pelas mesmas enzimas envolvidas nas reações de dessaturação e alongação, para metabolizar seus respectivos ácidos graxos de cadeia longa. Como o ácido linolênico tem maior afinidade por estas enzimas, o aumento na ingestão deste ácido graxo reduz e pode até mesmo inibir a produção de ácido araquidônico. A competição enzimática entre os ácidos n-3 e n-6 também ocorre durante a síntese dos eicosanoides, que são sintetizados com atividades diferentes. Enquanto os eicosanoides derivados do n-3 possuem atividades anti-inflamatória, anticoagulante e vasodilatadora, os eicosanoides derivados do n-6 são estimulantes do sistema imune, vasoconstritores e pró-coagulantes. Assim, o consumo de ácidos n-3 e n-6 determina os tipos e a quantidade de eicosanoides produzidos pelo organismo interferindo nos processos fisiológicos (ABEYWARDENA; HEAD, 2001).

Por este motivo, a razão entre a ingestão de n-6 e n-3 é importante já que são metabolicamente e fisiologicamente diferentes e apresentam funções fisiológicas opostas. Um grande excesso de ácidos graxos de uma série na dieta pode inibir a dessaturação de quantidades menores de um ácido graxo de outra série. As dietas ocidentais são exemplos deste desequilíbrio dos ácidos graxos, pois são ricas em ácidos da família n-6 e baixas em ácidos graxos n-3, o que pode alterar a síntese dos eicosanóides (PAWLOSKY et al., 2003).

Ainda não foram precisamente estabelecidas as taxas mínimas do consumo de ácidos graxos n-6 e n-3 para atender às exigências humanas destes nutrientes, porém, há necessidade de um equilíbrio entre as disponibilidades destes ácidos graxos na alimentação. De acordo com o *Institute of Medicine* o valor satisfatório da relação n-6:n-3 é de 10:1 a 5:1 de maneira que, para adultos, o valor diário recomendado varia de 10 a 17 g/dia de ácido linoleico e de 1,0 a 1,6 g/dia de ácido linolênico. No entanto, os valores recomendados de consumo n-6:n-3 divergem em alguns países. No Canadá a razão recomendada é de 4:1 a 10:1; nos Estados Unidos e Japão, varia de 2:1 a 4:1 enquanto na França chega a 5:1 (MARTIN et al., 2006). Porém, hoje, em dietas ocidentais, a relação n-6:n-3 atinge 10 a 25:1, causando um desbalanceamento dos ácidos graxos no organismo humano. 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).

Em óleos das sementes de cânhamo e oxicoco (popular *cranberry* nos Estados Unidos) a proporção encontrada entre n-6 e n-3 é de 3:1 e 2:1, respectivamente, sugerindo a aplicação destes óleos na redução do risco de doenças do coração e câncer. O óleo de cânhamo apresentou 59,96 e 19,33% de ácido linoleico e linolênico, respectivamente, enquanto o de oxicoco 44,31 e 22,28%. Estas quantidades são comparáveis às encontradas em óleos marinhos (PARKER et al., 2003).

Dubois et al. (2007) relatam que tanto os ácidos graxos n-3 quanto os n-6 apresentam efeito hipocolesterolêmico e reduzem o nível de LDL-colesterol. A ação dos mesmos se dá por modificação na composição das membranas celulares e das lipoproteínas, além de induzir o aumento da excreção biliar e fecal do colesterol, reduzindo a síntese de VLDL-colesterol (fração de colesterol de lipoproteína de muito baixa densidade) no fígado.

Yetim, Sagdic e Ozturk (2008) estudaram o perfil de ácidos graxos dos óleos de anis, coentro, cominho, erva-doce, noz e trigo. As quantidades de ácido linoleico presentes variaram de 13,49 a 61,62%, na seguinte ordem: erva-doce < coentro < anis < cominho < noz < trigo. O ácido essencial n-3 esteve presente em pequenas quantidades, com destaque para o óleo de trigo, com 13,08%.

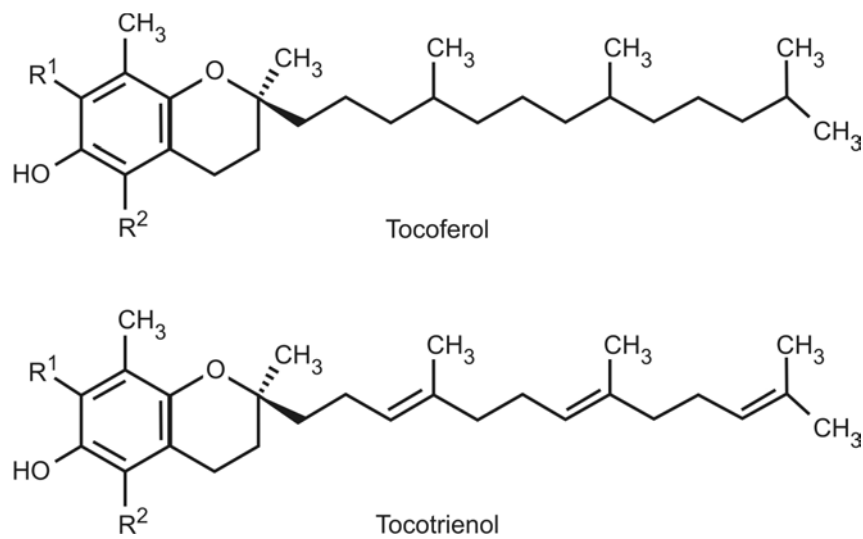
Em óleo de sementes de chia, Ixtaina et al. (2010) encontraram elevada porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados (85,4%) com 65,6% de ácido linolênico e 19,7% de ácido linoleico. O óleo das sementes de chia é considerado uma significativa fonte de ácido linolênico com quantidade comparável a encontrada no óleo de linhaça e consideravelmente maior que a encontrada nos óleos de canola e soja.

2.3.2 *Tocoferóis e tocotrienóis*

Os tocoferóis e tocotrienóis são compostos monofenólicos que ocorrem naturalmente na maioria dos vegetais, designados genericamente de vitamina E. O termo vitamina E foi introduzido por Evans e Bishop em 1922, durante estudos sobre reprodução em ratos. Em seus trabalhos, os pesquisadores administraram aos animais uma dieta à base de gordura animal, observando que a mesma induzia uma síndrome cujo efeito era a reabsorção fetal em fêmeas em fase de gestação. Ao incluírem vegetais frescos à dieta, os sintomas foram revertidos e, desta forma, concluíram que os vegetais continham um fator específico responsável por esse resultado (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996).

Os tocoferóis e os tocotrienóis são derivados do anel cromanol e possuem uma cadeia lateral constituída de 16 átomos de carbono, conferindo a característica lipossolúvel destes compostos. A diferença entre as duas classes está na presença de três duplas ligações na cadeia carbônica dos tocotrienóis, enquanto os tocoferóis apresentam cadeia alifática saturada. Tanto os tocoferóis quanto os tocotrienóis ocorrem em uma variedade de isômeros que são diferenciados de acordo com o número e localização dos grupos substituintes no anel cromanol e designados como alfa (α -), beta (β -), gama (γ -) e delta (δ -), conforme apresentado na Figura 2 (DUNFORD, 2001).

Figura 2 – Estrutura química do tocoferol e tocotrienol.



Isômeros	R ₁	R ₂
α-	-CH ₃	-CH ₃
β-	-H	-CH ₃
γ-	-CH ₃	-H
δ-	-H	-H

Os tocoferóis estão presentes em óleos de sementes, folhas e partes verdes de plantas superiores. O α-tocoferol encontra-se principalmente nos cloroplastos das células, enquanto o β-, γ- e δ-tocoferol são normalmente encontrados fora destas organelas. Os tocotrienóis, em contrapartida, não são encontrados nas partes verdes das plantas, e sim, no farelo e gérmen de sementes e cereais (AZZI; STOCKER, 2000).

Os tocoferóis e tocotrienóis apresentam capacidades antioxidantes porque são capazes de doar hidrogênio aos radicais peroxila (ROO[•]), originados pela oxidação lipídica, formando um hidroperóxido (ROOH) e um radical tocoferoxila (TO[•]), que possuem menor capacidade de propagar a peroxidação lipídica se comparado com o radical peroxila. Entre os compostos da vitamina E, o α-tocoferol é apontado como sendo o mais potente em sua ação antioxidante. No entanto, alguns trabalhos, como o desenvolvido por Hassanien (2012), indicam que outros isômeros como γ- e δ-tocoferóis são melhores antioxidantes. Essas controvérsias podem ocorrer devido a

diferenças entre os métodos testados, os substratos utilizados, o nível de oxidação empregado e as metodologias empregadas para monitoramento da oxidação. Além disso, um número cada vez maior de estudos tem apontado os tocotrienóis como sendo os compostos mais potentes na atividade antioxidantes *in vitro* (FRANKEL, 1996; GUINAZI et al., 2009).

Embora tenha propriedade antioxidante já bem reconhecida, os tocoferóis podem atuar como pró-oxidantes em algumas condições, principalmente quando estão presentes em grandes concentrações no meio de estudo. Assim como para a capacidade antioxidante, a avaliação da ação pró-oxidante dos diferentes compostos pode sofrer interferência do sistema e das concentrações testadas, do tempo de oxidação e do método usado para conduzir o processo oxidativo (FRANKEL, 1996). Bianchini-Pontuschka e Penteadó (2003) observaram atividade pró-oxidante em óleos vegetais muito ricos em α -tocoferol e sais de ferro e cobre. Uma possível explicação para esta atividade pró-oxidante é presença do radical tocoferoxila (TO^{\bullet}), que, em alta concentração, pode participar de reações laterais, iniciando uma reação oxidativa em cadeia.

Os tocoferóis e tocotrienóis também inibem a oxidação lipídica pelo oxigênio singlete. Este mecanismo envolve a doação de um elétron pelo tocoferol ou tocotrienol para o oxigênio singlete, mais reativo, originando uma molécula de oxigênio triplete, menos reativa. Os tocoferóis e tocotrienóis possuem ainda a habilidade de se regenerarem continuamente pela ação da vitamina C ou glutatona (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996).

Guinazi et al. (2009) investigaram o teor de tocoferóis e tocotrienóis em óleos refinados de soja, canola e oliva extra virgem tradicionalmente comercializados. Dentre os tocotrienóis, somente o homólogo γ - foi detectado, confirmando a menor ocorrência destes em espécies vegetais. Dentre os tocoferóis, o isômero γ - foi mais significativo para amostras de canola e soja (390 e 642 mg/kg, respectivamente). O azeite de oliva extra virgem apresentou maior teor de α -tocoferol, 140 mg/kg. Apesar disso, considerando a utilização destes óleos, pode-se apontar o óleo de soja como uma das principais fontes de vitamina E para as populações ocidentais, uma vez que é o óleo comestível mais difundido e utilizado para preparação de alimentos e como matéria-prima para outros produtos alimentícios.

Os óleos de amêndoa, castanha de caju, avelã, macadâmia, amendoim e noz foram alvo de estudo de Kornsteiner, Wagner e Elmadfa (2006). Quantidade

significativa de α -tocoferol foi encontrada no óleo de avelã, 314 mg/kg, seguido pelo de amêndoa com 242 mg/kg. A atividade de vitamina E, expressa em equivalente de α -tocoferol apresentou a ordem decrescente: avelã > amêndoa > amendoim > noz > castanha de caju > macadâmia. Para expressar o teor de tocoferóis em forma de vitamina E, os autores utilizaram a expressão: α -tocoferol + (β -tocoferol + γ -tocoferol) x 0,25 + δ -tocoferol x 0,01.

Piombo et al. (2006) analisaram a composição de tocoferóis em óleos extraídos de sementes de kiwi, maracujá e goiaba, encontrando concentrações de 312, 465 e 665 mg/100 g, respectivamente. O γ -tocoferol foi encontrado em maiores porcentagens nos óleos de kiwi (84,3%) e goiaba (82,7%). No óleo de maracujá, o γ - e δ -tocoferol foram encontrados em quantidades comparáveis com 46,5 e 52,4%, respectivamente.

Em óleos comerciais como o óleo de soja, o processo de refinação provoca redução da concentração final de tocoferóis. A etapa de desodorização é considerada como a etapa de maior perda de tocoferol, chegando a níveis de até 30 % em relação à concentração inicial do óleo bruto. Esta perda depende das condições de temperatura e do vácuo empregados (MASUCHI et al., 2008).

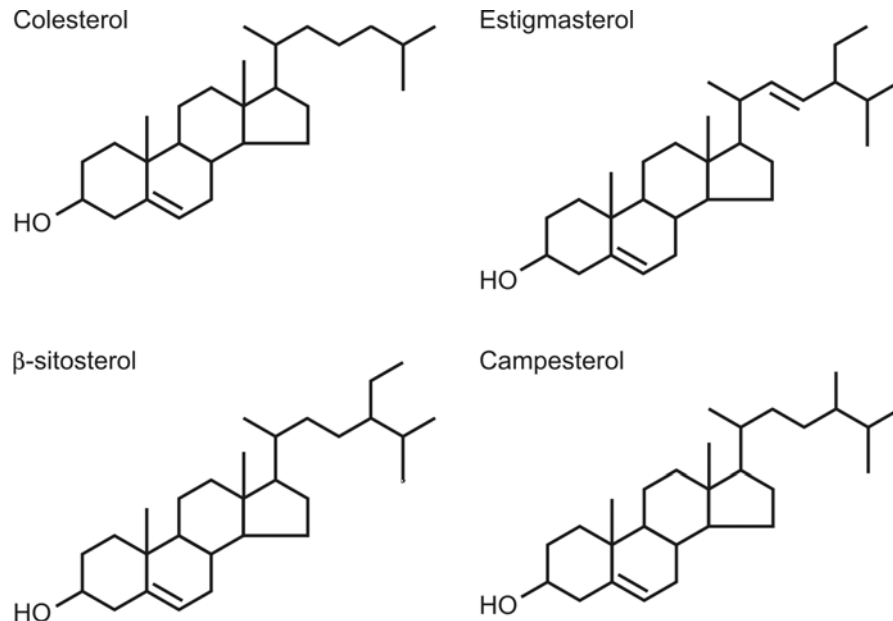
2.3.3 Fitosteróis

Os esteróis são compostos que constituem a fração da matéria insaponificável dos óleos e gorduras comestíveis. São definidos, quimicamente, como esteróides insaturados que contêm um grupo hidroxílico e uma cadeia alifática de oito ou mais carbonos (Figura 3). Os fitosteróis são compostos por 28 a 30 átomos de carbono e uma ou duas duplas ligações, geralmente uma no núcleo esterólico e outra na cadeia alifática (LAGARDA; GARCÍA-LLATAS; FARRÉ, 2006).

Os fitosteróis fazem parte da constituição da parede celular dos vegetais. Apesar de possuírem baixa biodisponibilidade, quando ingeridos, os fitosteróis reduzem a absorção do colesterol pelo intestino devido sua similaridade com a molécula de colesterol. Nas últimas décadas, os fitosteróis e fitostanóis purificados têm sido adicionados a vários alimentos para a obtenção de alimentos funcionais com o apelo de atividade hipocolesterolêmica. O consumo diário de fitosteróis e fitostanóis de 1,6-2,0 g/dia, incorporados a estes alimentos, é capaz de reduzir a

absorção de colesterol pelo intestino em até 30%, além de diminuir o nível de LDL-colesterol plasmático em 8-10% (MARANGONI; POLI, 2010).

Figura 3 – Estrutura química dos fitosteróis.



Earnest et al. (2007) examinaram a eficácia da ingestão de fitosteróis encapsulados nos índices de hipocolesterolemia em adultos. O tratamento consistia na ingestão de 2,6 g de fitosterol encapsulado por 12 semanas. Os resultados mostraram uma redução do LDL-colesterol.

Fitosteróis e fitostanóis têm sido adicionados a margarinas especiais, que estão comercialmente disponíveis como alimentos funcionais com capacidade de reduzir os níveis de colesterol total e LDL-colesterol. Foi provado que o consumo como parte de uma dieta saudável implica diminuição no risco de doenças cardíacas em 25%. Esta combinação pode até evitar a necessidade de medicamentos para indivíduos com níveis moderadamente altos de colesterol (NTANIOS, 2001; WEBER; WEITKAMP; MUKHERJEE, 2002).

Primeiramente, os fitosteróis eram incorporados somente em alimentos com base lipídica, como margarina. Hoje em dia, o progresso da tecnologia de alimentos tem melhorado sua solubilidade permitindo a incorporação em diversos produtos como sucos, sorvetes, produtos de panificação e laticínios. Para melhorar a solubilização e garantir a inclusão nas formulações, os fitosteróis passam pelo

processo de esterificação. Quando esterificados, os componentes podem ser solubilizados em óleos vegetais, disponibilizando uma quantidade adequada de fitosteróis (NESTEL et al., 2001).

Quanto à absorção destes compostos, estudos indicam uma variação de 0,5 a 1,9% para sitosterol e campesterol, respectivamente. No entanto, para os compostos saturados esta absorção diminui para 0,044 e 0,155% para sitostanol e campestanol, respectivamente (FERNANDEZ; VEGA-LOPEZ, 2005). Os autores verificaram também que a absorção intestinal dos fitosteróis é inversamente associada com o tamanho da cadeia lateral: fitosteróis com cadeia lateral longa são menos absorvidos quando comparados aos de cadeias mais curtas.

Um estudo realizado com 95 voluntários com níveis de colesterol normais ou moderadamente elevados (média 5,35 mmol/L), que consumiram 20 g por dia de margarina enriquecida com 3,0 g de fitosteróis, durante 3 semanas, e orientados a não mudar o padrão normal de alimentação, demonstrou que após o período de testes, as concentrações de colesterol total e LDL-colesterol reduziram em 8,3 e 13%, respectivamente. Houve melhora na razão LDL/HDL-colesterol, porém não houve alteração significativa nos níveis de HDL-colesterol (ENDRIKS, 1999).

As principais fontes de fitosteróis são óleos vegetais e *tall oil* (subproduto da produção de celulose). No entanto, os óleos vegetais mais comercializados, como soja, milho, girassol e canola, passam pelo processo de refinação, reduzindo a concentração final de fitosteróis, como mostrado na Tabela 1. Neste sentido, pesquisas de fontes alternativas de fitosteróis se fazem necessárias. Han, Yang e Feng (2008) quantificaram os teores de fitosteróis em vegetais e frutos. Dentre os vegetais, os maiores conteúdos de fitosteróis foram de ervilha, couve-flor e brócolis, com 53,7, 42,8 e 40,9 mg/100 g, respectivamente. Os frutos com mais quantidade de fitosteróis foram a tangerina, manga e laranja, com 25,5, 24,4 e 24,2 mg/100 g.

Li, Beveridge e Drover (2007) investigaram o óleo extraído das sementes de espinheiro amarelo, fruto utilizado na alimentação da Europa e Ásia. Os autores encontraram 1.326,5 mg/100 g de fitosteróis totais, dos quais cerca de 50% representados pelo β -sitosterol.

Tabela 1 – Composição de esteróis em óleos brutos e refinados.

Óleo vegetal	Conteúdo de esteróis (mg/100 g)	
	Bruto	Refinado
Milho	850	730
Canola	820	770
Girassol	430	350
Soja	350	260

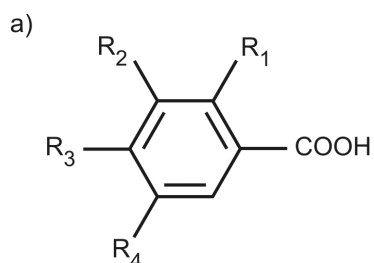
Fonte: Fernandes, Cabral (2007).

2.3.4 Compostos fenólicos

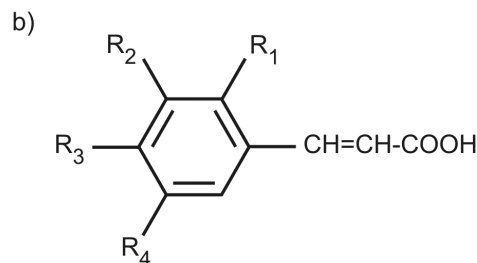
Os compostos fenólicos presentes em frutos e hortaliças compreendem alguns dos compostos bioativos benéficos à saúde. Os compostos fenólicos estão presentes nas partes comestíveis e não comestíveis das plantas e apresentam vários efeitos biológicos, dentre eles a atividade antioxidante. Embora apresentem estruturas bastante variadas, os compostos fenólicos são classificados em dois grandes grupos: os não-flavonoides (Figura 4) e flavonoides (Figura 5).

O grupo dos flavonoides é formado pelas antocianinas e antoxantinas, enquanto que o grupo dos não-flavonoides engloba os ácidos fenólicos e os estilbenos (IGNAT; VOLFF; POPA, 2011).

Figura 4 – Estruturas químicas dos principais fenólicos derivados do ácido benzoico (a) e ácido cinâmico (b).

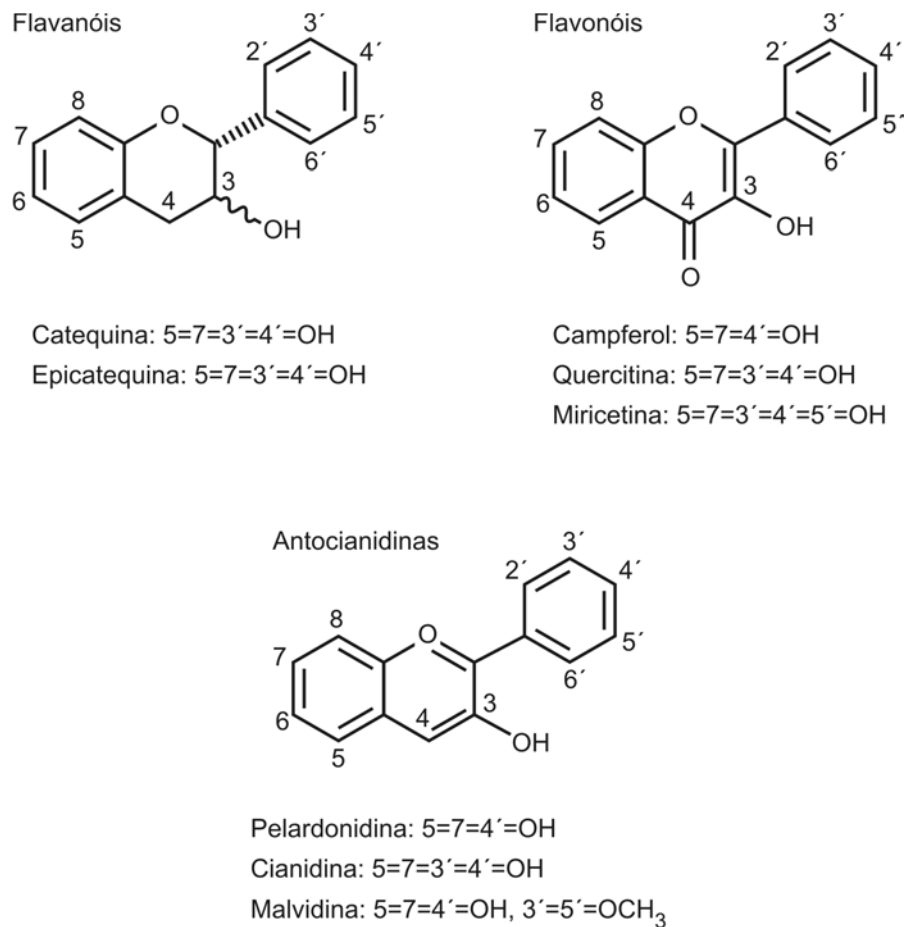


Ácido salicílico: $R_1 = \text{OH}$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$
 Ácido gentísico: $R_1 = R_4 = \text{OH}$; $R_2 = R_3 = \text{H}$
 Ácido gálico: $R_1 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$



Ácido *p*-cumárico: $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; $R_3 = \text{OH}$
 Ácido cafeico: $R_1 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = R_3 = \text{OH}$
 Ácido ferúlico: $R_1 = R_4 = \text{H}$; $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = \text{OH}$

Figura 5 – Estruturas dos principais flavonoides encontrados no reino vegetal.



Os compostos fenólicos são amplamente distribuídos no reino vegetal, tais como frutos, legumes, ervas, azeite de oliva, tabaco e outros. A toxicidade de compostos antioxidantes sintéticos intensificou pesquisas sobre fontes naturais destes compostos, principalmente frutos e vegetais (ZHANG et al., 2009). A maioria dos compostos fenólicos não é encontrada no estado livre na natureza, mas sob forma de ésteres ou de heterosídeos sendo, portanto, solúveis em água e em solventes orgânicos polares. Algumas fontes de compostos fenólicos estão representadas na Tabela 2.

Os taninos, ou protocianidinas, são polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, enquanto os taninos hidrolisados consistem de ésteres de ácido gálico e ácido elágico glicosilados, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com ácidos fenólicos (MONTEIRO et al., 2005).

A atividade sequestradora dos compostos fenólicos é devida, principalmente, às suas propriedades redutoras, pois são capazes de doar hidrogênio de suas

moléculas às espécies reativas do meio, como o oxigênio singlete. Portanto, o potencial destes compostos fitoquímicos na manutenção da saúde e proteção contra doenças coronarianas e câncer está chamando a atenção de pesquisadores, indústrias de alimentos e consumidores, que buscam por alimentos que contenham compostos bioativos em quantidades apreciáveis com benefícios especiais à saúde (BABBAR et al., 2011).

A eficiência dos antioxidantes fenólicos é determinada pelos grupos funcionais presentes e pela posição que ocupam no anel aromático, bem como, pelo tamanho da cadeia desses grupos. O antioxidante com grupo etila ou butila na posição *para*, por exemplo, tem maior atividade do que o antioxidante com grupo metila. A presença de grupos de cadeias longas ou ramificadas reduz a capacidade antioxidante, devido ao impedimento estrutural (JADHAV et al., 1996).

Tabela 2 – Fontes alimentares de compostos fenólicos.

Compostos fenólicos	Fontes alimentares
<i>Ácidos fenólicos</i>	
Hidroxicinâmicos	Mirtilo, cenoura, cereais, frutos cítricos, óleos vegetais, pêssego, tomate, beringela
Hidroxibenzoicos	Mirtilo, cereais, óleos vegetais
<i>Flavonoides</i>	
Antocianinas	Amora, groselha vermelha, mirtilo, cereja, uva, morango
Flavanóis	Maçã, mirtilo, uva, cebola, alface
Flavanonas	Frutos cítricos
Flavonóis	Maçã, feijão, chicória, alho-poró, azeitona, pimenta, tomate
Flavonas	Aipo, salsa, espinafre, frutos cítricos
Isoflavonas	Soja
<i>Taninos</i>	
Condensados	Maçã, uva, pêssego, ameixa, pera
Hidrolisados	Romã, framboesa

Fonte: Naczki; Shahidi (2006).

Os potenciais dos compostos fenólicos incluem ativação/inibição gênica, ativação/inibição enzimática, ativação/inibição de receptores neurais e antioxidação. Há evidências crescentes do efeito dos flavonoides na prevenção do câncer

emergindo de estudos sobre as catequinas do chá, os flavonoides de frutos cítricos e as isoflavonas da soja (SHIBAMOTO; BJELDANES, 2014).

A correlação entre a concentração de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante foi estudada em diferentes gêneros alimentícios como frutos e vegetais (JAYAPRAKASHA; GIRENNAVAR; PATIL, 2008; KLIMCZAK et al., 2007). No entanto, outros estudos (ANAGNOSTOPOULOU et al., 2006; LIU et al., 2008) não encontraram correlação entre o teor de compostos fenólicos totais e a ação antioxidante. A justificativa para estes resultados antagônicos, é que a atividade antioxidante não é atribuída somente aos compostos fenólicos isolados. Outros constituintes como carboidratos redutores, tocoferóis, carotenoides, terpenos e pigmentos, bem como o efeito sinérgico entre eles, podem contribuir para a atividade antioxidante. Embora os fenólicos, individualmente, apresentem potencial efeito antioxidante, pode haver interações sinérgicas ou antagônicas entre compostos fenólicos e não fenólicos.

Muitas pesquisas objetivam a separação, identificação e quantificação de compostos fenólicos em alimentos (FLORES et al., 2012; TUBEROSO et al., 2007). A quantificação destas substâncias é influenciada pela natureza do composto, método de extração empregado e presença de interferentes tais como ceras, terpenos e clorofila. Ainda não foi desenvolvido um método satisfatório para a extração de todos ou de uma classe específica de fenólicos presentes na amostra. A solubilidade varia de acordo com a polaridade do solvente utilizado, grau de polimerização dos fenólicos e suas interações com outros constituintes da amostra. Um aspecto importante no desenvolvimento de métodos de quantificação de compostos fenólicos é a dificuldade de se encontrar um padrão específico conveniente, devido a complexidade das substâncias fenólicas presentes nos alimentos e as diferenças de reatividade entre estas substâncias e os reagentes (LUTTERODT et al., 2011).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos é de interesse nutricional, uma vez que tem sido associada à potencialização de efeitos promotores da saúde humana pela prevenção de várias doenças, como doenças cardiovasculares, diabetes, envelhecimento precoce, câncer, artrite, entre outras (GIADA; MANCINI FILHO, 2006).

Os flavonoides exibem uma grande variedade de efeitos biológicos, incluindo ação antibacteriana, antiviral, anti-inflamatória, antialérgica, vasodilatadora,

antihiperproliferativa, antidiarreica, antiúlcera, antiestrogênica e antioxidante (ROSS; KASUM, 2002; YANG; LIU, 2012). Além disto, inibem, *in vitro*, a lipoperoxidação, a agregação plaquetária, a permeabilidade e a fragilidade capilar (YANG; LIU, 2012). Devido, principalmente a atividade antioxidante e antitrombótica, a ingestão de flavonoides tem sido associada à diminuição no risco de mortalidade por doenças coronarianas (ROSS; KASUM, 2002).

Acredita-se que se os flavonoides, após a absorção, ainda permanecerem biologicamente ativos *in vivo*, podem prevenir a citotoxicidade e lipoperoxidação mediada pelos radicais livres (HAVSTEEN, 1983; HERTOOG; HOLLMAN; PUTTE VAN, 1996).

Ignat, Volf e Pupa (2011) citam diversos resíduos agroindustriais como potenciais fontes de compostos fenólicos, entre elas: cascas de uva, descartadas durante a produção de vinho; torta de azeitona, gerada após produção de azeite, que pode conter até 1,8% de compostos fenólicos (hidroxitirosol, tirosol, oleuropeína e ácidos hidroxicinâmicos); cascas e sementes da indústria cítrica, além dos descartes gerados do processamento de cenoura, aipo, cebola e alcachofra.

2.3.5 Carotenoides

Os carotenoides representam um grupo de compostos isoprenoides com várias características estruturais e atividades biológicas. Além de pigmentos naturais, responsáveis pelos tons de amarelo, laranja e vermelho de muitos frutos e hortaliças, são também substâncias bioativas, com efeitos benéficos à saúde, e alguns deles apresentam atividade pró-vitáminica A (DI MASCIO; MURPHY; SIES, 1991).

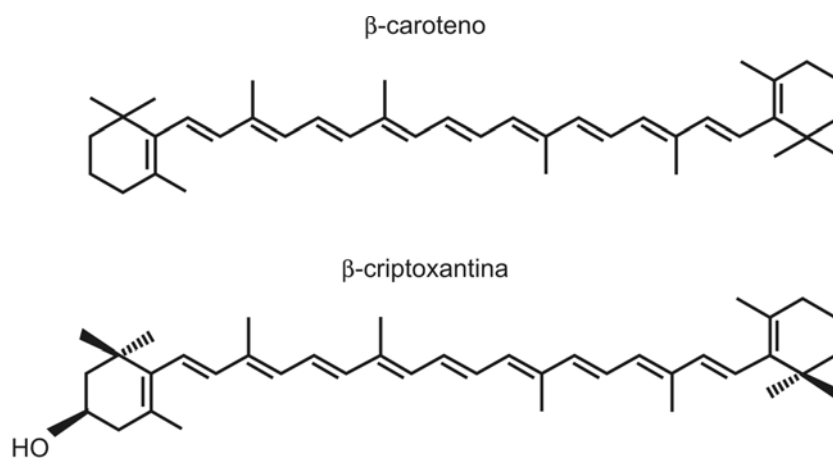
Os carotenoides são biossintetizados por plantas, algas, fungos, leveduras e bactérias. Devido a essa capacidade, os vegetais contêm, além dos carotenoides principais, pequenas quantidades de precursores e derivados, proporcionando uma composição complexa e variável. Os animais são incapazes de biossintetizar carotenoides e devem, portanto, obtê-los por meio da alimentação (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Existem mais de 600 compostos, excluindo-se os isômeros, contendo geralmente 40 carbonos, todos constituídos de poli-isoprenoides. Quimicamente, os carotenoides são divididos em duas classes: a dos carotenoides hidrocarbonetos,

denominados de carotenos, e a dos carotenoides que possuem pelo menos uma molécula de oxigênio, genericamente conhecidos como xantofilas (Figura 6).

Além da função pró-vitâmica A, os carotenoides apresentam capacidade antioxidante, protegendo a célula contra a oxidação lipídica, prevenindo, assim, o risco de doenças degenerativas como câncer, cardiopatias e degeneração muscular (BASU et al., 2001).

Figura 6 – Estruturas químicas do β -caroteno (caroteno) e da β -criptoxantina (xantofila).



A capacidade antioxidante dos carotenoides deve-se à habilidade de interação com radicais livres e oxigênio singlete, atribuída às duplas ligações conjugadas presentes na molécula. Desta forma, os carotenoides absorvem a energia do oxigênio singlete impedindo que o mesmo transfira energia para outras moléculas e origine radicais livres.

O sequestro do oxigênio singlete pelos carotenoides pode acontecer de forma física ou química. Fisicamente, o carotenoide absorve a energia de excitação do oxigênio singlete, resultando na formação de carotenoide triplete, que é capaz de retornar ao estado não excitado após dissipar o seu excesso de energia na forma de calor. Quimicamente, oxigênio singlete e o carotenoide reagem, resultando na destruição irreversível deste último. *In vivo*, a desativação do oxigênio singlete normalmente se dá pelo mecanismo físico, o que torna os carotenoides antioxidantes mais efetivos (DI MASCIO; MURPHY; SIES, 1991).

Szydłowska-Czeraniak et al. (2011) avaliaram a influência do processo de refino do óleo de palma na retenção de carotenoides. Concluíram que, ao final da

refinação, a perda de carotenoides totais foi de 99%. Os autores justificam que a etapa de branqueamento foi a que causou a maior redução dos pigmentos naturais. Além disso, encontraram maior correlação entre os carotenoides e a capacidade antioxidante, determinada pelos ensaios DPPH^{*} e FRAP, do que com os compostos fenólicos.

Oomah et al. (2000), ao investigarem o óleo extraído de sementes de framboesa, concluíram que o teor de carotenoides totais foi de 2,3 mg/kg, valor bem inferior ao preconizado pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009) para o óleo de palma bruto, por exemplo, que varia de 500 a 2.000 mg/kg.

Conforme Ixtaina et al. (2010), o óleo obtido das sementes de chia apresentou conteúdo de carotenoides entre 0,53 e 1,21 mg/kg, em extração com solvente e prensagem a frio, respectivamente. Estes valores são próximos aos encontrados para óleo de soja (0,3 mg/kg), girassol (0,1 mg/kg), linhaça (0,7 mg/kg), milho (0,9 mg/kg) e canola (1,7 mg/kg), também prensados a frio (TUBEROSO et al., 2007).

A influência do método de extração sobre a quantidade de carotenoides também foi investigada por Conto et al. (2011) para óleo de sementes de melancia obtido por solvente (hexano) e prensagem. A diferença entre o teor de carotenoides foi significativa, sendo 30,55 e 39,14 mg/kg para a extração química e física, respectivamente.

Óleos das sementes de amora-silvestre, amora, framboesa e mirtilo obtidos por prensagem foram investigados quanto ao perfil de carotenoides. A zeaxantina foi o carotenoide predominante em todos os óleos analisados com valores entre 5,1-13,6 mg/kg, correspondendo a uma porcentagem média de 75% do total dos carotenoides. Criptoxantina, luteína e β -caroteno foram encontrados em menores quantidades nas amostras analisadas (PARRY et al., 2005).

Em óleos extraídos a frio de sementes de condimentos como cebola, salsa e cardamomo, Parry et al. (2006) quantificaram criptoxantina, luteína, zeaxantina e β -caroteno. A zeaxantina foi o único carotenoide quantificado em todas as amostras: 20,5 mg/kg no óleo de semente de salsa, 1,48 mg/kg no de cebola e 0,03 mg/kg no de cardamomo.

Em estudo realizado por Malacrida, Kimura e Jorge (2011) com óleo de sementes de mamão obtido por extração com hexano, a β -criptoxantina foi o carotenoide predominante (4,29 mg/kg), seguido pelo β -caroteno (2,76 mg/kg). A β -

criptoxantina e o β -caroteno também estão presentes na polpa do mamão (30 e 4%, respectivamente) (SESTANIN; RODRIGUEZ-AMAYA, 2007).

Pelo exposto, os tocoferóis, esteróis, compostos fenólicos e carotenoides possuem efeito antioxidante tanto em alimentos como na saúde, tornando-os importantes na dieta. Porém, vale ressaltar que cada um destes compostos age por mecanismos diferentes e atua em substratos específicos, devido às diferenças de solubilidade em meios polares e apolares. Além disso, deve ser claramente diferenciado o efeito antioxidante no alimento propriamente dito e na saúde. Assim, os solventes utilizados na extração destes compostos e na condução dos ensaios, bem como a interação destes compostos antioxidantes com outros componentes do meio, como ácidos graxos quimicamente ligados a fosfolipídios ou triacilgliceróis, podem levar a resultados de capacidades antioxidantes limitados e, muitas vezes controversos. Por isso, existe um crescente interesse por métodos capazes de avaliar, de forma integrada, a ação de compostos antioxidantes.

2.4 Estabilidade oxidativa

A finalidade de se avaliar a estabilidade oxidativa de uma amostra de óleo é acompanhar os seus sinais de deterioração durante o armazenamento, simulando a vida de prateleira do produto, além de verificar a resistência de antioxidantes. Para que a oxidação seja acelerada, o procedimento mais comum é o aumento da temperatura da amostra de óleo e sua exposição ao oxigênio.

Os catalisadores da oxidação lipídica são ácidos graxos insaturados, luz, alta temperatura e metais. Embora as clorofilas apresentem ação pró-oxidante nos óleos vegetais expostos à luz, estes compostos podem agir como antioxidantes primários quando os óleos se encontram protegidos da luz (CHOE; MIN, 2006). Os produtos resultantes da oxidação lipídica são responsáveis pela formação de sabores estranhos que reduzem a qualidade e a vida de prateleira dos lipídios, além de produzir outros compostos com implicações nutricionais indesejáveis.

O método de determinação da estabilidade oxidativa baseado no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvido por Hadorn e Zurcher (1974) e utiliza um equipamento denominado Rancimat. Neste aparelho, um fluxo de ar passa pela amostra de óleo, mantida sob aquecimento em temperatura entre 100 e 140°C, borbulha em água destilada e arrasta os ácidos carboxílicos voláteis

resultantes do processo de oxidação. Estes ácidos, principalmente o fórmico, aumentam a condutividade elétrica da água e uma curva de condutividade elétrica *versus* tempo é gerada. O período de indução ou índice de estabilidade oxidativa é calculado automaticamente após o término do experimento e corresponde ao ponto de maior inflexão da curva. Abaixo deste ponto, praticamente não existe formação de compostos secundários da oxidação, enquanto que, acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxidos, da absorção de oxigênio e da formação de voláteis (ANTONIASSI, 2001).

Os dados referentes ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras são muito vastos na literatura científica. Porém, os valores disponíveis diferem muito em relação ao método utilizado, assim como às condições de temperatura, fluxo de ar e quantidade de amostra utilizada.

Velasco, Andersen e Skibsted (2004) estudaram a estabilidade oxidativa de óleos de girassol e canola, bem como da mistura dos dois (1:1). O óleo de girassol apresentou 12,90 h de estabilidade oxidativa, enquanto o de canola, 19,05 h. A mistura, como previsto, apresentou 15,9 h de período de indução, valor médio entre as amostras isoladas. O teste foi conduzido com 2,0 g de amostra submetidos a 100°C e fluxo de ar de 20 L/h.

A estabilidade oxidativa do óleo bruto das sementes de mamão foi investigada por Malacrida, Kimura e Jorge (2011). A amostra, submetida a 100°C e fluxo de ar de 20 L/h, apresentou período de indução de 77,97 h. 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%).

Os óleos da polpa de buriti e das sementes de seringueira e de maracujá foram avaliados quanto à estabilidade oxidativa nas condições 100°C e 20 L/h de fluxo de ar. Os valores encontrados foram 69,26, 4,86 e 2,68 h, respectivamente (PARDAUIL et al., 2011). Os autores justificam a diferença entre estes valores com base na composição de ácidos graxos dos óleos. Os ácidos graxos predominantes no óleo de buriti foram o ácido palmitoleico (C16:1) com 23% e oleico (C18:1) com 61%, e nos da seringueira e maracujá, o linoleico (C18:2) com 33 e 68%, respectivamente. Portanto, os resultados indicam que, quanto maior a insaturação do óleo vegetal, menor a sua estabilidade oxidativa.

Apesar do extenso conhecimento a respeito da oxidação lipídica como principal via química de degradação oxidativa dos óleos, são escassos os estudos que

abordam a ação integrada dos compostos antioxidantes presentes nos óleos vegetais, através de ensaios de capacidade antioxidante, e sua relação com a estabilidade oxidativa dos óleos específicos (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

A fim de estudar essas relações, Arranz et al. (2008) e Ninfali et al. (2002) investigaram a associação entre a capacidade antioxidante e a estabilidade oxidativa de óleos de nozes e azeite de oliva, respectivamente. Em ambos os trabalhos observaram-se correlações positivas para o azeite de oliva e ensaio do DPPH[•] e para os óleos de nozes e ensaio ORAC. As correlações observadas indicam uso potencial da capacidade antioxidante como indicador da qualidade integral e da estabilidade dos óleos vegetais. Entretanto, é precoce afirmar que os resultados da capacidade antioxidante sejam capazes de estimar a capacidade oxidativa dos óleos vegetais, sendo necessários mais estudos utilizando outros óleos e outros ensaios para que essa associação seja confirmada.

Outra técnica analítica para determinação da estabilidade oxidativa é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*). Esta técnica tem como principal vantagem o uso de menor quantidade de amostra (5,0 mg). O óleo é colocado em recipiente metálico com capacidade de 40 mL e tampado, de tal forma que permita passagem de fluxo de ar (50-60 mL/min). Um recipiente idêntico, porém vazio, é utilizado como referência. A técnica mede a diferença entre a energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência enquanto são submetidos a uma programação de temperatura (100 a 140°C) (PARDAUIL et al., 2011; VELASCO; ANDERSEN; SKIBSTED, 2004).

2.5 Capacidade antioxidante

Do ponto de vista químico, oxidação significa a perda de um ou mais elétrons para outra substância. Esta transferência de elétrons é um processo químico necessário para as células durante processos metabólicos, porém essa dependência gera radicais livres que podem causar danos oxidativos. Apesar dos radicais livres estarem envolvidos com processos como regulação do crescimento celular, fagocitose, produção de energia e síntese de substâncias biológicas importantes, em excesso podem apresentar efeitos deletérios, tais como danos no DNA, proteínas e membranas provocando alterações na estrutura e funções celulares. Dessa forma

encontram-se envolvidos em diversas doenças a exemplo do câncer, doenças cardiovasculares, degenerativas e neurológicas, catarata, etc. (ALVES et al., 2010).

Para combater o excesso de radicais livres, os organismos vivos produzem substâncias que são capazes de regenerar ou prevenir os danos oxidativos, exercendo papel de antioxidantes. Esses sistemas de defesa endógena constituem-se por: enzimas (superóxido dismutases, catalases, glutathione peroxidase, redutase), macromoléculas (albumina, ceruloplasmina, transferrina, ferritina), micromoléculas (ácido úrico, glutathione) e hormônios (estrogênio e melatonina). Além destes, substâncias com habilidade de sequestrar radicais livres podem ser obtidas de fontes externas, como alimentos e bebidas (HALLIWELL, 1996).

Os radicais livres atuam de maneira deletéria também sobre os alimentos por meio da oxidação lipídica, responsável pela modificação do odor e sabor dos alimentos, e pela perda da qualidade nutricional. A aplicação de antioxidantes de origem sintética é um artifício das indústrias de alimentos para prolongar a vida de prateleira destes alimentos. Porém, nos últimos anos, a suspeita dos efeitos tóxicos de alguns compostos sintéticos usados em alimentos fez crescer o interesse em produtos naturais. Algumas indústrias, como as produtoras de aditivos alimentares, farmacêuticas e cosméticas, têm investido em pesquisas de compostos bioativos extraídos e purificados de fontes naturais (BARROS et al., 2007).

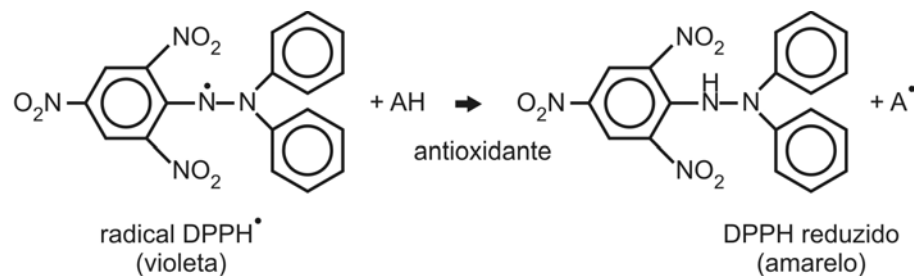
Os antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais têm sido foco de interesse científico e tecnológico nas áreas de ciência dos alimentos e nutrição, a partir de duas abordagens principais: promoção de maior estabilidade oxidativa dos óleos e bioatividade no organismo humano (GUINAZI et al., 2009; HAN; YANG; FENG, 2008; IXTAINA et al., 2010; TUBEROSO et al., 2007; YETIM; SAGDIC; OZTURK, 2008). Uma grande variedade de antioxidantes naturais está presente nos óleos vegetais, tais como tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos e esteróis.

Devido aos diferentes tipos de radicais livres e as suas formas de atuação nos organismos vivos e nos alimentos, dificilmente existirá um método simples e universal pelo qual a capacidade antioxidante possa ser medida precisamente. Assim, a busca por testes rápidos e eficientes tem gerado um grande número de métodos para avaliar a capacidade antioxidante de óleos vegetais. Dentre os testes mais utilizados para avaliar a capacidade antioxidante dos óleos encontram-se o DPPH*, ABTS*, FRAP e sistema β -caroteno/ácido linoleico.

2.5.1 Método do radical livre DPPH[•]

O método da capacidade antioxidante pela captação do radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH[•]) foi inicialmente proposto por Blois (1958), e tem sido amplamente utilizado para se determinar a atividade antioxidante de alimentos. Esta medida de capacidade antioxidante baseia-se no princípio de que o radical DPPH[•], sendo um radical de coloração violeta, aceita um elétron ou um radical hidrogênio para tornar-se uma molécula estável, sendo reduzido na presença de antioxidantes e adquirindo coloração amarela (Figura 7). A capacidade redutora do antioxidante é determinada pela redução da absorvância do radical em 30 min, em comprimento de onda de 517 nm (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSSET; 1995).

Figura 7 – Estrutura química do DPPH[•] e reação com um antioxidante.



Geralmente os resultados são apresentados como CE₅₀, que expressa a concentração da amostra antioxidante necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do DPPH[•]. Originalmente, o ensaio utiliza metanol como solvente para o DPPH[•] e para as amostras. No entanto, como o metanol não dissolve óleos comestíveis, são necessárias adaptações para os compostos lipofílicos dos óleos vegetais, por meio da utilização de solventes apropriados para amostras lipídicas como, por exemplo, o acetato de etila (KALANTZAKIS et al., 2006).

Os resultados podem ser expressos das mais diferentes formas: porcentagem de inibição da oxidação, eficiência antirradical, concentração eficiente, equivalentes de Trolox e equivalente de Tocoferol (ARRANZ et al., 2008; GOURINE et al., 2010; KARAKAYA; SIMSEK, 2011; PASSOS et al., 2010; SÁNCHEZ et al., 2007). Desta forma, a falta de padronização dos ensaios faz com que existam diferenças nos

protocolos analíticos, que limitam as possibilidades de comparações entre amostras devido aos diferentes valores das capacidades antioxidantes.

A capacidade antioxidante de óleos comerciais de soja, girassol e milho e de oliva extra virgem foi determinada pelo método DPPH[•]. O óleo de soja e o de oliva extra virgem apresentaram as maiores capacidades antioxidantes. No caso do óleo de soja, a capacidade antioxidante foi atribuída às altas concentrações de γ - e δ -tocoferol presentes nestes óleos, enquanto que no óleo de oliva extra virgem, o potencial antioxidante parece ser resultado da combinação dos tocoferóis e os diversos compostos fenólicos (VALAVANIDIS et al., 2004).

Arranz et al. (2008) avaliaram o potencial antioxidante pelo método DPPH[•] de óleos extraídos de pistache, amêndoa, avelã, noz e amendoim e relacionaram os resultados obtidos com a estabilidade oxidativa destes óleos. Segundo os autores, os tocoferóis foram os principais responsáveis pela capacidade antioxidante dos óleos, já que a contribuição dos compostos fenólicos foi insignificante.

Matthäus (2002) também não encontrou correlação significativa entre capacidade antioxidante determinada pelo ensaio DPPH[•] com o conteúdo de compostos fenólicos. O trabalho do pesquisador foi conduzido em óleos obtidos dos resíduos das extrações de óleo das sementes de canola, crambe e girassol.

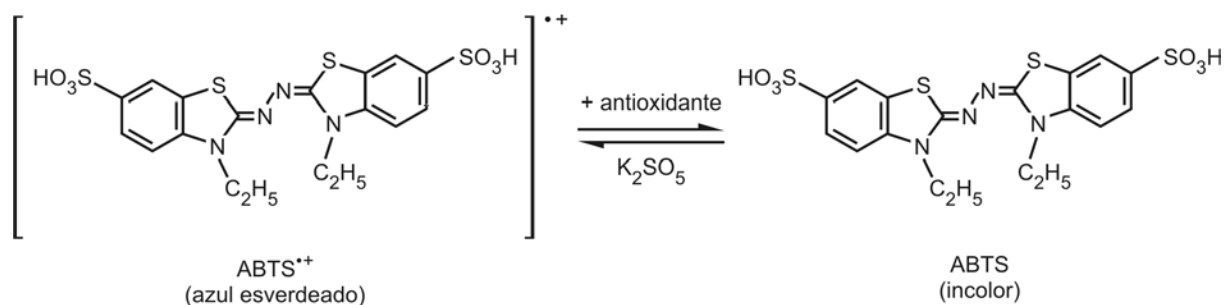
Óleos não convencionais também foram fontes de investigação da capacidade antioxidante. Luzia e Jorge (2012) encontraram nos óleos das sementes de graviola e pinha, 76,20 e 70,83% de inibição do radical DPPH[•], respectivamente. Já Malacrida e Jorge (2012), estudando óleo das sementes de maracujá, relataram 48% de capacidade antioxidante, aplicando o mesmo método.

2.5.2 Método do radical ABTS^{•+}

Além do método do DPPH[•], outro ensaio muito utilizado para a determinação da capacidade antioxidante em óleos vegetais é o método do radical ABTS^{•+} 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico). O DPPH[•] é um radical livre adquirido desta forma, sem a necessidade de preparo; já o radical ABTS^{•+} deve ser gerado por meio de reação química, conforme descrito por Re et al. (1999). Outra diferença é que o ABTS^{•+} pode ser solubilizado em meios orgânicos e aquosos nos quais a capacidade antioxidante pode ser determinada, enquanto que o DPPH[•] somente pode ser solubilizado em meios orgânicos.

Segundo Re et al. (1999), o método baseia-se na geração do $\text{ABTS}^{\bullet+}$, de cor azul esverdeado, por meio da reação do ABTS com persulfato de potássio. Com a adição de um antioxidante ocorre a redução do radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$ a ABTS promovendo a perda da coloração do meio reacional (Figura 8). O comprimento de onda normalmente utilizado para acompanhar a queda da coloração é 734 nm, pois minimiza a influência da turbidez gerada pelo óleo e de interferentes da amostra. O antioxidante Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico), análogo hidrossolúvel da vitamina E, é usado como padrão neste ensaio e a reatividade das amostras é expressa como equivalentes molares deste padrão.

Figura 8 – Redução do $\text{ABTS}^{\bullet+}$ por um antioxidante e sua formação pelo persulfato de potássio.



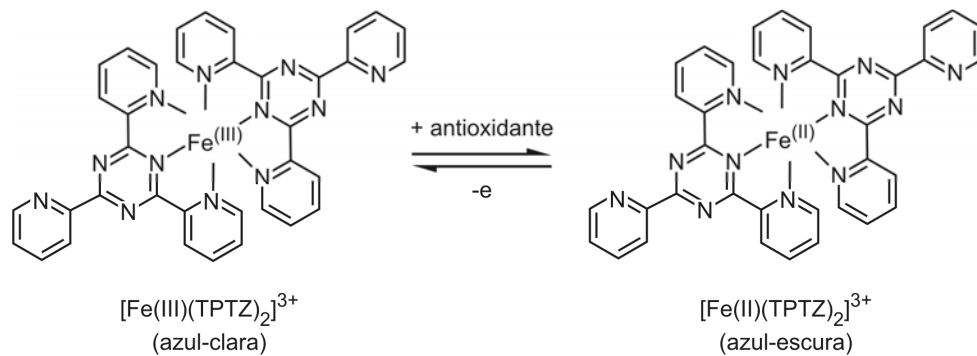
Conforme estudo de Pellegrini et al. (2003), o solvente n-hexano permitiu melhor solubilização das amostras de óleo e, conseqüentemente, maior ação antioxidante de seus componentes. Nesta investigação, o n-hexano foi compatível apenas com o ensaio $\text{ABTS}^{\bullet+}$, pois não foi possível dissolver neste solvente os reagentes usados no ensaio FRAP, também investigado. Desta forma, pode-se sugerir que o ensaio $\text{ABTS}^{\bullet+}$ permite uma determinação mais completa da capacidade antioxidante de óleos, pois é compatível com o uso de solvente suficientemente apolar para dissolver amostras lipídicas.

Bail et al. (2008) avaliaram os óleos extraídos de sementes de uva destinadas ao processamento de vinho tinto e branco. Concluíram que os óleos obtidos das variedades tintas apresentaram maior conteúdo de compostos fenólicos e capacidade antioxidante pelo método $\text{ABTS}^{\bullet+}$, quando comparados aos de uvas brancas. Apesar disso, não foi verificada correlação entre o potencial antioxidante dos óleos e a presença de compostos fenólicos.

2.5.3 Método FRAP

O ensaio FRAP – *Ferric Reducing Antioxidant Power* (Poder Antioxidante de Redução do Ferro) estima a capacidade dos antioxidantes em reduzir o complexo férrico tripiridiltriazina (Fe^{+3} -TPTZ) ao complexo ferroso tripiridiltriazina (Fe^{+2} -TPTZ) em meio ácido. O complexo ferroso formado na presença de antioxidantes apresenta coloração azul escura e a absorvância da solução é medida a 595 nm, permitindo o monitoramento da atividade redutora da amostra (Figura 9) (SZYDLOWSKA-CZERNIAK et al., 2011).

Figura 9 – Redução do complexo Fe^{+3} -TPTZ a Fe^{+2} -TPTZ.



Os resultados das capacidades antioxidantes das amostras podem ser expressos como equivalentes de Trolox ou equivalentes de Sulfato Ferroso, sendo esta última a forma mais usada.

De acordo com Pérez-Jiménez et al. (2008), o ensaio FRAP apresenta algumas desvantagens como o fato de que qualquer composto com potencial redox inferior a 0,77 V pode participar da redução do íon ferro, embora não se comporte como um sistema *in vivo*. Além disso, o ensaio é conduzido em pH 3,6, incompatível com o pH fisiológico.

É importante ressaltar que a polaridade dos solventes influencia os mecanismos de atividade antioxidante dos ensaios, pois afeta a doação de átomos de hidrogênio e a transferência de elétrons. Pérez-Jiménez e Saura-Calixto (2006) avaliaram a influência da polaridade do solvente sobre a capacidade antioxidante, determinada pelos ensaios DPPH[•], FRAP e ABTS^{•+}, em sistemas-modelo de antioxidantes. Verificou-se influência do solvente nos três ensaios, porém de formas

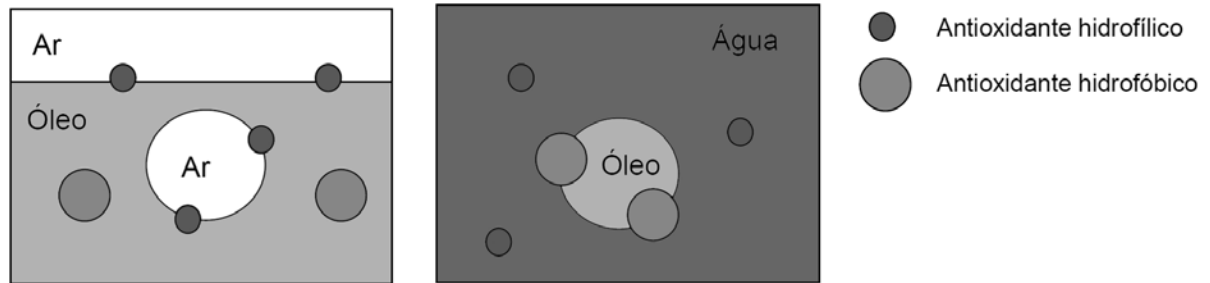
diferentes. Os métodos ABTS^{•+} e DPPH[•] apresentaram maiores capacidades antioxidantes em meios menos polares, enquanto o aumento da polaridade aumentou a capacidade antioxidante pelo mecanismo FRAP.

2.5.4 Método β -caroteno/ácido linoleico

Este método, descrito por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), permite avaliar a capacidade de uma determinada substância em prevenir a oxidação do β -caroteno, protegendo-o dos radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. A reação pode ser monitorada espectrofotometricamente pela perda da coloração do β -caroteno em 470 nm, com leitura imediata e em intervalos de 15 min por um período de duas horas em temperatura de 50°C. O Tween-40 é utilizado como emulsificante e ajuda a dissolver completamente a mistura β -caroteno/ácido linoleico em clorofórmio que, após total remoção do solvente, é dissolvida em água previamente saturada com oxigênio atmosférico, formando uma emulsão (sistema aquoso-lipídico). A habilidade em inibir a oxidação de substratos lipídicos em testes *in vitro* é resultado da combinação de vários fatores como temperatura e presença de oxigênio em condições que aceleram a reação de oxidação.

Em sistemas multifases, a eficiência do antioxidante é afetada pelas propriedades de solubilidade, que determinam a distribuição dos compostos nas diferentes fases, incluindo a localização e orientação. Esta dependência foi observada primeiramente por Porter (1993), que descobriu que antioxidantes solúveis em água tendem a ser mais ativos do que antioxidantes solúveis em lipídios quando testados em óleo puro. Ao contrário, antioxidantes solúveis em lipídios tendem a apresentar maior proteção para uma emulsão óleo/água do que os antioxidantes solúveis em água. Este fenômeno pode ser chamado de “paradoxo polar” e é baseado na suposição de que o início da oxidação de lipídios está localizado na interface do sistema. Desta forma, a oxidação do óleo puro, ocorre na interface ar/óleo, onde os antioxidantes hidrofílicos (compostos fenólicos, Trolox, ácido ascórbico) são concentrados, enquanto a oxidação de emulsões está localizada na interface água/óleo onde os antioxidantes lipofílicos (tocoferóis) estão localizados (Figura 10) (HUANG et al., 1996).

Figura 10 – Distribuição dos antioxidantes hidrofílicos e hidrofóbicos nas interfaces dos sistemas contendo óleo e uma emulsão de óleo em água.



Fonte: adaptado de Frankel (1996).

A partição de antioxidantes entre as fases óleo e água ocorre em diferentes extensões, de acordo com as suas polaridades e estruturas químicas. O conhecimento da partição e efetiva capacidade antioxidante de compostos antioxidantes naturais, em sistemas heterofásicos, são limitados e governados pela estrutura química destas substâncias (HUANG et al., 1996).

Miraliakbari e Shahidi (2008) avaliaram a capacidade antioxidante de óleos de castanhas pelo método β -caroteno/ácido linoleico. Os óleos foram extraídos com solventes de diferentes polaridades: clorofórmio/metanol e hexano. Os autores verificaram que os óleos obtidos com o primeiro solvente, apresentaram maior teor de tocoferóis, se comparados com o óleo extraído com hexano. De acordo com a capacidade antioxidante, as frações mais polares apresentaram melhores resultados que as apolares, confirmando a teoria do “paradoxo polar”, em que antioxidantes hidrofóbicos agem melhor em meios emulsionados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 *Resíduos*

Os resíduos de frutos foram obtidos em agroindústrias brasileiras dos Estados de São Paulo, Minas Gerais, Sergipe e Rio Grande do Sul. As coletas das amostras foram realizadas entre Janeiro de 2011 e Março de 2012 (Tabela 3). Foram coletados dois lotes de amostras das sementes de abóbora, cidra, goiaba, kinkan, maçã, maracujá e uva, enquanto as demais amostras (sementes de graviola, laranja, mamão, manga, mangaba, melão, morango e tomate) foram coletadas em um único lote.

3.1.2 *Sementes*

Após separação, todas as sementes foram submetidas a um processo de limpeza para remoção de açúcares e outros interferentes. As sementes foram colocadas em peneiras e lavadas com água corrente até retirada dos restos de polpa visivelmente presentes. Logo, receberam mais um banho com água destilada. Durante esta etapa de limpeza, foram descartadas as sementes avariadas (murchas, trincadas e partidas). As sementes foram secas em estufa com circulação de ar (Marconi, modelo MA 035) a 40°C. O tempo de secagem foi estabelecido até que as sementes atingissem umidade inferior a 10%, variando entre 1 e 7 dias, dependendo do tamanho das sementes. Depois de secas, foram acondicionadas em frascos de vidros, vedados com tampa de rosca, protegidos da luz, devidamente rotulados e armazenados à temperatura ambiente. O rendimento em sementes dependeu da composição do resíduo: presença de fibras, restos de polpas e cascas e da umidade das sementes. O aproveitamento do resíduo variou de 1% para a maçã a 40% para a mangaba.

Tabela 3 – Nome popular, científico, descrição dos frutos e dos resíduos utilizados neste trabalho.

Nome popular	Nome científico	Descrição do fruto	Origem e descrição do resíduo
Abóbora caravela	<i>Cucurbita moschata</i>	O fruto possui formato alongado, casca branca e lisa com polpa avermelhada.	Indústria Silvana Doces, Engenheiro Shmidt, SP. Cerca de 5 kg de resíduo foram coletados <i>in loco</i> nos meses de Fevereiro e Março de 2011. As sementes foram separadas manualmente dos restos de polpa.
Cidra	<i>Citrus medica</i> L.	O fruto globoso e alongado, coloração amarelo-esverdeado a amarelo intenso. A casca é grossa, rugosa e usada na elaboração de doces. Possui espesso albedo, e a polpa, normalmente descartada, envolve as sementes.	Indústria Doces Noêmia, Engenheiro Shmidt, SP. Cerca de 30 kg de resíduo de cidra foram coletados nos meses de Junho a Agosto de 2011. As sementes foram retiradas do interior da polpa com auxílio de uma faca de aço inox.
Goiaba paluma	<i>Psidium guajava</i> L.	Tem formato redondo ou ovalado. A polpa é rosada, succulenta e envolve inúmeras sementes comestíveis.	Indústria Doces Noêmia. 7 kg de resíduo, composto por sementes, fibras e restos de cascas, foram recolhidos, nos meses de Fevereiro a Abril de 2011. As sementes foram separadas do excesso de fibras utilizando água corrente. As cascas foram retiradas manualmente.

Tabela 3 – continuação

Graviola	<i>Anona muricata</i> L.	O fruto é oval, de coloração verde, apresenta falsos espinhos carnosos, curtos e moles. A polpa é branca, doce, ligeiramente ácida e envolve sementes escuras.	Pomar do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos, Aracajú, SE. 10 kg de sementes e fibras congeladas foram obtidos em Março de 2012. As sementes foram separadas manualmente.
Laranja Kinkan	<i>Fortunella margarita</i> Swingle	Conhecida como “laranja de ouro”, tem formato oval, de 4 a 5 cm de diâmetro. A polpa envolve numerosas sementes. Somente a casca, lisa de coloração amarelo-avermelhada, é usada na fabricação de doces.	Indústria Doces Noêmia. Em torno de 8 kg de resíduos foram recolhidos durante os meses de Maio a Julho de 2011. As sementes e a polpa foram separadas manualmente.
Laranja pera	<i>Citrus sinensis</i> L. osbeck	Tem casca espessa e porosa. A polpa tem gosto doce e ácido, com coloração alaranjada.	Indústria Sucocítrico Cutrale Ltda. Cerca de 15 kg de resíduo, compostos por sementes, restos de cascas e bagaço, foram recolhidos no mês de Setembro de 2011. A separação das sementes foi realizada manualmente.

Tabela 3 – continuação

Maçã fuji	<i>Mallus domestica</i> Borkh	Possui forma globosa, coloração vermelha, rajada e opaca, polpa amarelada, succulenta, firme, de gosto doce e baixa acidez.	Indústria Tecnovin, Bento Gonçalves, RS. 10 kg de resíduo resíduos foram fornecidos, nos meses de Julho e Agosto de 2011. As sementes foram separadas do bagaço e dos restos de cascas de forma manual.
Mamão formosa	<i>Carica papaya</i> L.	Casca fina variando do verde ao amarelo intenso, forma alongada, polpa carnosa e macia, de cor vermelho-alaranjada, muito adocicada. A cavidade central possui numerosas sementes pretas, pequenas e esféricas.	Indústria Carbonari, Jundiaí, SP. Aproximadamente 5 kg de resíduo foram fornecidos no mês de Outubro de 2011. Os restos de fibras foram removidos manualmente. Os frutos foram processados no estado de São Paulo, porém cultivados no Estado da Bahia.
Manga palmer	<i>Mangifera indica</i> L.	Classificada como drupa, fruto carnoso que contém única semente protegida por endocarpo duro. Possui polpa firme, sem fibras, de sabor doce e suave.	Indústria Ebba Alimentos, Araguari, MG. Cerca de 10 kg de resíduo foram recolhidos, logo após o processamento do suco. A separação das sementes e endocarpos foi realizada com auxílio de uma faca de aço inox. As sementes quebradas forma descartadas.

Tabela 3 – continuação

Mangaba	<i>Hancornia speciosa</i> var. <i>pubescens</i>	Frutos verde-amarelados, com polpa succulenta, viscosa, aromática e doce.	Pomar do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos. 10 kg de resíduo foram enviados no mês de Março de 2012. O resíduo consistia apenas de sementes.
Maracujá amarelo	<i>Passiflora edulis</i> Sims	Casca amarela com muitas sementes pretas envoltas pelo endocarpo, de gosto ácido e aroma forte, que constitui a parte comestível do fruto.	Indústria Doces Noêmia. Por volta de 5 kg de resíduo foram recolhidos de Janeiro a Março de 2011. Os arilos foram separados das sementes manualmente.
Melão amarelo	<i>Cucumis melo</i> var. <i>inodorus</i> Naudin	Possui formato elipsoide, com casca lisa ou levemente enrugada longitudinalmente, sem odor, polpa espessa com textura fina e doce.	Indústria Carbonari, Jundiaí, SP. Obtidos em Outubro de 2011. Aproximadamente 5 kg de resíduo foram limpos manualmente para retirada do resto de polpa. Os frutos foram cultivados no Estado do Rio Grande do Norte.
Morango	<i>Fragaria x ananassa</i> Duchesne	O receptáculo floral (parte comestível) possui formato globoso de cor vermelha. Os frutos secos (chamados de sementes) são pequenos e numerosos.	Indústria DeMarchi, Jundiaí, SP. 20 kg de resíduo, formado por sementes, fibras e restos de folhas, foram fornecidos em Setembro de 2011. A separação das sementes foi realizada sob água corrente, utilizando peneiras de 12 e 28 mesh.

Tabela 3 – continuação

Tomate rasteiro	<i>Solanum Lycopersicum</i>	Possui formato globular achatado, cor vermelha e sementes envoltas por um endocarpo gelatinoso.	Indústria Predilecta, Matão, SP. Por volta de 15 kg de resíduo, composto por sementes e cascas, foram recolhidos em Setembro de 2011. A imersão do resíduo em água permitiu a separação das sementes e restos de cascas por diferença de densidade.*
Uva Isabel	<i>Vitis labrusca</i> L.	Os frutos são globosos, de casca fina e lisa, polpa suculenta de gosto doce acidulado.	Cerca de 10 kg de resíduo, composto por sementes, cascas e resto de polpa, foi recolhido em Jales, SP, em Junho de 2011, em uma propriedade rural produtora de suco de uva.** As sementes foram separadas com auxílio de despoldadeira, colocadas sobre peneiras e lavadas em água corrente para retirada do restante de cascas e polpas.

* O resíduo de tomate foi originado da produção de polpa concentrada, que envolve um tratamento térmico entre 80 e 90°C, cuja finalidade é a inativação enzimática e desprendimento da casca do fruto.

** A elaboração do suco envolve a pasteurização, atingindo temperatura próxima de 65°C.

3.1.3 Obtenção dos óleos

Para a extração dos óleos, as sementes foram previamente trituradas em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340). A obtenção dos óleos foi feita por meio do método Bligh & Dyer (1959) no qual, em um erlenmeyer de 250 mL, contendo 10 g de sementes trituradas, foram adicionados 50 mL de metanol, 25 mL de clorofórmio e 20 mL de água. O erlenmeyer foi tampado e colocado em mesa agitadora (Tecnal, modelo TE-141) por 30 min, em 200 rpm. Em seguida, foram adicionados mais 25 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de sulfato de sódio anidro 1,5 %. Agitou-se a mistura por mais 2 min. A solução com amostra foi filtrada com auxílio de bomba a vácuo (Tecnal, modelo TE-058) e o filtrado transferido para um funil de separação, onde ocorreu a formação de sistema bifásico. A camada inferior, rica em clorofórmio e lipídios, foi removida e filtrada através de papel de filtro contendo sulfato de sódio anidro. O filtrado foi recolhido em balão volumétrico de fundo chato de 250 mL e o solvente retirado a vácuo em evaporador rotativo (Quimis, modelo Q344B2) a 40°C. Os óleos obtidos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso e armazenados em freezer a -18°C até o momento das análises.

3.2. Métodos

3.2.1 Teor lipídico das sementes

Foi utilizado o método Ba 3-38 da AOCS (2009), no qual 10 g de sementes, previamente secas em estufa a vácuo (Tecnal, modelo TE 0581) a 70°C por 5 h, foram pesadas e envolvidas em papel de filtro. O cartucho, contendo a amostra, foi colocado no extrator Soxhlet (Marconi, modelo MA 490) e a extração realizada com éter de petróleo a 40-60°C por 6 h. O solvente foi eliminado sob vácuo em evaporador rotativo a 50°C. O balão foi mantido em estufa a 105°C por cerca de uma hora, resfriado em dessecador até temperatura ambiente e pesado. Esta operação foi repetida até obtenção de peso constante.

3.2.2 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos foi determinado por meio dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes na fração lipídica segundo procedimento Ce 2-66 descrito pela AOCS (2009). Em tubo de ensaio foi pesado 0,1 g de óleo e adicionados 3 mL de hexano e 0,5 mL de hidróxido de potássio metanólico. Esta mistura foi agitada por 1 min em vortex e centrifugada a 3000 rpm por 5 min. O sobrenadante foi coletado e injetado no cromatógrafo gasoso. Para a análise cromatográfica foi utilizado o método Ce 1-62 da AOCS (2009) com adaptações. A análise foi realizada em cromatógrafo gasoso (Varian, modelo GC 3900) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e mostrador automático. Condições de análise: coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, Microsorb, Varian Inc.) de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de 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 atingir 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas do injetor e detector foram 230°C e 250°C, respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade de 30 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação entre os tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos com os componentes separados das amostras e a quantificação foi feita por normalização de área. Utilizou-se como padrão uma mistura composta por 37 ésteres de ácidos graxos (Supelco) de C4:0 a C24:1, com grau de pureza entre 99,1 e 99,0%. A quantidade de cada ácido graxo foi expressa em porcentagem (%).

3.2.3 Composição teórica de triacilgliceróis

A composição de triacilgliceróis foi obtida por meio de uma distribuição randômica utilizando programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995) baseado no perfil de ácidos graxos.

3.2.4 Composição de tocoferóis

Os tocoferóis foram separados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). 0,4 g do óleo foram pesados em balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com n-hexano. Uma alíquota de

20 µl desta solução foi injetada no cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian, modelo 210-263) equipado com detector de fluorescência. Condições de análise: coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si, Varian Inc.) de 250 x 4,6 mm com poro de 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) 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 (Supleco), com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

3.2.5 Composição de fitosteróis

A composição de fitosteróis foi determinada por cromatografia gasosa com saponificação prévia da amostra. A saponificação foi realizada conforme Duchateau et al. (2002). Cerca de 80 mg de óleo foram pesados e adicionados de 100 µL de padrão interno e 1 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 2,5 mol/L. Esta mistura foi colocada em banho-maria a 70°C por 50 min e homogeneizada em vortex a cada 5 min. A fase orgânica foi removida após adição de água e hexano e transferida para vial. Para a determinação do teor de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. A análise foi realizada em CG (Shimadzu, modelo Plus-2010), com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Condições de análise: coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu) 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 100°C por 2 min, aquecida a 15°C/min até 260°C e mantida em isoterma durante 35 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 280 e 320°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min. Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização interna (β -colestanol = 5 α -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 (Supelco), 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).

3.2.6 *Composição de compostos fenólicos*

A análise de compostos fenólicos foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu, modelo Prominence) com detector de arranjo de diodos e injetor manual conforme método descrito por KIM et al., 2006. Condições de análise: coluna analítica C18 de 250 x 4,6 mm e partículas de 5 μ m, fase móvel constituída de 2% de ácido acético em água (v/v) (solvente A) e metanol (solvente B). Programação do gradiente: 100-70% A em 30 min, 70-0% A em 10 min e 0-100% A em 10 min; fluxo de 1,2 mL/min e volume de injeção de 20 μ L. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando os padrões ácido gálico, ácido cafeico, ácido salicílico, epicatequina e quercetina, detectados em 280 nm e do ácido gentísico, do ácido *p*-cumárico e da catequina, detectados em 320 nm, todos com grau de pureza acima de 99% (Supelco). A faixa de concentração utilizada foi de 10,0 – 400,0 μ g/mL para a catequina e de 5,0 – 50 μ g/mL para os demais padrões, realizando injeções em duplicata para cada um dos cinco pontos da curva. A extração dos compostos fenólicos foi realizada de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005). Uma alíquota de 1,0 g de óleo foi 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 3 vezes. Os sobrenadantes foram combinados e a solução injetada no cromatógrafo. Os compostos fenólicos foram expressos em mg/kg. A quantificação dos compostos fenólicos totais foi realizada por espectrofotometria (Singleton; Rossi, 1965). Uma alíquota de 0,1 mL do extrato metanólico foi misturada a 0,5 mL do reagente Folin Ciocalteu, 1,5 mL de solução saturada de carbonato de sódio (20%) e 6,0 mL de água destilada. Após duas horas de reação em temperatura ambiente a absorvância da mistura foi medida a 765 nm em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-Vis mini 1240), e utilizada para calcular o conteúdo de compostos fenólicos totais nas frações lipídicas. Para quantificação foi gerada uma curva de calibração utilizando ácido gálico como padrão (0 a 500 mg/L).

A equação da curva de calibração obtida foi $y = 0,0015x + 0,0085$, com coeficiente de determinação 0,9996. O teor de compostos fenólicos totais foi expresso como miligrama de equivalente de ácido gálico por quilo de amostra (mg EAG/kg).

3.2.7 *Carotenoides totais*

O conteúdo de carotenoides totais foi realizado por espectrofotometria de varredura (Shimadzu, modelo Uv-Vis mini 1240), segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). A quantificação foi efetuada pela absorção no comprimento de onda de absorção máxima e com valor de absortividade de 2592, em éter de petróleo. Os valores foram expressos como μg de β -caroteno por grama de óleo (μg β -caroteno/g).

3.2.8 *Matéria insaponificável*

A determinação de matéria insaponificável foi realizada de acordo com o método Ca 6b-53 da AOCS (2009). Estão incluídas na matéria insaponificável substâncias de ocorrência natural, tais como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, e impurezas como, por exemplo, óleo mineral. Este método baseia-se na saponificação da amostra seguida pela extração da matéria insaponificável utilizando éter etílico. A quantidade de matéria insaponificável nos óleos analisados foi expressa em porcentagem (%).

3.2.9 *Índice de estabilidade oxidativa*

O índice de estabilidade oxidativa foi determinado conforme método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009) utilizando o instrumento Rancimat (Metrohm, modelo 743) baseando-se na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. Amostras de óleo (3 g) foram transferidas para os tubos de reação e submetidas à oxidação à temperatura de 100°C com fluxo de ar de 20 L/h. Por este método, uma curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste. O período de indução foi determinado em horas (h).

3.2.10 Capacidade antioxidante

*Método do radical livre DPPH**

A concentração eficiente, ou seja, a quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH* em 50% (CE₅₀) foi determinada de acordo com o método descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) e Kalantzakis et al. (2006). Para tanto, amostras de óleo foram diluídas em acetato de etila em concentrações de 10, 25, 50 75 e 100 mg/mL. Tomou-se 1 mL de cada diluição em tubo de ensaio com 3 mL de solução de DPPH* em acetato de etila 10⁻⁴ mol/L. Após agitação em vortex e repouso no escuro por 30 min, as leituras das absorvâncias foram realizadas em 517 nm em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo Uv-Vis mini 1240). O cálculo da capacidade antioxidante foi feito por meio da fórmula:

$$CA (\%) = \frac{Abs_{controle} - Abs_{amostra}}{Abs_{controle}} \times 100$$

onde, Abs_{controle} e Abs_{amostra} são as absorvâncias do controle e da amostra, respectivamente. Plotou-se, então, os gráficos das capacidades antioxidantes *versus* as concentrações de cada amostra amostras (mg/mL), obtendo-se as equações partir da regressão linear. Para o cálculo do CE₅₀, o valor de y da equação da reta foi substituído por 50 para cada amostra de óleo, e o resultado expresso em mg/mL.

*Método do radical ABTS***

A medida da capacidade antioxidante pelo método do radical ABTS** 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico), foi realizada conforme metodologia descrita por Re et al. (1999) e Pellegrini et al. (2001). O radical ABTS** foi formado pela reação de persulfato de potássio 140 mmol/L com solução estoque de ABTS 7 mmol/L e armazenado no escuro a temperatura ambiente por 16 h. Uma vez formado, o radical foi diluído com etanol até a obtenção do valor de absorvância de 0,700 ± 0,020 em comprimento de onda 734 nm. O preparo das amostras foi feito agitando-se 20 mg de óleo com 1 mL de etanol em tubo de ensaio com tampa. Uma alíquota de 30 µL desta solução foi transferida para tubo de ensaio contendo 3 mL do radical ABTS**. As absorvâncias foram lidas após 6 min de reação, utilizando etanol como branco. Como referência utilizou-se o antioxidante sintético Trolox nas

concentrações de 0,05, 0,10, 0,15, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mmol/L. Plotou-se um gráfico de absorvância *versus* concentração de Trolox e obteve-se a equação $y = -0,0003 + 0,6157x$, com coeficiente de determinação de 0,9986, na qual o valor de y foi substituído pela absorvância da amostra e o resultado da capacidade antioxidante expresso como $\mu\text{mol Trolox}/100 \text{ g de óleo}$.

Método FRAP

A determinação da capacidade antioxidante pelo método FRAP foi conduzida conforme o método proposto por Szydłowska-Czerniak et al. (2011). O reagente FRAP foi obtido a partir da combinação de tampão acetato 0,3 mol/L, da solução TPTZ (2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina) 10 mol/L e da solução de cloreto férrico 0,02 mol/L e utilizado imediatamente após o preparo. O preparo das amostras foi feito agitando-se 20 mg de óleo com 1 mL de etanol em tubo de ensaio com tampa. Uma alíquota de 90 μL desta solução foi transferida para tubo de ensaio juntamente com 270 μL do reagente FRAP. Após homogeneização em vortex, os tubos foram deixados em banho-maria a 37°C por 30 min. A leitura da absorvância foi realizada em 595 nm utilizando o reagente FRAP para zerar o espectrofotômetro. Para o preparo da curva padrão foi utilizado sulfato ferroso nas concentrações de 0,05 a 2,0 mmol/L. A equação da curva padrão, $y = 0,0007 - 0,0138x$ ($R^2 = 0,9994$) foi obtida por meio do gráfico da absorvância *versus* concentração de sulfato ferroso. O valor de y foi substituído pela absorvância da amostra e o resultado da capacidade antioxidante expresso como $\mu\text{mol sulfato ferroso}/100 \text{ g de óleo}$.

Método β -caroteno/ácido linoleico

O método de capacidade antioxidante pelo método β -caroteno/ácido linoleico 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 (6 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:

$$F = \frac{tg_{amostra}}{tg_{controle}}$$

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.

3.3 Análise estatística

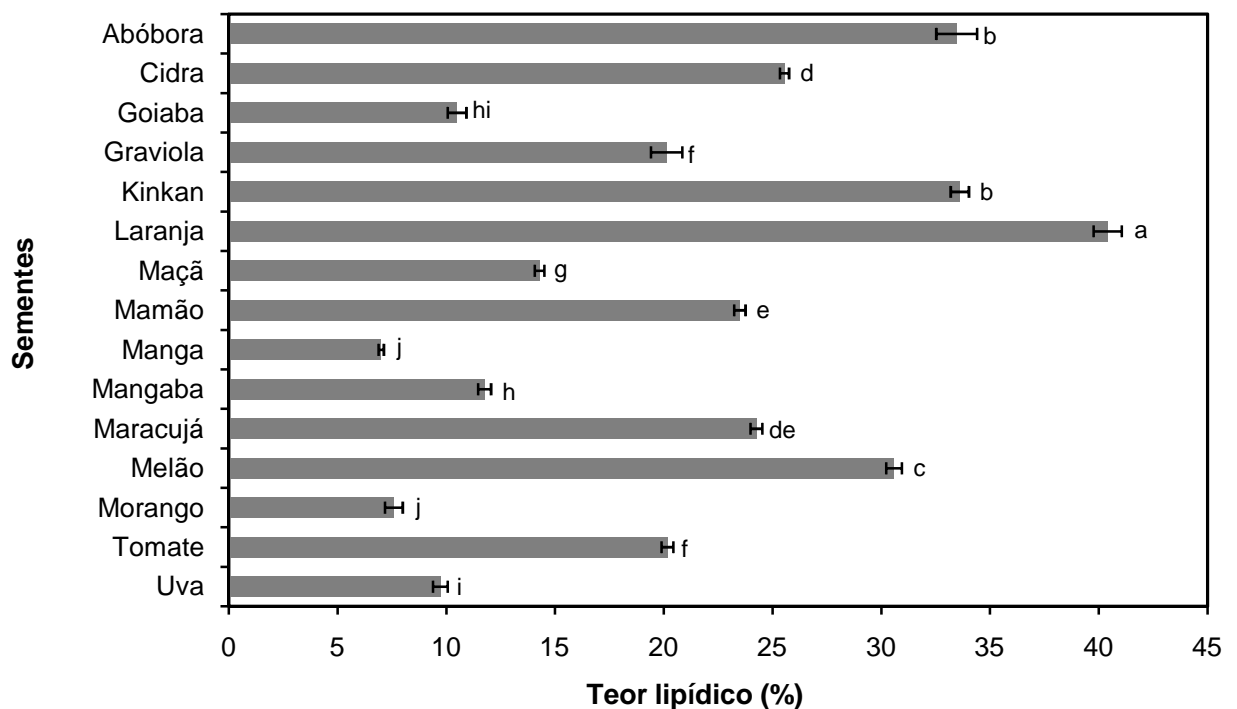
As determinações analíticas foram realizadas em triplicata e os resultados apresentados correspondem à média seguida do desvio padrão. Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey a 5% de significância ($p > 0,05$), usando o programa Statistica (Statsoft Inc., Tulsa, USA) versão 7.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teor lipídico das sementes

Os teores lipídicos das sementes dos frutos estão apresentados na Figura 11. As porcentagens de lipídios nas sementes variaram de 7,0 a 40,4%. As sementes da laranja, kinkan e abóbora foram as que apresentaram maiores quantidades de lipídios, com 40,4, 33,6% e 33,5 %, respectivamente. Em oposição, as sementes de manga, morango e uva apresentaram menores quantidades de lipídios, 7,0, 7,6 e 9,7%, respectivamente.

Figura 11 – Teores lipídicos das sementes dos frutos.



Médias \pm desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Conforme pesquisa de Waheed et al. (2009), o teor lipídico de sementes de laranja foi de 36,5% para a variedade *Citrus sinensis*. Applequist et al. (2006) compararam o conteúdo lipídico das sementes de abóbora caravela de diferentes origens geográficas e encontraram teores que variaram de 31,2 a 39,3%, valores semelhantes ao encontrado no presente estudo.

O conteúdo lipídico das sementes de manga foi inferior aos encontrados por Nzikou et al. (2010) e Moharram e Moustafa (1982), de 13,0 e 13,7%, respectivamente. Helbig et al. (2008) encontraram 6,20% de lipídios nas sementes de morango, enquanto Maier et al. (2009) estudando diferentes cultivares de uva, obtiveram entre 7,6 e 16,0% de lipídios extraídos das sementes. O método e o solvente utilizados no processo de extração podem interferir na quantidade extraída de lipídios da matriz. Nos trabalhos citados, os conteúdos lipídicos foram quantificados pelo método Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente de extração. Além do processo de extração, outros fatores podem interferir na quantidade de lipídios presentes nas sementes, como cultivares do fruto, tipo e local de cultivo e métodos empregados na obtenção das sementes.

A soja, que é uma das principais fontes de óleo do mercado mundial (FAO, 2012), possui teor lipídico de, aproximadamente, 20%. Dentre as sementes avaliadas no presente trabalho, as de abóbora, cidra, graviola, kinkan, laranja, mamão, maracujá, melão e tomate apresentaram porcentagem de lipídios superior a 20%. Portanto, podem ser consideradas boas fontes lipídicas. As demais sementes, que não apresentaram grande quantidade de óleos, ainda poderiam ser exploradas economicamente, pois, dependendo da composição química dos óleos obtidos, poderiam ser direcionados para uso medicinal ou cosméticos. Além disso, o aproveitamento destas sementes como novas fontes de óleos vegetais, colabora para a redução dos descartes agroindustriais.

4.2 Perfil de ácidos graxos e composição teórica de triacilgliceróis dos óleos

As análises de variância para os dados do perfil de ácidos graxos dos óleos extraídos das sementes apresentaram diferença significativa ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados (Apêndice 1). As médias dos principais ácidos graxos dos óleos são apresentadas na Tabela 4.

Os ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e araquídico (C20:0) foram detectados em todos os óleos. Dentre as amostras analisadas, o óleo das sementes de laranja apresentou maior teor de ácido palmítico (26,2%), porém com valor inferior ao encontrado por Waheed et al. (2009), 31,4%.

Tabela 4 – Composição dos principais ácidos graxos (%) dos óleos das sementes dos frutos.

Óleos	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0
Abóbora	13,5 ± 0,1 ^g	nd	9,9 ± 0,0 ^b	36,3 ± 0,0 ^e	38,8 ± 0,0 ^h	tr	0,5 ± 0,0 ^d
Cidra	19,8 ± 0,1 ^c	0,7 ± 0,0 ^b	4,3 ± 0,0 ^h	31,4 ± 0,1 ^f	35,2 ± 0,0 ^j	7,9 ± 0,0 ^c	0,2 ± 0,0 ^h
Goiaba	7,6 ± 0,0 ^m	tr	3,9 ± 0,0 ^j	8,3 ± 0,0 ⁿ	79,4 ± 0,0 ^a	tr	0,3 ± 0,0 ^{fg}
Graviola	19,3 ± 0,0 ^d	1,1 ± 0,0 ^a	4,8 ± 0,0 ^f	43,4 ± 0,1 ^d	29,7 ± 0,0 ^k	0,8 ± 0,0 ^f	0,5 ± 0,0 ^d
Kinkan	20,7 ± 0,0 ^b	0,3 ± 0,0 ^d	5,9 ± 0,0 ^d	21,4 ± 0,0 ⁱ	42,5 ± 0,0 ^g	8,5 ± 0,0 ^b	0,4 ± 0,0 ^e
Laranja	26,2 ± 0,1 ^a	0,5 ± 0,0 ^c	5,8 ± 0,0 ^d	26,4 ± 0,0 ^h	37,4 ± 0,0 ⁱ	3,0 ± 0,0 ^d	0,4 ± 0,0 ^e
Maçã	6,6 ± 0,0 ⁿ	nd	1,9 ± 0,0 ^l	30,9 ± 0,0 ^g	58,9 ± 0,0 ^e	nd	1,2 ± 0,0 ^b
Mamão	16,5 ± 0,0 ^f	0,4 ± 0,0 ^d	4,6 ± 0,0 ^g	72,2 ± 0,0 ^a	5,3 ± 0,0 ⁿ	nd	0,3 ± 0,0 ^f
Manga	7,8 ± 0,0 ^l	0,2 ± 0,0 ^{ef}	29,2 ± 0,1 ^a	52,7 ± 0,0 ^c	5,9 ± 0,0 ^m	nd	1,7 ± 0,0 ^a
Mangaba	19,1 ± 0,0 ^e	0,1 ± 0,0 ^f	8,2 ± 0,0 ^c	63,9 ± 0,0 ^b	7,4 ± 0,1 ^l	0,1 ± 0,0 ^h	0,7 ± 0,0 ^c
Maracujá	11,7 ± 0,1 ⁱ	0,2 ± 0,0 ^e	2,6 ± 0,0 ^k	18,7 ± 0,0 ^k	66,3 ± 0,1 ^c	0,2 ± 0,0 ^{gh}	0,1 ± 0,0 ⁱ
Melão	8,7 ± 0,0 ^j	tr	5,3 ± 0,0 ^e	26,4 ± 0,0 ^h	59,0 ± 0,0 ^{de}	tr	0,2 ± 0,0 ^h
Morango	4,9 ± 0,0 ^o	nd	1,8 ± 0,0 ^m	16,3 ± 0,0 ^l	44,8 ± 0,0 ^f	31,5 ± 0,0 ^a	0,7 ± 0,0 ^c
Tomate	13,4 ± 0,0 ^h	0,3 ± 0,0 ^d	4,6 ± 0,0 ^g	20,0 ± 0,0 ^j	59,1 ± 0,0 ^d	2,0 ± 0,0 ^e	0,3 ± 0,0 ^g
Uva	7,9 ± 0,0 ^k	0,1 ± 0,0 ^f	4,1 ± 0,0 ⁱ	14,3 ± 0,0 ^m	72,8 ± 0,0 ^b	0,3 ± 0,0 ^g	0,2 ± 0,0 ^h

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

nd: não detectado; tr: porcentagem $\leq 0,1\%$.

O óleo das sementes de algodão apresenta teor do ácido palmítico semelhante (21,4-26,4%) ao óleo das sementes de laranja (*CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION*, 2009).

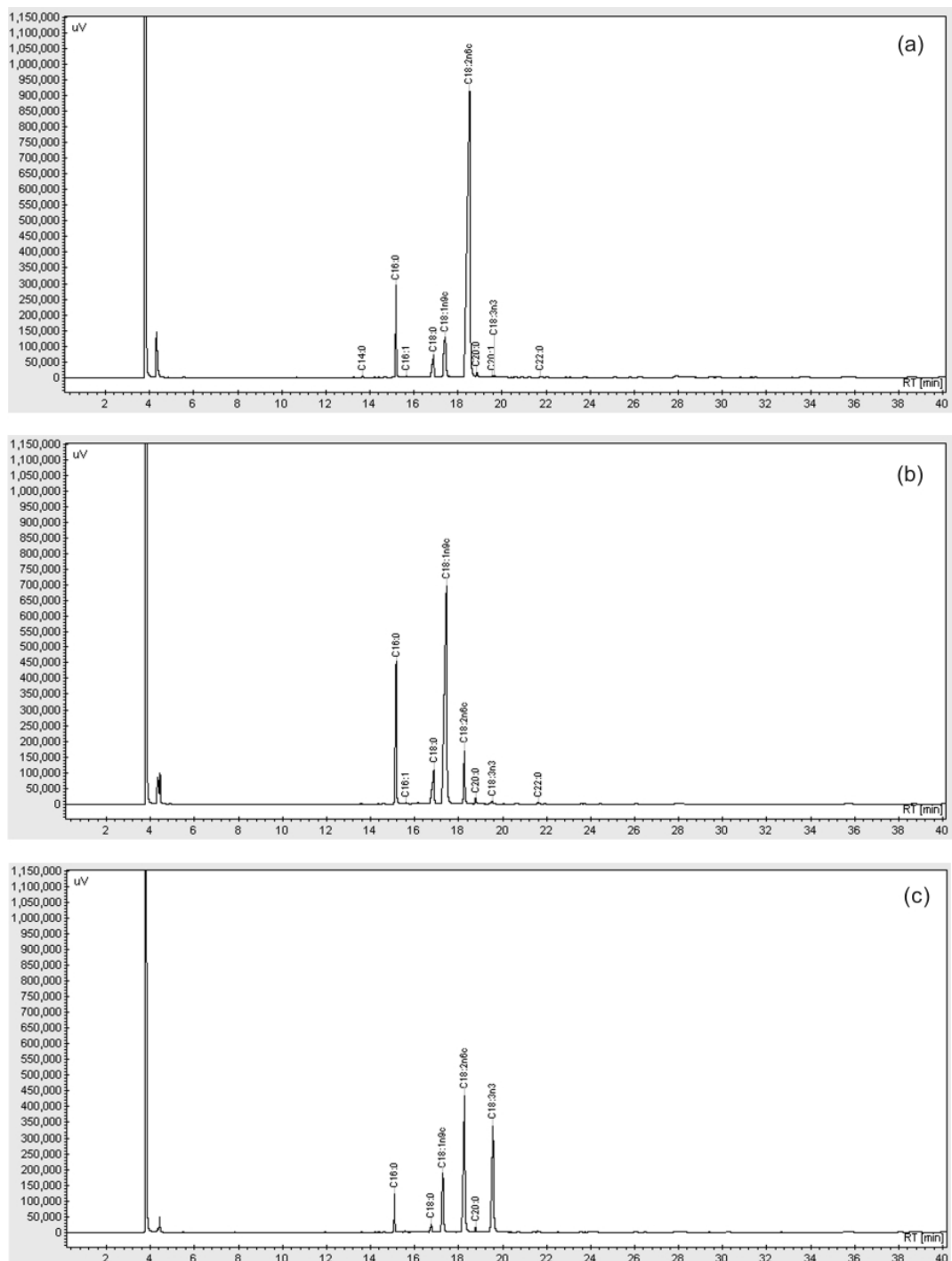
O ácido esteárico (C18:0) foi o ácido graxo majoritário no óleo das sementes de manga (29,2%), contribuindo para a elevada quantidade de ácido graxos saturados deste óleo. Nzikou et al. (2010) quantificaram os ácidos graxos presentes no óleo das sementes de manga e encontraram 37,9% de ácido esteárico, assim como no trabalho de Vieira et al. (2009), no qual o ácido esteárico foi quantificado em 40% no óleo das sementes de manga.

Os óleos das sementes de mamão, mangaba (Figura 12b), manga e graviola apresentaram como ácido graxo principal o ácido oleico (C18:1), com 72,2, 63,9, 52,7 e 43,4%, respectivamente. Puangsri, Abdulkarim e Ghazali (2005) também verificaram, em óleo extraído de sementes de mamão, o ácido oleico como majoritário, com 76,8%, seguido pelos ácidos palmítico, esteárico e linoleico com 13,9, 4,9 e 3,0%, respectivamente. A composição em ácidos graxos majoritários para os óleos de sementes de mamão e mangaba é similar a do azeite de oliva que apresenta, em média, 78% de ácido oleico, 11% de ácido palmítico, 2% de ácido esteárico e 4% de ácido linoleico (KOPRIVNJAK et al., 2008). Portanto, os óleos das sementes de mamão e mangaba apresentam estabilidade suficiente para serem usados em processos de fritura e na pulverização de *snacks*, biscoitos, cereais, frutos secos e produtos de panificação, onde o óleo é usado para manter a qualidade do produto e aumentar a palatabilidade (CORBETT, 2003).

O ácido linoleico (C18:2) foi o ácido graxo majoritário nos óleos das sementes de goiaba (79,4%) (Figura 12a), uva (72,8%) e maracujá (66,3%). O ácido linoleico é um ácido graxo essencial e deve, portanto, ser obtido pela dieta. Habib (1986), pesquisando o perfil lipídico dos óleos das sementes de goiaba, encontrou maior quantidade de ácido linoleico, seguido de oleico, mas não foi detectada a presença do ácido linolênico, assim como no presente estudo. Valor semelhante para teor de ácido linoleico em óleo de sementes de uva, 70,8%, foi encontrado por Tuberoso et al. (2007). De acordo com o *Codex Alimentarius Commission* (2009), o teor de ácido linoleico em óleos de sementes de uva é, em média, 68%, valor superior ao encontrado em óleos tradicionalmente consumidos, como milho (50%), soja (54%) e girassol (61%). Já o óleo das sementes de maracujá, investigado por Liu et al. (2009), apresentou também alto teor de ácido linoleico (72,7%). O ácido graxo

linolênico não foi detectado em alguns óleos e, em outros, foi verificado apenas traços (porcentagem inferior a 0,1%). O destaque foi para o óleo das sementes de morango, que apresentou 31,5% do ácido graxo essencial (Figura 12c).

Figura 12 – Cromatogramas da composição de ácidos graxos dos óleos extraídos das sementes de goiaba (a), mangaba (b) e morango (c).



O perfil de ácidos graxos do óleo das sementes de morango foi muito semelhante ao encontrado por Yang et al. (2011), com 4,5% de C16:0, 1,5% de C18:0, 17,85 de C18:1, 41,2% de C18:2, 33,3% de C18:3 e 0,8% de C20:0. O conteúdo de ácido linolênico foi bem superior ao encontrado em óleos tradicionais como soja e canola (*CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION*, 2009). Outros frutos também se destacam por possuírem sementes com óleo de elevada concentração em ácido linolênico, como a amora (19,5%), o mirtilo (25,1%), a framboesa (32,4%) e o kiwi (62,3%) (PARRY et al., 2005; PIOMBO et al., 2006), além da linhaça, que é uma oleaginosa que apresenta 58,3% do ácido graxo essencial (BOZAN; TEMELLI, 2008).

Dentre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico (C16:0) foi predominante em todos os óleos, seguido pelo ácido esteárico (C18:0), com exceção para o óleo das sementes de manga. Este resultado é coerente com o fato de que o ácido palmítico é o ácido graxo saturado mais abundante nos lipídios vegetais. O ácido araquídico (C20:0) foi encontrado em todas as amostras, porém em baixas concentrações. Outros ácidos graxos foram detectados em algumas amostras, porém, em quantidades pequenas, dentre eles o ácido mirístico (C14:0), ácido eicosaenoico (C20:1), ácido behênico (C22:0), ácido tricosanoico (C23:0) e ácido lignocérico (C24:0).

Conforme a Tabela 5, altas quantidades de ácidos graxos insaturados foram encontradas nos óleos das sementes de morango (92,6%), maçã (90,1%) e goiaba (87,9%), enquanto o óleo das sementes de manga foi o que apresentou maior quantidade de ácidos graxos saturados (40,7%). Comparando-se a relação entre o total de ácido graxos saturados e insaturados analisados neste trabalho com os citados pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009), para óleos como amendoim (1/2,8), soja (1/5,8) e girassol (1/8,7) verificou-se que os óleos das sementes de abóbora, cidra, graviola, kinkan, laranja, mamão, manga e mangaba aproximam-se mais do óleos de amendoim. Os óleos das sementes de goiaba, maracujá, melão, tomate e uva assemelham-se ao óleo de soja, enquanto os óleos das sementes de maçã e morango são tão, ou mais insaturados, quanto o óleo de girassol. A relação entre o teor de ácido oleico e ácido linoleico é um indicativo da qualidade do óleo vegetal, pois, quanto maior a quantidade do ácido poli-insaturado em relação ao monoinsaturado, menor é a vida de prateleira deste óleo (NYAM et al., 2009).

Tabela 5 – Quantidade total de ácidos graxos monoinsaturados, poli-insaturados e saturados (%).

Óleos	Insaturados		Saturados	SAT/INS*	OLE/LIN**
	Monoinsaturados	Poli-insaturados			
Abóbora	36,4 ± 0,0 ^e	38,9 ± 0,0 ^l	24,7 ± 0,1 ^f	1/3,04	1/1,07
Cidra	32,4 ± 0,0 ^f	43,5 ± 0,0 ^h	24,4 ± 0,1 ^g	1/3,10	1/1,12
Goiaba	8,4 ± 0,0 ^o	79,5 ± 0,0 ^a	12,1 ± 0,0 ^l	1/7,26	1/9,59
Graviola	44,5 ± 0,0 ^d	30,5 ± 0,1 ^k	24,9 ± 0,0 ^e	1/3,00	1/0,68
Kinkan	21,7 ± 0,0 ^j	51,0 ± 0,0 ^g	27,2 ± 0,0 ^d	1/2,67	1/1,98
Laranja	26,9 ± 0,1 ^h	40,5 ± 0,1 ⁱ	32,6 ± 0,1 ^b	1/2,07	1/1,42
Maçã	31,1 ± 0,0 ^g	59,0 ± 0,0 ^f	9,9 ± 0,0 ^m	1/9,06	1/1,91
Mamão	72,7 ± 0,0 ^a	5,3 ± 0,0 ⁿ	22,0 ± 0,0 ^h	1/3,55	1/0,07
Manga	53,3 ± 0,0 ^c	5,9 ± 0,0 ^m	40,7 ± 0,0 ^a	1/1,45	1/0,11
Mangaba	64,1 ± 0,0 ^b	7,5 ± 0,1 ^l	28,3 ± 0,1 ^c	1/2,52	1/0,12
Maracujá	18,9 ± 0,0 ^l	66,6 ± 0,1 ^d	14,5 ± 0,1 ^j	1/5,89	1/3,54
Melão	26,5 ± 0,0 ⁱ	59,1 ± 0,0 ^f	14,4 ± 0,0 ^j	1/5,92	1/2,24
Morango	16,3 ± 0,0 ^m	76,3 ± 0,0 ^b	7,4 ± 0,0 ⁿ	1/12,48	1/2,75
Tomate	20,4 ± 0,0 ^k	61,1 ± 0,0 ^e	18,5 ± 0,0 ⁱ	1/4,40	1/2,95
Uva	14,5 ± 0,0 ⁿ	73,1 ± 0,0 ^c	12,5 ± 0,0 ^k	1/7,02	1/5,07

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

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

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

Os óleos das sementes de mamão, manga e mangaba apresentaram as menores proporções OLE/LIN. A proporção encontrada no óleo das sementes de graviola é semelhante ao óleo de baru (TAKEMOTO et al., 2001), que é de 1/0,6. Em contrapartida, no óleo das sementes de goiaba a quantidade de ácido linoleico foi 9,59 vezes maior que a de ácido oleico, assim como reportaram Piombo et al. (2006) para o óleo da semente de goiaba, com proporção entre OLE/LIN de 1/10,1.

Com base no perfil de ácidos graxos, foi traçada a composição teórica de triacilgliceróis, como consta na Tabela 6. Observa-se que óleos que possuem perfis de ácidos graxos similares, também apresentam perfis de triacilgliceróis semelhantes. Por exemplo, os óleos das sementes de maçã e melão são ricos em ácido linoleico (58,9 e 59,0%), oleico (30,9 e 24,6%) e palmítico (6,6 e 8,7%). O óleo das sementes de maçã é caracterizado por OLL, LLL, OLO, PLO e PLL (38,5, 24,5, 20,2, 8,6 e 8,2%, respectivamente), enquanto o óleo das sementes de melão apresenta, para a mesma distribuição de triacilgliceróis, os valores 33,1, 24,7, 14,8, 9,8 e 10,9%, respectivamente. Os triacilgliceróis majoritários no óleo das sementes de morango foram os insaturados OLnL (21,3%), LLnL (29,2%) e LLnLn (20,5%), devido à maior porcentagem em ácido linolênico dentre as demais amostras. Normalmente, o alto teor de ácidos graxos insaturados pode ser um problema, pois reduz a estabilidade oxidativa da amostra lipídica, principalmente quando é submetida em alta temperatura. No entanto, ácidos graxos poli-insaturados como linoleico e linolênico são fundamentais na dieta humana porque não podem ser produzidos mediante o metabolismo.

Portanto, os perfis de ácidos graxos dos óleos vegetais obtidos das sementes dos frutos apresentaram-se bem distintos. Os diferentes graus de saturações podem interferir na estabilidade oxidativa dos óleos, exigindo a proteção natural de antioxidantes, tais como os tocoferóis.

4.3 Composição de tocoferóis dos óleos

O Apêndice 2 apresenta as análises de variância nos conteúdos de tocoferóis dos óleos extraídos das sementes dos frutos. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados. Na Tabela 7 são apresentadas as composições de tocoferóis dos óleos extraídos das sementes de

Tabela 6 – Composição teórica (%) dos principais triacilgliceróis dos óleos das sementes dos frutos.

Óleos	POP 50:1	PLP 50:2	POS 52:1	POO 52:2	PLO 52:3	PLL 52:4	SOS 54:1	SOO 54:2	SLO 54:3	OOO 54:3	OLO 54:4	SLL 54:4	OLL 54:5	LLL 54:6	OLnL 54:6	LLnL 54:7	LLnLn 54:8
Abóbora	nd	nd	nd	7,7	16,6	8,9	nd	nd	12,1	nd	22,3	nd	23,9	8,5	nd	nd	nd
Cidra	nd	nd	nd	10,9	24,5	13,7	nd	nd	nd	nd	19,4	nd	21,7	nd	9,8	nd	nd
Goiaba	nd	nd	nd	nd	nd	16,4	nd	nd	nd	nd	nd	8,6	17,9	57,1	nd	nd	nd
Graviola	nd	nd	nd	16,2	22,1	7,6	nd	nd	nd	12,1	25,0	nd	17,0	nd	nd	nd	nd
Kinkan	nd	10,3	nd	nd	21,3	21,1	nd	nd	nd	nd	11,0	nd	21,8	14,5	nd	nd	nd
Laranja	7,9	11,1	nd	7,9	22,4	15,8	nd	nd	nd	nd	11,4	nd	16,0	7,5	nd	nd	nd
Maçã	nd	nd	nd	nd	8,6	8,2	nd	nd	nd	nd	20,2	nd	38,5	24,5	nd	nd	nd
Mamão	6,9	nd	nd	30,4	nd	nd	nd	8,6	nd	44,3	9,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Manga	nd	nd	10,0	9,0	nd	nd	18,9	34,0	7,7	20,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Mangaba	8,1	nd	6,9	27,0	6,2	nd	nd	11,5	nd	29,9	10,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Maracujá	nd	nd	nd	nd	10,2	18,2	nd	nd	nd	nd	8,2	nd	29,0	34,4	nd	nd	nd
Melão	nd	nd	nd	nd	9,8	10,9	nd	nd	nd	nd	14,8	6,7	33,1	24,7	nd	nd	nd
Morango	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15,1	13,8	21,3	29,2	20,6
Tomate	nd	nd	nd	nd	13,2	19,4	nd	nd	nd	nd	9,8	nd	29,1	28,5	nd	nd	nd
Uva	nd	nd	nd	nd	nd	15,6	nd	nd	nd	nd	nd	8,1	28,3	48,0	nd	nd	nd

P: ácido palmítico, S: ácido esteárico, O: ácido oleico, L: ácido linoleico, Ln: ácido linolênico.
nd < 5%.

frutos. As concentrações de tocoferóis totais variaram de nd a 534,53 mg/kg nos óleos analisados das sementes de kinkan e maçã, respectivamente.

O α -tocoferol foi predominante nos óleos das sementes de cidra, graviola, laranja, maçã (Figura 13b), mamão, manga e mangaba, assim como nos óleos de girassol (403-935 mg/kg) e palma (30-280 mg/kg) (CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, 2009). O γ -tocoferol prevaleceu nos óleos das sementes de abóbora (Figura 13), goiaba, melão, morango, tomate (Figura 13c) e uva. De acordo com o Codex Alimentarius Commission (2009), os óleos de milho (268-2.468 mg/kg), soja (89-2.307 mg/kg), gergelim (521-983 mg/kg) e uva (115-205 mg/kg) têm o γ -tocoferol como predominante. No entanto, segundo Tuberoso et al. (2007), o homólogo prevalente no óleo das sementes da uva foi o α -tocoferol (97,6%). Fatores genéticos, diferentes cultivares e condições ambientais de cultivo, entre outros, podem explicar diferenças entre teores de tocoferóis em meio às diferentes fontes vegetais. No óleo das sementes de maracujá, o destaque foi para o isômero δ -tocoferol, com 52,2% dos tocoferóis totais.

O óleo das sementes de manga, mais saturado dentre os óleos estudados, foi o que apresentou menor quantidade de tocoferóis totais (14,37 mg/kg), o que está de acordo com o fato de que, quanto mais saturado o óleo, menor a tendência à oxidação, portanto, menor a necessidade de antioxidantes naturais, como os tocoferóis. No óleo das sementes de kinkan, assim como no da macadâmia (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006) não foram detectados níveis de tocoferóis.

O α -tocoferol é o homólogo mais ativo em humanos, cumprindo o papel biológico de vitamina E. No presente trabalho, os isômeros α - e γ -tocoferol, que atuam como protetor contra processos oxidativos das frações lipídicas, foram as formas prevalentes nas amostras. Do ponto de vista nutricional, baixos níveis de consumo de vitamina E são associados aos riscos de aterosclerose e outras doenças degenerativas. O efeito cardioprotetor exercido pela vitamina E está associado à inibição da oxidação do LDL-colesterol, desempenhando importante papel no processo aterogênico (ELMADFA; WAGNER, 2003).

Tabela 7 – Composição de tocoferóis (mg/kg) dos óleos das sementes dos frutos.

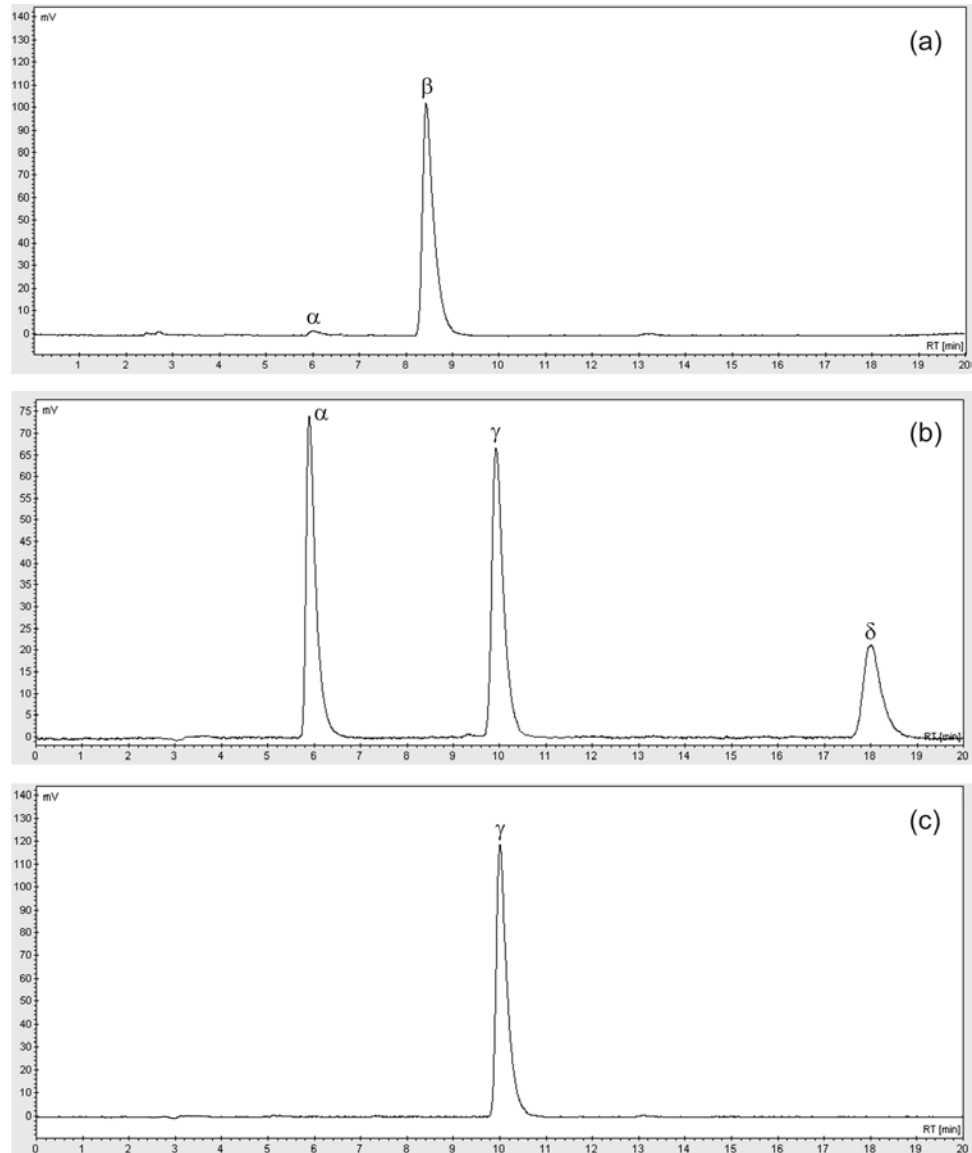
Óleos	α -tocoferol	β -tocoferol	γ -tocoferol	δ -tocoferol	Tocoferóis totais	Vitamina E*
Abóbora	7,93 \pm 0,12 ^k	nd	293,60 \pm 0,53 ^b	tr	301,53 \pm 0,46 ^c	81,33 \pm 0,10 ^d
Cidra	57,53 \pm 0,40 ^c	nd	nd	nd	57,53 \pm 0,40 ^j	57,53 \pm 0,40 ^f
Goiaba	47,03 \pm 0,25 ^d	3,97 \pm 0,06 ^c	95,40 \pm 0,26 ^f	nd	146,40 \pm 0,46 ^g	71,88 \pm 0,30 ^e
Graviola	20,67 \pm 0,06 ^h	nd	8,90 \pm 0,10 ⁱ	nd	29,57 \pm 0,08 ^m	22,89 \pm 0,08 ^l
Kinkan	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Laranja	153,67 \pm 0,06 ^b	nd	nd	nd	153,67 \pm 0,06 ^f	153,67 \pm 0,06 ^b
Maçã	261,07 \pm 0,35 ^a	nd	205,10 \pm 1,4 ^d	68,37 \pm 0,67 ^b	534,53 \pm 1,18 ^a	313,03 \pm 0,71 ^a
Mamão	27,20 \pm 0,51 ^f	3,97 \pm 0,12 ^c	nd	nd	31,17 \pm 0,06 ^l	28,19 \pm 0,08 ^j
Manga	14,37 \pm 0,12 ⁱ	nd	nd	nd	14,37 \pm 0,12 ⁿ	14,37 \pm 0,12 ⁿ
Mangaba	36,77 \pm 0,06 ^e	nd	nd	nd	36,77 \pm 0,06 ^k	36,77 \pm 0,06 ^h
Maracujá	nd	27,37 \pm 0,40 ^b	109,40 \pm 0,26 ^e	149,43 \pm 0,15 ^a	286,20 \pm 0,50 ^d	35,69 \pm 0,16 ⁱ
Melão	21,97 \pm 0,51 ^g	nd	247,20 \pm 0,17 ^c	nd	269,17 \pm 0,65 ^e	28,15 \pm 0,52 ^j
Morango	nd	nd	71,77 \pm 0,15 ^g	14,57 \pm 0,15 ^c	86,33 \pm 0,31 ⁱ	18,09 \pm 0,04 ^m
Tomate	nd	nd	330,80 \pm 0,50 ^a	nd	330,80 \pm 0,50 ^b	82,70 \pm 0,13 ^c
Uva	12,37 \pm 0,06 ^j	47,8 \pm 0,32 ^a	61,9 \pm 0,15 ^h	12,8 \pm 0,17 ^d	134,60 \pm 0,61 ^h	39,85 \pm 0,10 ^g

Médias \pm desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

*Quantidade de vitamina E (mg/kg) = α -tocoferol + (β -tocoferol + γ -tocoferol) \times 0,25 + δ -tocoferol \times 0,01 (KORNSTEINER; WAGNER; ELMADFA, 2006).

nd: não detectado (limite de detecção do α - \leq 3,15 mg/kg, β \leq 1,10 mg/kg, γ \leq 8,65 mg/kg, δ \leq 2,30 mg/kg); tr: traço (delta \leq 6,57 mg/kg).

Figura 13 – Cromatogramas da composição de tocoferóis dos óleos extraídos das sementes de abóbora (a), maçã (b) e tomate (c).



Piombo et al. (2006) encontraram, para os óleos das sementes de kiwi, goiaba e maracujá, 312, 465 e 665 mg/kg de tocoferóis totais, respectivamente. A composição em tocoferóis totais em óleos das sementes de framboesa, groselha negra, groselha vermelha, morango e mirtilo foram alvo de estudo de Yang et al. (2011). Os resultados apontados foram 4.000, 1.100, 900, 200 e 40 mg/kg, respectivamente.

Veronezi e Jorge (2012) investigaram o teor de tocoferóis dos óleos das sementes de quatro variedades de abóbora: nova caravela, menina paulista, menina

brasileira e moranga. Foram encontrados 244,47, 54,87, 386,43 e 158,17 mg/kg de tocoferóis totais, respectivamente. Independente da variedade da abóbora, o isômero γ -tocoferol predominou em todos os óleos.

Portanto, com exceção do óleo das sementes de kinkan, todas as amostras apresentaram-se como fornecedores de tocoferóis. A presença destes compostos nos óleos vegetais é importante para assegurar uma proteção natural contra agentes oxidativos.

4.4 Composição de fitosteróis dos óleos

As análises de variância da composição de fitosteróis dos óleos extraídos das sementes estão apresentadas no Apêndice 3. Como observado, o teste foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados, cujos resultados estão apresentados na Tabela 8. Os valores de esteróis totais variaram de 143,74 mg/100 g para o óleo das sementes de kinkan até 465,47 mg/100 g para goiaba. Além das sementes de goiaba, as de maçã e de mangaba são fornecedoras significativas de fitosteróis (Figura 14).

O óleo das sementes de tomate foi o que apresentou maior quantidade de colesterol (4,63 mg/100 g), valor semelhante ao óleo de palma que, segundo o *Codex Alimentarius Commission* (2009) apresenta, em média, 4,8 mg/100 g. Lazos, Tsaknis e Lalas (1998) encontraram, para o óleo bruto das sementes de tomate, 15% de colesterol em relação ao total de esteróis (455,0 mg/100 g). Estudo sobre fitosteróis em plantas revela a participação da enzima esterol metiltransferase (SMT1) na síntese de colesterol em fontes vegetais (MOREAU; WHITAKER; HICKS, 2002). O campesterol não foi detectado em todas as amostras, representando 19,9% do total de esteróis no óleo das sementes de cidra, assim como no óleo de milho (*CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION*, 2009), que apresenta, em média, 20% deste esterol. O estigmasterol teve destaque no óleo das sementes de maracujá com 28,44% do total de fitosteróis.

De acordo com o *Codex Alimentarius Commission* (2009), o valor médio de β -sitosterol em óleos vegetais é de 60%. Neste trabalho, por volta de 75% da composição dos esteróis totais dos óleos avaliados, é formada por β -sitosterol, confirmando a prevalência deste esterol na fração insaponificável de óleos vegetais.

Tabela 8 – Composição de fitosteróis (mg/100 g) dos óleos das sementes dos frutos.

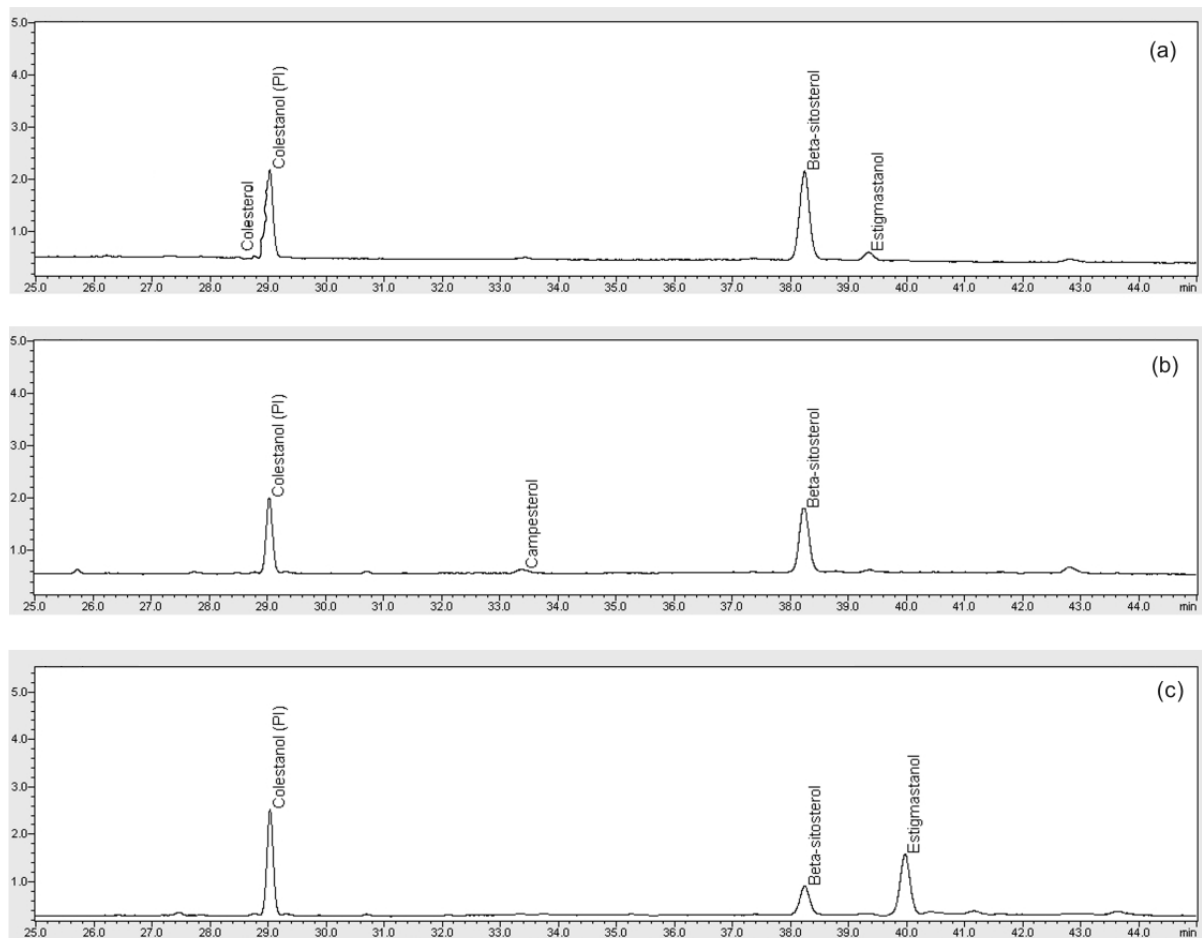
Óleos	Colesterol	Campesterol	Estigmasterol	β -sitosterol	Estigmastanol	Esteróis totais
Abóbora	1,30 \pm 0,01 ^b	nd	9,85 \pm 0,01 ^g	81,38 \pm 0,02 ^o	61,64 \pm 0,02 ^d	154,18 \pm 0,05 ^m
Cidra	0,91 \pm 0,01 ^e	33,16 \pm 0,02 ^a	nd	132,53 \pm 0,02 ^l	nd	166,61 \pm 0,02 ^k
Goiaba	1,22 \pm 0,02 ^c	nd	nd	437,64 \pm 0,03 ^a	26,62 \pm 0,02 ^f	465,47 \pm 0,03 ^a
Graviola	0,84 \pm 0,01 ^f	18,02 \pm 0,02 ^d	47,22 \pm 0,03 ^c	85,51 \pm 0,01 ⁿ	nd	151,59 \pm 0,01 ⁿ
Kinkan	nd	15,24 \pm 0,02 ^f	10,89 \pm 0,02 ^f	117,62 \pm 0,02 ^m	nd	143,74 \pm 0,02 ^o
Laranja	1,01 \pm 0,01 ^d	10,30 \pm 0,01 ^h	nd	146,90 \pm 0,02 ⁱ	nd	158,21 \pm 0,02 ^l
Maçã	nd	11,01 \pm 0,02 ^g	nd	426,41 \pm 0,02 ^b	nd	437,43 \pm 0,02 ^c
Mamão	0,71 \pm 0,02 ^g	24,31 \pm 0,02 ^c	22,09 \pm 0,01 ^e	306,91 \pm 0,02 ^d	nd	354,03 \pm 0,02 ^d
Manga	nd	nd	50,44 \pm 0,01 ^b	144,73 \pm 0,01 ^j	nd	195,17 \pm 0,02 ^j
Mangaba	nd	nd	nd	347,11 \pm 0,01 ^c	109,46 \pm 0,01 ^c	456,57 \pm 0,02 ^b
Maracujá	nd	27,72 \pm 0,02 ^b	78,12 \pm 0,02 ^a	138,60 \pm 0,02 ^k	30,23 \pm 0,01 ^e	274,67 \pm 0,03 ⁱ
Melão	nd	nd	nd	210,23 \pm 0,01 ^g	117,07 \pm 0,02 ^b	327,29 \pm 0,01 ^e
Morango	0,85 \pm 0,01 ^f	7,61 \pm 0,01 ⁱ	nd	298,75 \pm 0,05 ^e	12,67 \pm 0,02 ^g	319,88 \pm 0,07 ^f
Tomate	4,63 \pm 0,02 ^a	nd	nd	169,79 \pm 0,01 ^h	141,49 \pm 0,01 ^a	315,91 \pm 0,02 ^g
Uva	nd	16,54 \pm 0,01 ^e	33,09 \pm 0,01 ^d	250,89 \pm 0,01 ^f	nd	300,52 \pm 0,02 ^h

Médias \pm desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

nd: não detectado (limites de detecção: 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).

Os valores de β -sitosterol variaram de 81,38 mg/100 g para o óleo das sementes de abóbora a 437,64 mg/100 g para o da goiaba. O estigmastanol foi detectado em algumas amostras, sendo mais significativo no óleo das sementes de tomate e melão.

Figura 14 – Cromatogramas da composição de fitosteróis dos óleos extraídos das sementes de goiaba (a), maçã (b) e mangaba (c).



Segundo estudos, óleos vegetais de fontes alternativas apresentam quantidades significantes de fitosteróis. Luzia e Jorge (2013) caracterizaram o óleo de araticum e obtiveram teores de fitosteróis totais de 68,36 mg/100 g. Em óleos extraídos de sementes de frutos, Nyam et al. (2009) encontraram 477,25 mg/100 g de fitosteróis totais para melão amargo e 864,69 mg/100 g para abóbora. Os óleos das sementes de pistache de diferentes origens geográficas foram avaliados por Arena et al. (2007). O teor médio de fitosteróis totais encontrado foi de 100 mg/100 g. Costa et al. (2010) analisaram os óleos obtidos de castanhas brasileiras como

jenipapo, mucajá e castanha do Brasil, encontrando, respectivamente, 233, 211 e 98 mg/100 g.

Portanto, ao comparar os teores de fitosteróis totais dos óleos obtidos neste trabalho, com aqueles pesquisados na literatura, conclui-se que as amostras de sementes avaliadas são fontes alternativas de fitosteróis.

4.5 Composição de compostos fenólicos dos óleos

As análises de variância para a composição de compostos fenólicos dos óleos extraídos das sementes apresentaram diferença significativa ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados (Apêndice 4). Na Tabela 9 são apresentadas as composições de compostos fenólicos determinados pelos métodos cromatográfico e espectrofotométrico dos óleos extraídos das sementes dos frutos.

Os principais compostos fenólicos encontrados nos óleos das sementes do presente trabalho, conforme Tabela 9, foram ácido *p*-cumárico, ácido salicílico e quercetina cujos valores variaram de traços (quantidade menor que 5 mg/kg) a 95,69 mg/kg para o ácido *p*-cumárico, 132,88 mg/kg para o ácido salicílico e 47,18 mg/kg para a quercetina. O ácido *p*-cumárico é um derivado do ácido hidroxicinâmico enquanto o ácido salicílico, derivado do grupo hidroxibenzoico. O ácido *p*-cumárico é um antioxidante mais ativo do que os derivados do ácido benzóico. Isso se deve à dupla ligação presente na molécula dos derivados do ácido cinâmico, que participa da estabilidade do radical por ressonância de deslocamento do elétron desemparelhado (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006). A quercetina, juntamente com a rutina e o ácido clorogênico é um dos compostos bioativos responsáveis pelo metabolismo lipídico, reduzindo significativamente a concentração total de colesterol sanguíneo (YANG; LIU, 2012).

Além dos compostos fenólicos apresentados na Tabela 9, também foram identificados traços (menos de 5 mg/kg) do ácido gentísico nos óleos das sementes de goiaba e morango.

Em sementes oleaginosas, poucos compostos fenólicos ocorrem em concentrações relativamente altas. Os ácidos fenólicos são os compostos encontrados com maior frequência, incluindo os ácidos cafeico, gálico, vanílico, ferúlico, *p*-cumárico, protocateico, *p*-hidroxibenzoico, sinápico, gentísico e *p*-hidroxifenilacético (SHAHIDI; NACZK, 1995; ZAMBIAZI; ZAMBIAZI, 2000).

Tabela 9 – Teor de compostos fenólicos (mg/kg) e compostos fenólicos totais (mg EAG/kg) dos óleos das sementes dos frutos.

Óleos	Ácido galico	Catequina	Ácido cafeico	Epicatequina	Ácido p-cumárico	Ácido salicílico	Quercetina	Compostos fenólicos totais
Abóbora	nd	nd	tr	nd	tr	12,07 ± 1,90 ^e	nd	268,55 ± 1,48 ^d
Cidra	nd	nd	tr	tr	35,04 ± 0,64 ^c	49,46 ± 0,28 ^{cd}	47,18 ± 0,35 ^a	297,04 ± 1,92 ^c
Goiaba	nd	nd	tr	nd	48,40 ± 0,40 ^b	36,30 ± 1,12 ^d	13,87 ± 0,39 ^c	271,53 ± 1,51 ^d
Graviola	nd	nd	tr	86,16 ± 1,02 ^a	7,95 ± 0,12 ^d	tr	tr	139,77 ± 0,62 ^k
Kinkan	nd	nd	tr	nd	7,13 ± 0,76 ^d	30,70 ± 1,51 ^d	6,53 ± 0,16 ^e	259,51 ± 1,71 ^e
Laranja	nd	nd	tr	tr	tr	5,60 ± 0,24 ^{ef}	tr	211,71 ± 0,90 ^g
Maçã	nd	nd	tr	tr	7,69 ± 0,51 ^d	nd	5,99 ± 0,02 ^e	150,89 ± 0,82 ^j
Mamão	nd	nd	tr	tr	tr	nd	tr	269,33 ± 2,14 ^d
Manga	118,96 ± 1,03 ^a	nd	tr	28,46 ± 0,04 ^b	tr	78,14 ± 0,92 ^b	11,03 ± 0,29 ^d	344,51 ± 2,06 ^b
Mangaba	nd	nd	tr	nd	tr	nd	tr	169,93 ± 2,60 ^h
Maracujá	nd	nd	6,85 ± 0,04 ^c	tr	7,33 ± 0,40 ^d	51,57 ± 0,44 ^c	tr	262,31 ± 0,55 ^e
Melão	nd	nd	tr	nd	tr	nd	nd	130,67 ± 0,72 ^l
Morango	nd	tr	111,67 ± 0,99 ^a	nd	95,69 ± 1,15 ^a	132,88 ± 1,64 ^a	26,41 ± 0,16 ^b	544,67 ± 2,26 ^a
Tomate	nd	nd	tr	nd	tr	nd	nd	252,27 ± 0,78 ^f
Uva	nd	53,55 ± 1,18 ^a	7,89 ± 0,07 ^b	nd	tr	nd	tr	165,51 ± 1,85 ⁱ

nd: não detectado.

tr: < 5 mg/kg (ác. gálico, ác. gentísico, ác. cafeico, epicatequina, ác. p-cumárico, ác. salicílico, quercetina) e 10 mg/kg (catequina).

Apenas pequenas quantidades de compostos fenólicos estão presentes em óleos vegetais comerciais, uma vez que grande parte destes compostos é removida durante as etapas de refino, com exceção do azeite de oliva virgem que contém quantidades significantes de fenólicos, sendo fonte de, pelo menos, 30 compostos diferentes (TUCK; HAYBALL, 2002).

Por este motivo, o azeite de oliva é um dos produtos mais investigados quanto à composição de seus compostos fenólicos. Muitas pesquisas avaliam a influência das variedades de oliva, do estágio de maturação do fruto, do local de cultivo e da forma de colheita sobre a quantidade de compostos fenólicos do azeite (BAKAR, MAKAHLEH; SAAD, 2012; BALLUS et al., 2014; FRANCO et al., 2014; SEGURA-CARRETERO et al., 2010). Dentre os compostos fenólicos mais recorrentes no azeite de oliva encontram-se a oleuropeína, luteolina, apigenina, tirosol, hidroxitirosol, ácido clorogênico e vanílico.

A uva e seus derivados como vinho, suco e inclusive o óleo das sementes, também são alvo de estudos a respeito dos compostos fenólicos (BAKAR, MAKAHLEH; SAAD, 2012; TUBEROSO et al., 2007). Dentre os fenólicos mais comuns encontram-se os flavonoides. Neste trabalho, o óleo das sementes de uva foi o único a apresentar o flavonoide catequina (53,55 mg/kg), enquanto o óleo das sementes de morango apresentou traços deste composto (quantidade menor que 5 mg/kg).

Além do azeite de oliva e dos derivados da uva, o óleo de linhaça também é um dos produtos mais investigados quanto à composição de compostos fenólicos. No estudo de Herchi et al. (2011) os principais compostos encontrados foram o ácido vanílico, ácido ferúlico e as lignanas vanilina, pinosinol e matairesinol.

De acordo com pesquisa conduzida por Dias, Luzia e Jorge (2013), na qual foram comparados os óleos extraídos da semente e polpa de jatobá, o teor de compostos fenólicos totais foi significativamente superior no óleo da polpa (8,60 mg EAG/g) quando comparado ao óleo das sementes (3,43 mg EAG/g), também expressos como equivalente de ácido gálico. Alu'datt et al. (2013) quantificaram o teor de compostos fenólicos totais extraídos com metanol em óleos de soja, linhaça e oliva, encontrando 1,30, 1,90 e 3,95 mg/g, respectivamente. Os autores utilizaram água, metanol e acetona como solventes para extração de compostos fenólicos e concluíram que o metanol, além de ser o mais utilizado pelos pesquisadores, também foi o mais eficiente.

A composição de compostos fenólicos foi determinada por CLAE em óleos brutos de sementes de soja, girassol, canola, milho, uva, cânhamo, linhaça, arroz e abóbora. Foram quantificados os ácidos *p*-hidroxibenzoico, vanílico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico e sinápico. O óleo de canola caracterizou-se pelo maior conteúdo de ácidos fenólicos (256,6 µg/100 g), especialmente o ácido sinápico. Os demais óleos apresentaram concentrações de ácido fenólicos inferiores, variando de 0,40, no óleo de arroz, a 22,1 µg/100 g no óleo de sementes de abóbora (SINGER; NOGALA-KALUCKA; LAMPART-SZCZAPA, 2008).

Tuberoso et al. (2007) determinaram o perfil de compostos fenólicos por CLAE em óleos brutos de sementes de canola, amendoim, girassol, linhaça, milho, soja, uva, abóbora e oliva. Os resultados evidenciaram o azeite de oliva com maior conteúdo de compostos fenólicos, de forma que, a maioria dos compostos detectados no azeite de oliva não foi detectada nos demais óleos. Flavonoides, como luteonina e asparagina, não foram detectados nos óleos das sementes. O óleo de milho apresentou vanilina, ácido trans-cinâmico e ácido ferúlico (2,8, 0,9 e 0,5 mg/kg, respectivamente). O óleo de canola apresentou 6,8 mg/kg de ácido siríngico.

Os compostos fenólicos, em geral, existem naturalmente numa grande variedade de alimentos de origem vegetal como frutos, legumes, sementes, flores e folhas e fazem parte integral da dieta humana (BRAVO, 1998; ROSS; KASUM, 2002). Contudo, frutos normalmente são mais ricos em fenólicos que hortaliças, com conteúdo total de até 1-2 g/100 g de fruto fresco (YANG et al., 2001). A quantidade de compostos fenólicos em cada alimento é muito variável, mesmo entre cultivares de mesma espécie.

4.6 Carotenoides totais e matéria insaponificável dos óleos

As análises de variância para os teores de carotenoides totais e matéria insaponificável dos óleos extraídos das sementes dos frutos estão representadas no Apêndice 5. A quantidade de carotenoides totais variou de 0 para o óleo das sementes de manga até 49,40 µg β-caroteno/g, no óleo das sementes de mamão, conforme Tabela 10. Tuberoso et al. (2007) quantificaram β-caroteno nos óleos de sementes de linhaça, uva, milho, amendoim, canola, soja, girassol, e azeite de oliva. Quantidades acima de 1,0 µg/g foram encontradas apenas no azeite de oliva (6,9 µg/g), e nos óleos das sementes de abóbora (5,7 µg/g) e de canola (1,7 µg/g).

Os óleos pesquisados (com exceção do óleo das sementes de mamão) neste trabalho apresentaram valores inferiores ao apresentado pelo óleo de palma, cujo teor de carotenóides totais é de 38,5 µg/g (Szydłowska-Czerniak et al., 2011). Óleos com alta concentração de carotenoides, como o de palma, apresentam qualidade nutricional porque são fontes de vitamina A e apresentam, também, qualidade tecnológica porque estes pigmentos possuem atividade antioxidante, prevenindo o óleo contra a oxidação lipídica.

Tabela 10 – Valores de carotenoides totais e matéria insaponificável dos óleos das sementes dos frutos.

Óleos	Carotenoides totais (µg β-caroteno/g)	Matéria insaponificável (%)
Abóbora	7,51 ± 0,67 ^{fg}	1,3 ± 0,1 ^d
Cidra	6,85 ± 0,49 ^g	1,4 ± 0,0 ^d
Goiaba	6,56 ± 0,40 ^g	1,2 ± 0,1 ^d
Graviola	4,39 ± 0,28 ^h	0,2 ± 0,0 ^g
Kinkan	21,64 ± 0,21 ^b	0,3 ± 0,1 ^g
Laranja	7,85 ± 0,21 ^{efg}	0,6 ± 0,1 ^{ef}
Maçã	8,79 ± 0,69 ^{ef}	3,6 ± 0,2 ^a
Mamão	49,90 ± 1,17 ^a	1,2 ± 0,1 ^d
Manga	0	2,0 ± 0,1 ^c
Mangaba	15,91 ± 0,70 ^c	0,4 ± 0,1 ^{fg}
Maracujá	6,70 ± 0,46 ^g	1,4 ± 0,1 ^d
Melão	6,29 ± 0,47 ^g	1,2 ± 0,1 ^d
Morango	12,21 ± 0,84 ^d	2,3 ± 0,2 ^b
Tomate	9,47 ± 0,72 ^e	1,9 ± 0,1 ^c
Uva	11,94 ± 0,58 ^d	0,9 ± 0,11 ^e

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

A matéria insaponificável corresponde aos compostos presentes nos óleos que, após saponificação com álcalis, são insolúveis em solução aquosa. Estes compostos consistem de impurezas, como óleo mineral ou de substâncias naturalmente presentes no óleo como fitosteróis, tocoferóis e carotenoides. Os valores de matéria insaponificável, conforme Tabela 10, variaram entre 3,6 e 0,2% para os óleos das

sementes de maçã e graviola, respectivamente. De acordo com o *Codex Alimentarius Commission* (2009), óleos de sementes de milho e soja apresentam quantidades de matérias insaponificáveis menores ou iguais a 2,8 e 1,5%, respectivamente.

4.7 Estabilidade oxidativa dos óleos

A estabilidade térmica de óleos vegetais é um fator determinante na sua qualidade e depende da estrutura química, sendo mais estáveis os óleos que apresentam uma composição maior de ácidos graxos saturados. Estudos sobre a estabilidade oxidativa de óleos vegetais são de grande interesse devido a sua importância na avaliação de possíveis aplicações em alimentos e produtos comerciais. Porém, a estabilidade oxidativa não depende apenas da composição e da qualidade de óleos e gorduras. Reflete, também, as condições do processamento e do armazenamento até o momento em que se realiza a determinação do período de indução (GUTIERREZ ROSALES, 1989).

Os resultados da estabilidade oxidativa dos óleos analisados neste trabalho estão representados na Figura 15. As estabilidades variaram de 4,88 a 81,08 h para o óleo das sementes de cidra e morango, respectivamente. De acordo com Silva e Jorge (2011), o óleo de soja possui estabilidade oxidativa de 14,75 h, nas mesmas condições de análise. De acordo com os resultados, a maioria dos óleos apresentou períodos de indução superiores ao do óleo de soja. Este fato justifica-se pela variação na composição de ácidos graxos dos óleos e também pela perda de compostos antioxidantes durante o processo de refinação do óleo de soja, como tocoferóis, fitosteróis e compostos fenólicos, os quais são preservados nos óleos brutos.

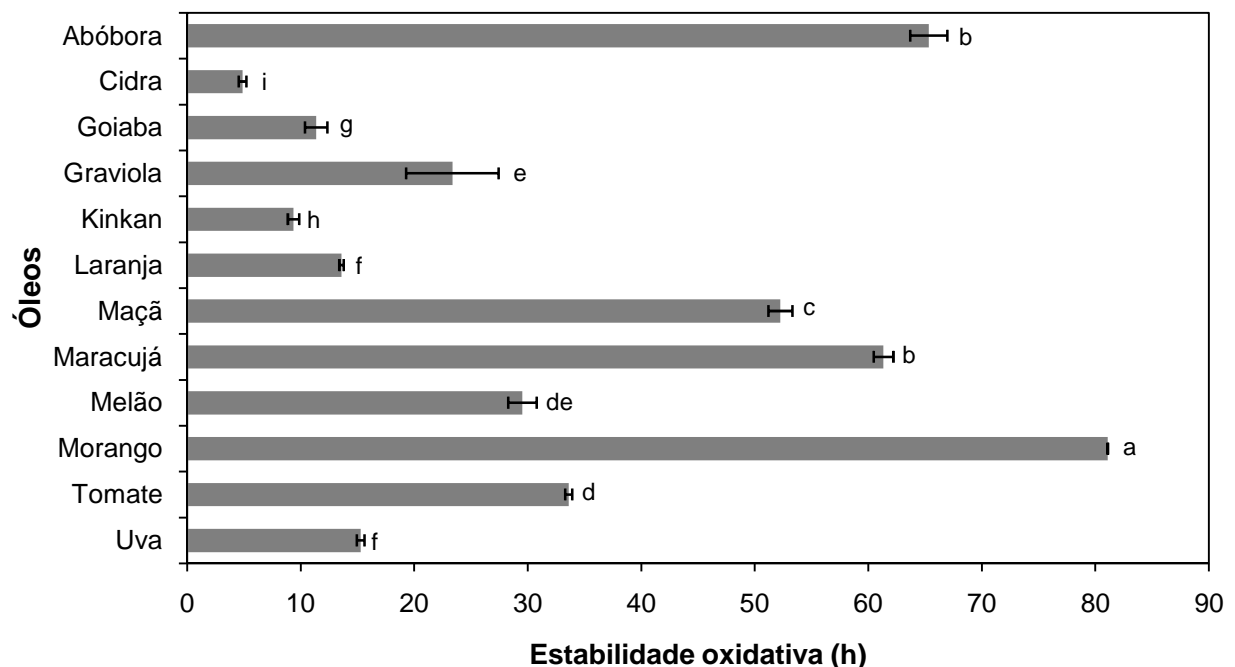
Os períodos de indução apresentados pelos óleos das sementes de morango e goiaba são, aparentemente, contraditórios, já que estas duas amostras apresentaram quantidade de ácidos graxos poli-insaturados semelhantes, 76,3 e 79,5%, respectivamente. Porém, comparando a quantidade de compostos bioativos, o óleo das sementes de morango apresentaram maior quantidade de compostos fenólicos, carotenoides e matéria insaponificável.

Os óleos das sementes de mamão, manga e mangaba não apresentaram valores de estabilidade oxidativa. Mesmo depois de quatro dias submetidos ao

estresse oxidativo, as curvas de condutividade elétrica de tais amostras não apresentaram crescimento exponencial. Estas três amostras apresentaram maior teor de ácidos graxos monoinsaturados (72,7, 53,3 e 64,1%, respectivamente) quando comparadas aos demais óleos estudados. De acordo com Souza et al. (2007), estudando óleos extraídos de amêndoas de pistache, 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.

Uma possível explicação para a não detecção do período de indução dos óleos das sementes de mamão, manga e mangaba é o elevado conteúdo de ácido oleico destes óleos, 72,2, 63,9 e 52,7 h, respectivamente. O processo de extração pelo método Bligh & Dyer também pode interferir no resultado, já que a mistura dos solventes água, clorofórmio e metanol é capaz de arrastar não só as frações lipídicas da matriz, mas também outros compostos que podem interferir na determinação do período de indução.

Figura 15 – Estabilidade oxidativa (h) dos óleos.



Médias \pm desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Kobori e Jorge (2005) extraíram óleos de resíduos de tomate, laranja, maracujá e goiaba e encontraram valores para estabilidade oxidativa de 14,41, 3,25, 16,50 e 20,33 h, respectivamente. Embora as condições de análises tenham sido

semelhantes às do presente trabalho, os valores obtidos não são similares já que os óleos analisados foram obtidos de resíduos constituídos de fibras, cascas e resquícios de polpas, além de sementes. Além disso, os óleos foram obtidos em extrator Soxhlet utilizando como solvente o éter de petróleo, gerando, possivelmente, óleos com composições químicas diversas dos extraídos a frio e apenas das sementes dos frutos.

Foi realizada a correlação entre a estabilidade oxidativa e a composição de ácidos graxos nos óleos analisados. Foi obtida correlação entre a estabilidade oxidativa e a quantidade de ácido graxo monoinsaturado ($r = 0,74$) e quantidade de ácido graxo poli-insaturado ($r = -0,70$). Tais correlações demonstram a influência da composição dos ácidos graxos sobre a estabilidade oxidativa. Os ácidos graxos insaturados têm diferentes suscetibilidades à oxidação, já sendo conhecido que as taxas oxidativas são mais baixas para substratos monoinsaturados, como o ácido oleico, do que para ácidos graxos poli-insaturados, principalmente linoleico e linolênico (KAMAL-ELDIN, 2006).

4.8 Capacidade antioxidante dos óleos

O Apêndice 5 apresenta as análises de variância para as capacidades antioxidantes dos óleos extraídos das sementes dos frutos. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos estudados. A Tabela 11 apresenta as médias das capacidades antioxidantes para os métodos DPPH[•], ABTS^{•+} e FRAP.

A capacidade antioxidante dos óleos perante o método do radical livre DPPH[•] foi expressa pela concentração eficiente (CE_{50}), ou seja, a quantidade de antioxidante necessária para reduzir a concentração inicial do radical livre em 50%, de forma que, quanto menor o valor do CE_{50} , mais efetivo é o agente antioxidante.

A concentração eficiente dos óleos variou entre 11,57 e 155,87 mg/mL para os óleos das sementes de manga e mangaba, respectivamente. Os óleos das sementes de manga, graviola, mamão, maçã, tomate e laranja apresentaram melhores resultados para o sequestro do radical livre DPPH[•]. A maioria dos métodos analíticos de determinação da capacidade antioxidante foi desenvolvida para compostos hidrofílicos, como extratos de frutos, fazendo com que as metodologias aplicadas em óleos vegetais sejam adaptadas aos meios lipídicos. Originalmente, o ensaio de DPPH[•] utiliza metanol como solvente dos componentes envolvidos na

reação. No entanto, o metanol não dissolve óleos e, a utilização de solventes apropriados se faz necessária. Espín, Soler-Rivas e Wichers (2000) testaram o efeito dos solventes n-hexano, clorofórmio, acetona, éter de petróleo e acetato de etila. Os melhores resultados foram obtidos com o acetato de etila. Outros solventes como tolueno e iso-octano também são citados na literatura.

Tabela 11 – Capacidade antioxidante dos óleos das sementes dos frutos.

Óleos	CE ₅₀ (mg/mL)	ABTS ^{•+} (μmol Trolox / 100 g)	FRAP (μmol FeSO ₄ / 100 g)
Abóbora	59,44 ± 0,26 ^f	48,16 ± 1,31 ^j	118,15 ± 6,65 ^{gh}
Cidra	93,25 ± 1,13 ^d	62,20 ± 6,14 ^{hi}	143,95 ± 5,61 ^{ef}
Goiaba	50,79 ± 1,10 ^g	57,29 ± 3,46 ^{ij}	207,92 ± 1,44 ^c
Graviola	22,42 ± 0,24 ^j	79,08 ± 4,28 ^g	236,36 ± 4,00 ^b
Kinkan	115,59 ± 0,63 ^c	70,45 ± 0,75 ^{gh}	128,99 ± 5,85 ^{fg}
Laranja	40,58 ± 0,13 ^h	94,10 ± 3,85 ^f	120,89 ± 5,36 ^{gh}
Maçã	39,79 ± 0,37 ^{hi}	103,57 ± 2,48 ^e	122,89 ± 0,43 ^g
Mamão	34,83 ± 0,23 ⁱ	113,23 ± 1,79 ^{cd}	214,12 ± 1,72 ^c
Manga	11,57 ± 0,57 ^k	169,02 ± 1,19 ^a	226,17 ± 2,34 ^{bc}
Mangaba	155,87 ± 2,59 ^a	121,45 ± 2,69 ^c	184,76 ± 4,34 ^d
Maracujá	67,87 ± 4,02 ^e	116,63 ± 1,16 ^{cd}	155,19 ± 4,64 ^e
Melão	124,16 ± 3,34 ^b	109,54 ± 4,99 ^{ed}	127,74 ± 7,48 ^{fg}
Morango	65,21 ± 1,67 ^e	138,20 ± 2,34 ^b	312,70 ± 2,76 ^a
Tomate	40,98 ± 0,32 ^h	136,32 ± 1,82 ^b	103,16 ± 3,29 ^h
Uva	47,01 ± 0,78 ^g	132,76 ± 3,13 ^b	133,31 ± 2,96 ^{fg}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

CE₅₀: quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50%.

Para o sistema da capacidade antioxidante por meio do radical ABTS^{•+}, os óleos apresentaram valores de 48,16 a 169,02 μmol Trolox/100 g óleo, com destaque para as amostras de manga, morango, tomate e uva. Pellegrini et al. (2003), em estudo realizado com óleos de soja, azeite de oliva extra virgem, milho, girassol e amendoim encontraram 220, 179, 129, 117 e 61 μmol Trolox/100 g óleo. A comparação entre estes valores com os encontrados no presente trabalho deve ser feita com ressalvas, já que Pellegrini e colaboradores utilizaram n-hexano para

diluição dos óleos comerciais e o solvente empregado na metodologia pode alterar a solubilidade dos compostos antioxidantes, como tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides. O óleo de argan, também diluído em n-hexano, foi submetido ao teste do ABTS^{•+} e o valor encontrado para a capacidade antioxidante foi 224 μmol Trolox/100 g óleo (MARFIL et al., 2010).

O sistema FRAP é comumente realizado para estudar a capacidade antioxidante das frações mais polares dos óleos vegetais, rica em compostos fenólicos, já que é um método incompatível com solventes orgânicos. O ensaio FRAP é um mecanismo não competitivo, já que não precisa, necessariamente, de um radical livre, como espécies reativas de oxigênio. Compostos carbonílicos e metais participam como agentes oxidantes neste tipo de ensaio. Por isso, são considerados menos representativos das condições reais em um alimento, quando comparado aos ensaios DPPH[•] e ABTS^{•+} (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005). Os valores das capacidades antioxidantes das amostras variaram de 103,16 a 312,70 μmol sulfato ferroso/100 g óleo. Os óleos que apresentaram maiores valores para capacidade antioxidante foram os das sementes de morango, graviola, manga, mamão e goiaba, os quais foram superiores aos encontrados por Hoed et al. (2011). Os autores encontraram, para óleos de sementes de amora, mirtilo, kiwi e morango 30, 26, 29 e 24 μmol Sulfato ferroso/100 g óleo, respectivamente.

Os resultados das capacidades antioxidantes e dos fatores cinéticos obtidos pelo ensaio do β -caroteno/ácido linoleico estão representados na Tabela 12. Os óleos das sementes de tomate e mangaba apresentaram maior inibição oxidativa, com 81,5 e 74,6% do β -caroteno ainda remanescentes após os 120 min de reação, respectivamente.

O ensaio do β -caroteno/ácido linoleico é conduzido em uma matriz de emulsão óleo-água. Portanto, diferenças na solubilidade dos compostos antioxidantes interferem em suas atividades. Neste contexto, antioxidantes hidrofóbicos, como tocoferóis, tendem a ser mais eficientes que os hidrofílicos, como os compostos fenólicos. A localização dos antioxidantes em interfaces causa um fenômeno conhecido como “paradoxo polar”, no qual os antioxidantes polares são mais efetivos em meios apolares e vice-versa, conforme trabalho de Miraliakbari e Shahidi (2008). Os autores compararam as inibições oxidativas das frações dos óleos de castanhas extraídos com hexano e clorofórmio-metanol, confirmando o melhor

desempenho da fração polar: 79,2, 62,5, 48,5 e 45,2% para óleos da pecan, castanha do Brasil, pistache e avelã, respectivamente.

Tabela 12 – Inibição oxidativa (I) e fatores cinéticos (F) dos óleos pelo método β -caroteno/ácido linoleico dos óleos das sementes dos frutos.

Óleos	I (%)	Fatores cinéticos	
		F1	F2
Abóbora	57,5 ± 2,91 ^{bcd}	0,37 ± 0,11 ^{cd}	0,42 ± 0,08 ^{abcd}
Cidra	48,1 ± 1,61 ^{ef}	0,48 ± 0,05 ^{bc}	0,56 ± 0,12 ^{ab}
Goiaba	38,2 ± 1,59 ^{gh}	0,59 ± 0,02 ^{ab}	0,64 ± 0,03 ^a
Graviola	32,1 ± 2,85 ^h	0,71 ± 0,04 ^a	0,71 ± 0,02 ^a
Kinkan	13,4 ± 0,71 ⁱ	0,58 ± 0,04 ^{ab}	0,59 ± 0,44 ^{ab}
Laranja	58,5 ± 6,11 ^{bcd}	0,22 ± 0,03 ^{defg}	0,39 ± 0,09 ^{abcd}
Maçã	56,0 ± 4,66 ^{bcd}	0,26 ± 0,02 ^{def}	0,49 ± 0,10 ^{abc}
Mamão	58,3 ± 2,34 ^{bcd}	0,32 ± 0,05 ^{de}	0,37 ± 0,07 ^{abcd}
Manga	53,2 ± 2,13 ^{cdef}	0,30 ± 0,01 ^{de}	0,13 ± 0,07 ^{cd}
Mangaba	74,6 ± 1,24 ^a	0,06 ± 0,00 ^g	0,08 ± 0,11 ^d
Maracujá	51,6 ± 4,38 ^{def}	0,17 ± 0,13 ^{efg}	0,21 ± 0,06 ^{bcd}
Melão	62,9 ± 1,43 ^b	0,21 ± 0,01 ^{defg}	0,02 ± 0,04 ^d
Morango	60,8 ± 4,02 ^{bc}	0,35 ± 0,05 ^{cd}	0,37 ± 0,05 ^{abcd}
Tomate	81,5 ± 1,29 ^a	0,13 ± 0,05 ^{fg}	0,08 ± 0,09 ^{cd}
Uva	44,9 ± 2,70 ^{fg}	0,28 ± 0,06 ^{def}	0,40 ± 0,05 ^{abcd}

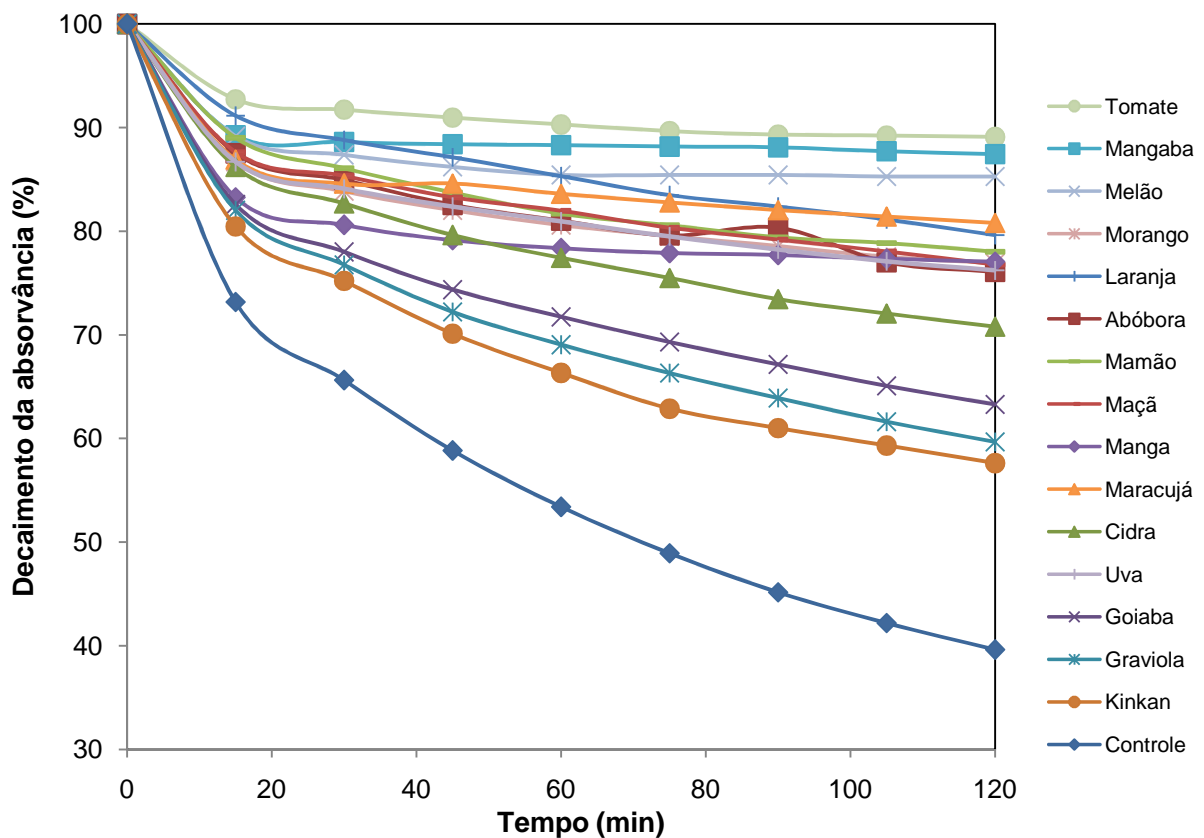
Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesma letra nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Informações adicionais sobre a eficiência antioxidante das amostras foram obtidas por meio dos valores de F1 e F2 (Tabela 12), calculados a partir das curvas cinéticas de oxidação (Figura 16).

A eficiência em inibir a reação em cadeia, perante a interação com os radicais peróxidos, foi mensurada na primeira parte da curva (entre 15 e 45 min após o início da reação). A possibilidade de o antioxidante participar de outras reações durante o processo oxidativo foi medida durante a segunda parte da curva (entre 75 e 90 min após o início da reação). A eficiência do antioxidante é tanto maior quanto mais distantes os valores de F1 e F2 se encontrarem do valor 1,0 (YANISHLIEVA; MARINOVA, 1995). De maneira geral, de acordo com os resultados, a atuação dos

antioxidantes presentes nas amostras de óleos foi mais eficiente na redução da formação de peróxidos (F1), agindo como antioxidantes primários. Somente os óleos das sementes de manga, melão e tomate apresentaram valores de F2 menores que F1, indicando a eficiência dos antioxidantes presentes nestas amostras em agirem por mecanismos secundários, interferindo nas reações de formação de produtos secundários da reação de oxidação. As correlações entre a porcentagem de inibição oxidativa (I) e os valores de F1 e F2 foram de -0,82 e -0,75, respectivamente, sendo significativa para o primeiro caso. A correlação negativa confirma a relação inversa entre os valores de I e F.

Figura 16 – Curvas cinéticas da capacidade antioxidante dos óleos.



Os resultados apontam que os óleos extraídos das sementes apresentam capacidade de inibição oxidativa, mostrando-se eficientes tanto nos períodos iniciais (F1) quanto nos mais adiantados do processo oxidativo (F2).

Os resultados das capacidades antioxidantes pelos métodos DPPH*, ABTS*+, FRAP e β -caroteno/ácido linoleico não apresentaram correlações entre si. Ao contrário, reproduziram resultados diferentes e, até mesmo, contraditórios, tornando-

os incomparáveis. Por isso, os estudos são conduzidos combinando-se mais de um método para obtenção de informações mais completas quanto à capacidade antioxidante dos óleos. Além do que, não existe um único ensaio capaz de determinar, de forma completa e conclusiva, a capacidade antioxidante dos alimentos (GORINSTEIN et al., 2003; GÜLÇİN; ELMASTAS; ABOUL-ENEIN, 2012; MARFIL et al., 2011; MIRALIAKBARI; SHAHIDI, 2008; NAKBI et al., 2010; YU; ZHOU; PARRY, 2005).

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos foi possível concluir que as sementes dos frutos apresentam-se como fontes importantes de lipídios de boa qualidade.

Com exceção das sementes de manga, morango e uva, as sementes apresentam-se como fontes significativas de lipídios. Desta forma, a extração de óleo pode ser uma alternativa viável para o aproveitamento comercial de resíduos de frutos.

O óleo das sementes de morango apresenta elevado conteúdo do ácido graxo linolênico (C18:3), essencial à saúde humana. Os óleos das sementes de maçã e goiaba apresentam porcentagens significativas de ácidos graxos insaturados, principalmente o linoleico (C18:2), também classificado como essencial.

As sementes de maçã apresentam-se como fontes de óleo rico em tocoferóis, principalmente o γ -tocoferol. O óleo das sementes de kinkan é o único a não apresentar quantidades detectáveis de tocoferóis. Os tocoferóis podem ser direcionados à indústria farmacêutica como suplementos vitamínicos e também à indústria alimentícia como aditivos antioxidantes.

O óleo das sementes de goiaba destaca-se pela quantidade de fitosteróis. O lançamento de produtos com adição de fitosteróis, principalmente pela indústria de laticínios, faz com que novas fontes deste composto bioativo sejam exploradas.

A maioria das amostras de óleo apresentou compostos fenólicos em sua composição, com destaque para os óleos das sementes de morango, manga e cidra, enquanto o óleo das sementes de mamão apresentou elevado teor de carotenoides.

No teste de estabilidade oxidativa, o óleo das sementes de morango mostra maior resistência ao estresse oxidativo. Os óleos das sementes de maracujá e maçã também apresentam bom desempenho neste teste. Óleos com maior estabilidade oxidativa podem ser incorporados em alimentos com a finalidade de aumentar a vida de prateleira de produtos.

Todas as amostras estudadas apresentam capacidades antioxidantes em testes realizados *in vitro*. Os resultados variam de acordo com o método empregado de forma que, em cada ensaio, os óleos se comportam de formas diferentes.

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível reunir informações sobre a qualidade dos óleos de sementes não convencionais, principalmente quanto a seus componentes bioativos, valiosos pela sua aplicação no desenvolvimento de

novos alimentos com capacidade funcional, que são muito valorizados hoje em dia. Além da indústria alimentícia, a indústria de cosméticos também pode se beneficiar dos compostos bioativos obtidos destes óleos para a elaboração de cremes faciais, protetores solares, condicionadores, óleos para banho, maquiagem, entre outros. A indústria química pode aplicar estes óleos na fabricação de tintas, lubrificantes, vernizes, e produção de biodiesel. Com os resultados obtidos por meio deste trabalho espera-se, também, chamar a atenção das indústrias processadoras de frutos, para que façam melhor direcionamento de seus resíduos, evitando, assim, um problema ambiental crescente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEYWARDENA, M. Y.; HEAD, R. J. Long chain n-3 polyunsaturated fatty acids and blood vessel function. **Cardiovascular Research**, London, v. 52, n. 3, p. 361-371, 2001.
- ABUD, A. K. S.; NARAIN, N. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 12, n. 4, p. 257-265, 2009.
- AJEWOLE, K.; ADEYEYE, A. Characterization of Nigerian citrus seed oils. **Food Chemistry**, London, v. 47, n. 1, p. 77-78, 1993.
- ALVES, C. Q. et al. Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.
- ALU'DATT, M. H. et al. Distribution, antioxidant and characterization of phenolic compounds in soybeans, flaxseed and olives. **Food Chemistry**, London, v. 139, n. 1, p. 93-99, 2013.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society**: including additions and revisions. 6th ed. Champaign: AOCS Press, 2009.
- ANAGNOSTOPOULOU, M. A. et al. Radical scavenging activity of various extracts and fractions of sweet orange peel (*Citrus sinensis*). **Food Chemistry**, London, v. 94, n. 1, p. 19-25, 2006.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.
- ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oil by HRGC. **Chromatographia**, New York, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.
- APPLEQUIST, W. L. et al. Comparative fatty acid content of seeds of four *Cucurbita* species grown in a common (shares) garden. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 6-7, p. 606-611, 2006.
- ARENA, E. et al. Distribution of fatty acids phytosterols as a criterion to discriminate geographic origin of pistachio seeds. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 1, p. 404-408, 2007.
- 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.
- 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.

AZZI, A.; STOCKER, A. Vitamin E: non-antioxidant roles. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 231-255, 2000.

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.

BAIL, S. et al. Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols and antioxidant capacity. **Food Chemistry**, London, v. 108, n. 3, p. 1122-1132, 2008.

BAKAR, N. B. A.; MAKAHLEH, A.; SAAD, B. In-vial liquid-liquid microextraction-capillary electrophoresis method for the determination of phenolic acids in vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 742, p. 59-66, 2012.

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

BALLUS, C. A. et al. A quantitative study on the phenolic compound, tocopherol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oil produced in the southeast region of Brazil. **Food Research International**, Barking, v. 62, p. 74-83, 2014.

BARROS, L. et al. Total phenols, ascorbic acid, β -carotene and lycopene in Portuguese wild edible mushrooms and their antioxidant activities. **Food Chemistry**, London, v. 103, n. 2, p. 413-419, 2007.

BASU, H. N. et al. Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, Chicago, v. 78, n. 7, p. 655-676, 2001.

BIANCHINI-PONTUSCHKA, R.; PENTEADO, M. V. C. Vitamina E. In: **Vitaminas: aspectos nutricionais, bioquímicos, clínicos e analíticos**. Barueri: Manole, 2003, p. 123-164.

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

BLOIS, M. S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. **Nature**, London, n. 118, p. 1199-1200, 1958.

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.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, London, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRAVO L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, New York, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

- CARRERO, J.J. et al. Efectos cardiovasculares de los ácidos grasos omega-3 y alternativas para incrementar su ingesta. **Nutrition Hospitalaria**, Madrid, v. 20, n. 1, p. 63-69, 2005.
- CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.
- CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil extraction. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 5, n. 4, p. 169-186, 2006.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.
- CONTO, L. C. et al. Characterization of crude watermelon seed oil by two different extractions methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 11, p. 1709-1714, 2011.
- CORBETT, P. It's time of an oil change! Opportunities for high-oleic vegetable oils. **Inform**, Boulder, v. 14, p. 480-481, 2003.
- 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. 808-815, 2010.
- DARSHAN, S. K.; RUDOLPH, I. L. Effect of fatty acids of ω -6 and ω -3 type on human status and role of eicosanoids. **Nutrition**, New York, v. 16, n. 2, p. 143-145, 2000.
- DEMIRBAS, A. Oil, micronutrient and heavy metal contents of tomatoes. **Food Chemistry**, London, v. 118, n. 3, p. 504-507, 2010.
- DI MASCIO, P.; MURPHY, M. E.; SIES, H. Antioxidants defenses systems: the role of carotenoids, tocopherols and thiols. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 53, n. 1, p. 194S-200S, 1991.
- 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**, Amsterdam, v. 49, 610-618, 2013.
- DUBOIS, V. et al. Fatty acid profiles of 80 vegetable oils with regard their nutritional potential. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 7, p. 710-732, 2007.
- 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.

EARNEST, C. P. et al. Examination of encapsulated phytosterol ester supplementation on lipid indices associated with cardiovascular disease. **Nutrition**, New York, v. 23, n. 9, p. 625-633, 2007.

ELMADFA, I.; WAGNER, K. H. Non-nutritive bioactive food constituents of plants: tocopherols (vitamin E). **International Journal for Vitamin and Nutrition Research**, Berne, v. 73, n. 2, p. 89-94, 2003.

ENDRIKS, H. F. J. Spreads enriched with three different levels of vegetable oil sterols and degree of cholesterol lowering in normocholesterolemic and mildly hypercholesterolemic subjects. **European Journal of Clinical Nutrition**, London, v. 53, n. 4, p. 319-327, 1999.

ESPÍN, J. C.; SOLER-RIVAS, C.; WICHERS, H. Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-Diphenyl-1-1-picrylhydrazyl radical. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 3, p. 648-656, 2000.

EVANS, H. M.; BISHOP, K. S. On the existence of a hitherto unrecognized dietary factor for reproduction. **Science**, Washington, v. 56, n. 1458, p. 650-651, 1922.

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.

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

FERNANDEZ, M. L.; VEGA-LOPEZ, S. Efficacy and safety of sitosterol in the management of blood cholesterol levels. **Cardiovascular Drug Reviews**, London, v. 23, n. 1, p. 57-70, 2005.

FLORES, M. I. A. et al. Analysis of phenolic compounds in olive oil by solid-phase extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 134, n. 1, p. 2465-2472, 2012.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Statistical Databases. Disponível em: <www.fao.org>. Acesso em: 30 set. 2012.

FRANCO, M. N. et al. Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil. **Food Chemistry**, London, v. 163, p. 289-298, 2014.

FRANKEL, E. N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. **Food Chemistry**, London, v. 57, n. 1, p. 51-55, 1996.

GIADA, M. L. R.; MANCINI FILHO, J. Importância dos compostos fenólicos da dieta na promoção da saúde humana. **UEPG Ciências Biológicas e da Saúde**, Ponta Grossa, v. 12, n. 4, p. 7-15, 2006.

GORINSTEIN, S. et al. Comparison of the contents of the main biochemical compounds and the antioxidant activity of some Spanish olive oils as determined by

four different radical scavenging tests. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 14, n. 3, p. 154-159, 2003.

GOURINE, N. et al. Antioxidant activities and chemical composition of essential oil of *Pistacia atlantica* from Alegria. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 203-208, 2010.

GUINAZI, M. et al. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

GÜLÇİN, I.; ELMASTAS, M.; ABOUL-ENEIN, H. Y. Antioxidant activity of clove oil – a powerful antioxidant source. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, v. 5, n. 4, p. 489-499, 2012.

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

HABIB, M. A. Studies on the lipid and protein composition of guava seeds (*Psidium guajava*). **Food Chemistry**, London, v. 22, n. 1, p. 7-16, 1986.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilität von ölen und fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, Stuttgart, v. 70, n. 2, p. 57-65, 1974.

HALLIWELL, B. Antioxidants in human health and disease. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 16, p. 33-50, 1996.

HAN, J. H.; YANG, Y. X.; FENG, M. Y. Contents of phytosterols in vegetables and fruits commonly consumed in China. **Biomedical and Environmental Science**, Duluth, v. 21, n. 6, p. 449-453, 2008.

HSSANIEN, 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.

HAVSTEEN, B. Flavonoids: a class of natural products of high pharmacological potency. **Biochemical Pharmacology**, New York, v. 32, n. 7, p. 1141-1148, 1983.

HELBIG, D. et al. Berry seed press residues and their valuable ingredients with special regard to black currant seed press residues. **Food Chemistry**, London, v. 111, n. 4, p. 1043-1049, 2008.

HERCHI, W. et al. Changes in the content of phenolic compounds in flaxseed oil during development. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 8, p. 1135-1142, 2011.

HERTOG, M. G. L.; HOLLMAN, P. C. H.; PUTTE VAN, B. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea, infusions, wines, and fruit juices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 41, n. 8, p. 1242-1246, 1996.

- HOED, V. V. et al. Influence of filtering of cold pressed berry seed oils on the antioxidant profile and quality characteristics. **Food Chemistry**, London, v. 127, n. 4, p. 1848-1855, 2011.
- HORST, M. A.; LAJOLO, F. M. Biodisponibilidade de compostos bioativos de alimentos. In: Cozzolino, S. M. F. **Biodisponibilidade de Nutrientes**. 2 ed. São Paulo: Manole, p. 879-914, 2007.
- HUANG, S. W. et al. Antioxidant activity of α -tocopherol and trolox in different lipid substrates: bulk oils vs. oil-in-water emulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 44, n. 2, p. 444-452, 1996.
- 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.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS. Disponível em: <<http://www.ibraf.org.br>>. Acesso em: 12 out. 2011.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção agrícola mundial: culturas temporárias e permanentes. **Produção Agrícola Municipal**, Rio de Janeiro, v. 37, p. 1-91, 2010.
- IXTAINA, N. Y. et al. Characterization of chia seed oils obtained by processing and solvent extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 24, n. 2, p. 166-174, 2010.
- JADHAV, S. J. et al. Lipid oxidation in biological and foods system. In: MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S.; SALUNKHE, D. K. (Eds.). **Food antioxidants: technological, toxicological, and health perspectives**. Marcel Dekker: New York, 1996, p. 5-62.
- JAYAPRAKASHA, G. K.; GIRENNAVAR, B.; PATIL, B. S. Radical scavenging activity of red grapefruits and sour orange fruit extracts in different *in vitro* model systems. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n.10, p. 4484-4494, 2008.
- 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.
- 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.
- KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L. A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, Champaign, v. 31, n. 7, p. 671-701, 1996.
- KARAKAYA, S.; SIMSEK, S. Changes in total polar compounds, peroxide value, total phenols and antioxidant activity of various oils used in deep fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 9, p. 1361-1366, 2011.

- KIM, K. H. et al. Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effects of hydrolysis conditions. **Food Chemistry**, London, v. 95, n. 3, p. 466-473, 2006.
- KLIMCZAK, C. et al. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 20, n. 3-4, p. 313-322, 2007.
- 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.
- KOPRIVNJAK, O. et al. The antioxidant capacity and oxidative stability of virgin olive oil enriched with phospholipids. **Food Chemistry**, London, v. 111, n. 1, p. 121-126, 2008.
- KORNSTEINER, M.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, London, v. 98, n. 2, p. 381-387, 2006.
- LAGARDA, M. J.; GARCÍA-LLATAS, G.; FARRÉ, R. Analysis of phytosterols in foods. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 41, n. 5, p. 1486-1496, 2006.
- LAZOS, E. S.; TSAKNIS, J.; LALAS, S. Characteristics and composition of tomato seed oil. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 49, n. 5-6, p. 440-445, 1998.
- LI, T. S. C.; BEVERIDGE, H. J.; DROVER, J. C. G. Phytosterol content of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) seed oil: extraction and identification. **Food Chemistry**, London, v. 101, n. 4, p. 1633-1639, 2007.
- LIU, S. et al. Optimization of process parameters for supercritical carbon dioxide extraction of *Passiflora* seed oil by response surface methodology. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 48, n. 1, p. 9-14, 2009.
- LIU, X. et al. Antioxidant activity of methanolic extract of emblica (*Phyllanthus emblica* L.) fruit from six regions in China. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, n. 3, p. 219-228, 2008.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, London, v. 42, p. 231-235, 2013.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Soursop (*Annona muricata* L.) and sugar apple (*Annona squamosa* L.): antioxidant activity, fatty acids profile and determination of tocopherols. **Nutrition and Food Science**, Braford, v. 42, n. 6, p. 434-441, 2012.
- LUTTERODT, H. et al. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-presses grape seed oils and flours. **Food Chemistry**, London, v. 128, n. 2, p. 391-399, 2011.

MAIER, T. et al. Residues of grape (*Vitis vinifera* L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants. **Food Chemistry**, London, v. 112, n. 3, p. 551-559, 2009.

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

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

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 American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 45, n. 9, p. 594-598, 1968.

MARFIL, R. et al. Determination of polyphenols, tocopherols, and antioxidant capacity in virgin argan oil (*Argania spinosa*, Skeels). **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 113, n. 7, p. 886-839, 2011.

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.

MASUCHI, M. H. et al. Quantificação de TBHQ (Terc-Butil-Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol e comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

MATTHÄUS, 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.

MILLER, H. E. A simplified method for the evaluation of antioxidants. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 48, n. 2, p. 91, 1971.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. **Journal of Cleaner Production**, Easton, n. 1, v. 65, p. 28-41, 2014.

MIRALIAKBARI, H.; SHAHIDI, F. Antioxidant activity of minor components of tree nut oils. **Food Chemistry**, London, v. 111, n. 2, p. 421-427, 2008.

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.

MOHRARRAM, Y.; MOUSTAFA, A. M. Utilization of mango seed kernel (*Mangifera indica*) as a source of oil. **Food Chemistry**, London, v. 8, n. 4, p. 269-276, 1982.

MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MOREAU, R. A.; WHITAKER, B. D.; HICKS, K. B. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 41, n. 6, p. 457-500, 2002.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Phenolic in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 41, n. 5, p. 1523-1542, 2006.

NAGLE, M. et al. Fruit processing residues as an alternative fuel for drying in Northern Thailand. **Fuel**, London, v. 90, n. 2, p. 818-823, 2011.

NAKBI, 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.

NESTEL, P. M. et al. Cholesterol-lowering effects of plant sterols and non-esterified stanols in margarine, butter and low-fat foods. **European Journal of Clinical Nutrition**, London, v. 55, n. 12, p. 1084-1090, 2001.

NINFALI, P. et al. Validation of the oxygen radical absorbance capacity (ORAC) parameter as a new index of quality and stability of virgin olive oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 10, p. 977-982, 2002.

NTANIOS, F. Plant sterol-ester-enriched spreads as an example of a new functional food. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 103, n. 2, p. 102-106, 2001.

NYAM, K. L. et al. Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. **LWT – Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 8, p. 1396-1403, 2009.

NZIKOU, J. M. et al. Extraction and characteristics of seed kernel oil from mango (*Mangifera indica*). **Research Journal of Environmental and Earth Sciences**, London, v. 2, n. 1, p. 31-35, 2010.

OLIVEIRA, A. C. et al. Total phenolic content and free radical scavenging activities of methanolic extract powder of tropical fruit residues. **Food Chemistry**, London, v. 115, n. 2, p. 469-475, 2009.

OOMAH, B. D. et al. Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil. **Food Chemistry**, London, v. 69, n. 2, p. 187-193, 2000.

PARDAUIL, J. J. R. et al. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 10, p. 5873-5877, 2011.

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.

PASSOS, C. P. et al. Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon composition and antioxidant capacity. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 160, n. 2, p. 634-640, 2010.

PAWLOSKY, R. J. et al. Effects of beef and fish based diets on the kinetics of n-3 fatty acid metabolism in human subjects. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 77, n. 3, p. 565-572, 2003.

PELLEGRINI, N. et al. Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. **The Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 133, n. 9, p. 2812-2819, 2003.

PELLEGRINI, N. et al. Direct analysis of total antioxidant activity of olive oil and studies on the influence of heating. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 5, p. 2532-2538, 2001.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J. et al. Update methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils, and beverages: extraction, measurement and expression of results. **Food Research International**, Barking, v. 41, n. 3, p. 274-285, 2008.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, Barking, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006.

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.

PESCHEL, W. et al. High antioxidant potential of pressing residues from evening primrose in comparison to other oilseed cakes and plant antioxidants. **Industrial Crops and Products**, London, v. 25, n.1, p. 44-54, 2007.

PIOMBO, G. et al. Characterization of the seed oils from kiwi (*Actinidia chinensis*), passion fruit (*Passiflora edulis*) and guava (*Psidium guajava*). **Oléagineux, Crops, Gras, Lipides**, Montrouge, v. 13, n. 3, p. 195-199, 2006.

POTER, W. L. Paradoxical behavior of antioxidants in food and biological systems. **Toxicology and Industrial Health**, London, v. 9, n. 1-2, p. 93-122, 1993.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

- PUANGSRI, T.; ABDULKARIM, S. M.; GHAZALI, H. M. Properties of *Carica papaya* L. (papaya) seed oil following extractions using solvent and aqueous enzymatic methods. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 12, n.1, p. 62-76, 2005.
- RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology e Medicine**, New York, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- REDA, S. Y. et al. Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 672-676, 2005.
- ROCKENBACH, I. I. et al. Composição de ácidos graxos de óleo de semente de uva (*Vitis vinifera* L. e *Vitis labrusca* L.). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, III SSA, n. 4, p. 23-26, 2010.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2001.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes Brasileiras de Carotenoides**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008.
- ROSS, J. A. Y.; KASUM, C. M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 22, p. 19-34, 2002.
- SÁNCHEZ, C. S. et al. Different radical scavenging testes in virgin oil and their relation to total phenol content. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 593, n. 1, p. 103-107, 2007.
- SEGURA-CARRETERO, A. et al. Analytical determination of polyphenols on olive oil. In: PREEDY, V.; WATSON, R. (Eds). **Olives and Olive in Health and Disease Prevention**. Academic Press, 2010, p. 509-523.
- SESTANIN, M. A.; RODRIGUEZ AMAYA, D. B. Carotenoid levels in papaya and peach determined by high performance liquid chromatography. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 13-19, 2007.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Lancaster: Technomic, 1995.
- SHIBAMOTO, T.; BJELDANES, L. F. **Introdução à Toxicologia dos Alimentos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.
- SIGER, A.; NOGALA-KALUKA, M.; LAMPART-SZCZAPA, E. The content antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 15, n. 2, p. 137-149, 2008.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI JR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Antioxidant properties of *Lentinus edodes* and *Agaricus blazei* extracts. **Journal of Food Quality**, Wastport, v. 34, n. 6, p. 386-394, 2011.

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

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A. et al. Effect of refining process on antioxidant capacity, total content of phenolics and carotenoids in palm oils. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 3, p. 1187-1192, 2011.

TAKEMOTO, E. et al. Composição química da semente e do óleo de baru (*Diperyx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TIMOFIECSYK, F. R.; PAWLOWSKY, U. Minimização de resíduos na agroindústria de alimentos: revisão. **Boletim do Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 18, n. 2, p. 221-236, 2000.

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.

TUCK, K. L.; HAYBALL, P. J. Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 13, n. 11, p. 636-644, 2002.

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

VALAVANIDIS, A. et al. Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of the olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 4, p. 2358-2365, 2004.

VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, London, v. 85, n. 4, p. 623-632, 2004.

VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Bioactive compounds in lipid fractions of pumpkin (*Curcubita sp*) seeds for use in food. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 77, n. 6, p. 653-657, 2012.

VIEIRA, P. A. F. et al. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) var. ubá. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 20, n. 4, p. 617-623, 2009.

WAHEED, A. et al. Fatty acid composition of neutral lipid: classes of citrus seed oil. **Journal of Saudi Chemical Society**, Saudi Arabia, v. 2009, n. 13, p. 269-272, 2009.

- WEBER, N.; WEITKAMP, P.; MUKHERJEE, K. D. Cholesterol-lowering food additives: lipase-catalysed preparation of phytosterol and phytostanol esters. **Food Research International**, Barking, v. 35, n. 2-3, p. 177-181, 2002.
- WU, H. et al. Essential oil extracted from peach (*Prunus persica*) kernel and its physicochemical and antioxidant properties. **LWT – Food Science and Technology**, London, v. 44, n. 10, p. 2032-2039, 2011.
- YANG, C. S. et al. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. **Annual Review of Nutrition**, Palo Alto, v. 21, n. 1, p. 381-406, 2001.
- YANG, B. et al. Composition and antioxidative activities of supercritical CO₂-extracted oils from seeds soft parts of northern berries. **Food Research International**, Barking, v. 44, n. 7, p. 2009-2017, 2011.
- YANG, B.; LIU, P. Composition and health effects of phenolic compounds in hawthorn (*Crataegus* spp.) of different origins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Barking, n. 1, v. 92, p. 1578-1590, 2012.
- YANISHLIEVA, 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**, London, v. 54, n. 4, p. 377-382, 1995.
- YETIM, H.; SAGDIC, O.; OZTURK, I. Fatty acid composition of cold press oils of seven edible plant seeds grown in Turkey. **Chemistry of Natural Compounds**, New York, v. 44, n. 5, p. 634-636, 2008.
- 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.
- ZAMBIAZI, R. C.; ZAMBIAZI, M. Vegetable oil oxidation: effect of endogenous components. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 34, n. 1, p. 22-32, 2000.
- ZHANG, Z. et al. Antioxidant phenolic compounds from walnut kernels (*Juglans regia* L.). **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 1, p. 160-165, 2009.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Análises de variância para o perfil de ácidos graxos.

Causas de Variação	GL	Quadrados médios									
		C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	Mono ^a	Poli ^b	Sat ^c
Tratamentos	14	122,5905**	0,2980**	132,9194**	1036,2490**	1688,2680**	202,2575**	648,3214**	258,9445**	1049,3891**	1896,4252**
Resíduo	30	0,0015	0,0002	0,0028	0,0009	0,0009	0,0010	0,0002	0,0019	0,0008	0,0013
DP		0,05	0,01	0,08	0,03	0,03	0,03	0,01	0,06	0,02	0,04
CV (%)		0,29	0,86	0,23	0,09	0,07	0,83	0,94	0,29	0,06	0,09

a, b, c: ácidos graxos monoinsaturados, poli-insaturados e saturados.

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

Apêndice 2 – Análises de variância para os teores de α -, β -, γ -, δ -tocoferóis, tocoferóis totais e vitamina E.

Causas de Variação	G. L.	Quadrados médios					
		α -	β -	γ -	δ -	Totais	Vit. E
Tratamentos	14	15349,0912**	552,6335**	41515,4423**	5008,5510**	71064,6814**	18390,2943**
Resíduo	30	0,0433	0,0105	0,1811	0,0346	0,2190	0,0411
DP		1,30	0,32	5,43	1,04	6,57	1,23
CV (%)		0,32	0,14	0,76	0,10	0,22	0,51

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

Apêndice 3 – Análises de variância para os teores de colesterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol, estigmastanol e esteróis totais.

Causas de variação	G. L.	Quadrados médios					
		Colesterol	Campesterol	Estigmasterol	β -sitosterol	Estigmastanol	Esteróis Totais
Tratamentos	14	4,0905**	382,1690**	1779,2490**	42112,3412**	7430,5191**	39877,5511**
Resíduo	30	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001	0,0019
DP		0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02
CV (%)		0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00

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

Apêndice 4 – Análises de variância para a composição de compostos fenólicos.

Causas de Variação	G. L.	Quadrados médios								Compostos fenólicos totais
		Ácido galico	Ácido gentísico	Catequina	Ácido cafeico	Epicatequina	Ácido <i>p</i> -cumárico	Ácido salicílico	Quercetina	
Tratamentos	14	1,9825**	0,0251**	0,7963**	8,5371**	5,9921**	32,5467**	76,9981**	4,8744**	284,9811**
Resíduo	30	0,0081	0,0021	0,0009	0,0067	0,0031	0,0098	0,0046	0,008	0,079
DP		0,01	0,00	0,03	0,04	0,01	0,06	0,08	0,05	0,32
CV (%)		1,20	1,19	0,98	0,77	0,32	2,11	2,45	1,17	3,98

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

Apêndice 5 – Análises de variância para os sistemas DPPH^{*}, ABTS^{**}, FRAP, β -caroteno/ácido linoleico e fatores F1 e F2.

Causas de variação	GL	Quadrados médios							
		Matéria Insaponificável	Carotenoides Totais	DPPH [*]	ABTS ^{**}	FRAP	β -caroteno/ácido linoleico	F1	F2
Tratamento	30	1,8234**	4,9843**	4943,1831**	3586,4741**	10511,2911**	824,3855**	14,5679**	12,3245**
Resíduo	14	0,9873	1,2321	2,7319	9,8751	37,07166	7,9860	0,0032	0,0186
DP		1,88	2,33	1,95	2,96	4,93	2,39	0,05	0,06
CV (%)		1,99	2,44	3,02	2,86	2,19	4,53	0,03	0,05

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