



Carolina Médici Veronezi

**Avaliação da qualidade de óleos compostos obtidos de fontes
alternativas**

**São José do Rio Preto, SP
2015**

Carolina Médici Veronezi

**Avaliação da qualidade de óleos compostos obtidos de fontes
alternativas**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge

São José do Rio Preto, SP
2015

Veronezi, Carolina Médiçi.

Avaliação da qualidade de óleos compostos obtidos de fontes alternativas / Carolina Médiçi Veronezi. - São José do Rio Preto, 2015.

186 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 - Sementes. 4. Óleos vegetais. 5. Compostos bioativos. 6. Antioxidantes. I. Jorge, Neuza. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664

Carolina Médici Veronezi

**Avaliação da qualidade de óleos compostos obtidos de fontes
alternativas**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Ciência e Tecnologia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge
UNESP – São José do Rio Preto-SP
Orientador

Prof^a. Dr^a. Roseli AparecidaFerrari
ITAL – Campinas-SP

Prof^a. Dr^a. Ana Carolina da Silva
UFTM – Uberaba-MG

Prof^a. Dr^a. Débora Maria Moreno Luzia
UEMG – Frutal-MG

Prof^a. Dr^a. Agdamar Affini Suffredini
UNIRP – São José do Rio Preto-SP

São José do Rio Preto
19 de Novembro de 2015

À minha amada filha, Maiara, por ser a razão da minha vida e por compreender a privação de muitos momentos de lazer para a concretização desta obra, esmerada ao longo de muitos anos...

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força que me faz seguir firme nesta árdua, porém muito promissora caminhada, repleta de momentos inesquecíveis. Pela sabedoria destinada a mim, por me ensinar, que Ele sempre sabe o momento certo de interceder em nossas vidas;

Aos meus pais, Wagner Lanfredi Veronezi e Ângela Maria Médici Veronezi, pela força, confiança, dedicação e ajuda que me deram em todos os momentos;

À minha filha, Maiara Veronezi, pela paciência e compreensão nos meus longos períodos de ausência;

À minha orientadora, Prof^{fa}. D^{ra}. Neuza Jorge, pelo incentivo, estímulo ao desenvolvimento do raciocínio científico para realização de um bom trabalho e pelos ensinamentos que levo para minha vida pessoal e profissional;

À pesquisadora Ana Maria Rauen do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, pela colaboração em uma das etapas mais importante deste trabalho;

Às Prof.^{as} D.^{ras} Roseli, Ana Carolina, Débora e Agdamar pela disposição em participar da banca e empenho na correção da tese;

À Capes, pela bolsa de doutorado, e à FUNDUNESP (Proc. 91220/13-DFP), pelo auxílio financeiro;

Às empresas DeMarchi, Triângulo Alimentos e a Brasilpack, pelo fornecimento de matérias-primas e materiais para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas da pós-graduação e às companheiras de laboratório, Tainara Costa-Singh, Irene Freitas, Aline Gomes Moura, Danusa Cassiano Pereira, Liara Dias, Mara Lina Rodrigues;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não importa onde você parou...
Em que momento da vida você cansou...
O que importa é que sempre é possível e necessário
RECOMEÇAR
Recomeçar é dar uma nova chance a si mesmo...
É renovar as esperanças na vida
E o mais importante...
Acreditar em você de novo.
Sofreu muito neste período?
Foi aprendido...
Chorou muito?
Foi limpeza da alma...
Ficou com raiva das pessoas?
Foi porque fechaste a porta até para os anjos...
Acreditou naquilo que estava perdido?
Era o início da tua melhora...
Onde você quer chegar?
Ir alto?
Sonhe alto...
Queira o melhor do melhor...
Se pensamos pequeno
Coisas pequenas teremos...
Mas, se desejamos fortemente o melhor...
E, principalmente...
Lutarmos pelo melhor...
O melhor vai acontecer em nossa vida.
Porque sou do tamanho daquilo que vejo,
E não do tamanho da minha altura.”

(Carlos Drummond de Andrade)

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	12
INTRODUÇÃO	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	18
Capítulo 1. Óleos compostos de fontes alternativas: uma breve revisão	
Resumo	20
Abstract	21
1. Introdução	22
2. Fontes oleaginosas	23
2.1. Óleo de soja	23
2.2. Óleo de sementes de mamão	24
2.3. Óleo de sementes de melão	26
3. Atributos de qualidade	27
3.1. Ácidos graxos livres	28
3.2. Índice de peróxidos	28
3.3. Índice de <i>p</i> -anisidina	29
3.4. Valor total de oxidação (<i>Totox</i>)	29
3.5. Ácidos dienólicos conjugados	30
3.6. Compostos polares	30
3.7. Índice de refração	31
3.8. Índice de iodo	31
3.9. Índice de saponificação	31
3.10. Estabilidade oxidativa	32
3.11. Matéria insaponificável	33
4. Substâncias bioativas	33
4.1. Carotenoides	34
4.2. Ácidos graxos essenciais	39
4.3. Fitosteróis	44

4.4. Tococromanóis	48
4.5. Compostos fenólicos	53
5. Oxidação lipídica	57
5.1. Autoxidação	59
5.2. Oxidação térmica	60
5.3. Fotoxidação	61
6. Óleos compostos	62
7. Considerações finais	65
8. Referências bibliográficas	66

Capítulo 2. Caracterização de óleos compostos provenientes de sementes de mamão e melão

Resumo	79
Abstract	80
1. Introdução	81
2. Objetivos	82
3. Material e métodos	82
3.1. <i>Material</i>	82
3.1.1. Sementes	82
3.1.2. Óleos	82
3.2. <i>Métodos</i>	83
3.2.1. Composição química das sementes	83
3.2.2. Propriedades físico-químicas dos óleos	84
3.2.3. Atividade antioxidante	86
3.3. <i>Análise estatística</i>	88
4. Resultados e discussões	88
4.1. <i>Composição química das sementes</i>	88
4.2. <i>Propriedades físico-químicas dos óleos</i>	91
4.3. <i>Atividade antioxidante dos óleos</i>	99
5. Conclusão	102
6. Referências bibliográficas	103
Apêndices	107

Capítulo 3. Termoxidação de óleos compostos obtidos de sementes de mamão e melão

Resumo	113
Abstract	114
1. Introdução	115
2. Objetivos	116
3. Material e métodos	116
3.1. <i>Material</i>	116
3.1.1. Sementes	116
3.1.2. Óleos	117
3.1.3. Termoxidação	117
3.2. <i>Métodos</i>	118
3.2.1. Propriedades físico-químicas	118
3.2.2. Atividade antioxidante	120
3.3. <i>Análise estatística</i>	122
4. Resultados e discussões	122
4.1. <i>Propriedades físico-químicas</i>	122
4.2. <i>Atividade antioxidante</i>	139
5. Conclusão	141
6. Referências bibliográficas	142
Apêndices	147

Capítulo 4. Estocagem à temperatura ambiente de óleos compostos obtidos de sementes de mamão e melão

Resumo	153
Abstract	154
1. Introdução	155
2. Objetivos	156
3. Material e métodos	156
3.1. <i>Material</i>	156
3.1.1. Sementes	156
3.1.2. Óleos	156
3.1.3. Estocagem à temperatura ambiente	157

3.2. Métodos	157
3.2.1. Propriedades físico-químicas	157
3.2.2. Atividade antioxidante	160
3.3. <i>Análise estatística</i>	161
4. Resultados e discussões	162
4.1. <i>Propriedades físico-químicas</i>	162
4.2. <i>Atividade antioxidante</i>	176
5. Conclusão	179
6. Referências bibliográficas	179
Apêndices	182
CONCLUSÕES GERAIS	186

RESUMO

A busca por fontes alternativas para extração de óleos vegetais cresce a cada ano, visto que a população procura por óleos saudáveis e com elevada estabilidade oxidativa. Assim, este trabalho teve como objetivos caracterizar quimicamente os óleos de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) e melão (*Cucumis melo* L.), avaliando a atividade antioxidante, além da contribuição na estabilidade do óleo de soja quando submetido a termoxidação (0, 5, 10, 15, 20 h) e estocagem à temperatura ambiente (0, 3, 6, 9, 12 meses). Foram utilizados os óleos de soja (S), mamão (Ma) e melão (Me), para a obtenção dos óleos compostos SMA (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p) e SMaMe (60:20:20 p/p/p) sendo analisadas a composição química das sementes, as propriedades físico-químicas e a atividade antioxidante dos óleos. As sementes de mamão apresentaram quantidades significativas de lipídios (25,4%), além de maiores quantidades de alguns macronutrientes, como K, P e Ca, quando comparadas com as sementes de melão. Na termoxidação e estocagem à temperatura ambiente, os óleos tiveram comportamentos bastante semelhantes. Os óleos compostos apresentaram boa qualidade, devido aos baixos valores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, e ácidos dienoicos conjugados ao final da termoxidação e estocagem à temperatura ambiente. Os ácidos graxos palmítico e linoleico se sobressaíram em todos os óleos, com exceção do óleo de mamão que mostrou ser alto oleico. A quantidade de carotenoides totais decresceu ao longo dos dois processos, porém, ao final da termoxidação, diferentemente da estocagem, somente o óleo de mamão apresentava quantidade significativa de carotenoides. Nos óleos avaliados foram encontrados quatro diferentes fitosteróis, com destaque para o β -sitosterol. Dos isômeros de tocoferóis encontrados nos óleos estudados, sobressaiu a presença de γ -tocoferol, exceto no de mamão, que apresentou maior quantidade de α -tocoferol. As metodologias de atividade antioxidante apresentaram bastante oscilações durante os processos, porém os óleos compostos mostraram expressiva atividade antioxidante. Pode-se verificar grande potencial para o uso das sementes de mamão e melão, afim de valorizar os resíduos agroindustriais e, principalmente, elevar a estabilidade oxidativa e o valor nutricional do óleo de soja.

Palavras-chave: sementes, óleos especiais, compostos bioativos, estabilidade oxidativa.

ABSTRACT

The search for alternate sources for the extraction of vegetable oils grows every year, since the population seeks healthy oils with high oxidative stability. Thus, this study aimed at chemically characterizing the oils extracted from seeds of papaya (*Carica papaya* L.) and melon (*Cucumis melo* L.) cultivated in Brazil, evaluating their antioxidant activity, besides their contribution to soybean oil stability when subjected to thermoxidation (0, 5, 10, 15, 20 h) and storage at room temperature (0, 3, 6, 9, 12 months). Soybean (S), papaya (Pa), and melon (Me) oils were used in order to obtain the composed oils SPa (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p), and SPaMe (60:20:20 p/p/p), the chemical composition of the seeds, and the physico-chemical properties and antioxidant activity of the oils being analysed. Papaya seeds presented significant quantities of lipids (25.4%), besides higher quantities of some macroelements, such as K, P, and Ca, when compared with melon seeds. In thermoxidation and storage at room temperature, the oils behaved very similarly. The compound oils presented good quality, due to low levels of free fatty acids, peroxide value, and conjugated dienoic acids at the end of thermoxidation and storage at room temperature. Palmitic and linoleic fatty acids stood out in all oils, except in papaya oil, which showed high level of oleic acid. The amount of total carotenoids decreased at the end of both processes. However, at the end of thermoxidation, differently from storage, only papaya oil presented significant quantity of carotenoids. In the oils studied, four different phytosterols were found, β -sitosterol being the most significant. Among tocopherol isomers found in the oils, γ -tocopherol stood out, except in papaya oil, which showed higher quantity of α -tocopherol. The methodologies of antioxidant activity showed several oscillations during the processes. However, the compound oils presented expressive antioxidant activity. It is possible to verify great potential for the use of papaya and melon seeds, in order to add value to agroindustrial residues and, especially, increase oxidative stability and nutritional value of soybean oil.

Keywords: seeds, special oils, bioactive compounds, oxidative stability.

INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, a demanda por alimentos saudáveis e economicamente viáveis aumentou consideravelmente. O Brasil processa uma variedade de frutos, produzindo sucos naturais, doces em conservas, extratos e polpas; com isso gera resíduos agroindustriais. Estes resíduos, cascas, sementes e bagaços, não são totalmente empregados pela população, sendo apenas fonte de contaminação ambiental e/ou subutilizados como ração animal. Porém, podem ser considerados fontes alternativas de alimentos e/ou matéria-prima para a extração de óleos vegetais, visto que são ricos em substâncias bioativas.

Alguns óleos vegetais são amplamente utilizados no preparo de alimentos, sendo responsáveis pela textura, cor e sabor característicos. Além disso, têm grande importância para a dieta humana por serem fontes de energia e ácidos graxos essenciais, transportarem vitaminas lipossolúveis e estarem envolvidos na formação de hormônios esteroides. Porém, grande parte dos óleos que fornecem benefícios à saúde não são estáveis a elevadas temperaturas, por isso quando utilizados em processos térmicos formam compostos de degradação, que podem causar graves problemas à saúde humana. Assim, surgiram os óleos compostos, que são produtos obtidos a partir de misturas de óleos de duas ou mais espécies vegetais.

No Brasil, a investigação de óleos compostos, formulados a partir da combinação de óleos de sementes de frutos e de soja em proporções diversas é uma área de pesquisa emergente pouco explorada. Tais circunstâncias explicam a importância de conduzir estudos sobre estes óleos compostos, com o intuito de caracterizar e averiguar suas resistências quando são submetidos à condição de termoxidação e estocagem à temperatura ambiente.

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivos caracterizar óleos obtidos de fontes alternativas, além de avaliar sua estabilidade em condições de termoxidação e estocagem à temperatura ambiente. Para tanto, os objetivos específicos do trabalho foram:

- Caracterizar quimicamente as sementes de mamão (*Carica papaya* L.) variedade *Formosa* (cultivar Mamão-formosa) e melão (*Cucumis melo* L.) variedade *Inodorus* (cultivar Amarelo) como fontes alternativas para extração de óleos;
- Caracterizar os óleos de soja, de mamão, de melão e os óleos compostos (soja e mamão; soja e melão; soja, mamão e melão) quanto às propriedades físico-

químicas, incluindo o perfil de ácidos graxos, teores de carotenoides, compostos fenólicos, fitosteróis e tocoferóis;

- Avaliar a atividade antioxidante dos óleos de soja, de mamão, de melão e os óleos compostos pelos métodos DPPH[•], ABTS^{•+}, FRAP e β -caroteno/ácido linoleico;
- Analisar o comportamento dos óleos de soja, de mamão, de melão e os óleos compostos em condições de termoxidação (180°C/20 horas);
- Verificar a qualidade dos óleos de soja, de mamão, de melão e os óleos compostos estocados à temperatura ambiente por um período de 12 meses.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1. Óleos compostos de fontes alternativas: uma breve revisão

Figura 1. Estrutura química do isopreno	34
Figura 2. Estrutura química do β -caroteno (a) e da luteína (b)	35
Figura 3. Via biossintética dos carotenoides	36
Figura 4. Bioconversão de carotenoides em formas ativas de vitamina A	37
Figura 5. Reações entre carotenoides e radicais	38
Figura 6. Formação da molécula de triacilglicerol	39
Figura 7. Estrutura química dos ácidos graxos essenciais	40
Figura 8. Estrutura química do ácido oleico	42
Figura 9. Via biossintética dos ácidos graxos insaturados	43
Figura 10. Diferença estrutural da molécula de colesterol (a) e β -sitosterol (b)	44
Figura 11. Via biossintética do colesterol e fitosterol	45
Figura 12. Estrutura química dos fitosteróis na forma livre (a) e esterificada (b)...	46
Figura 13. Estrutura química dos tococromanóis	49
Figura 14. Via biossintética dos tocoferóis	51
Figura 15. Oxidação e regeneração do tocoferol	52
Figura 16. Estrutura química básica dos compostos fenólicos	54
Figura 17. Estrutura química dos compostos fenólicos derivados dos ácidos hidroxibenzoico (a) e hidroxicinâmico (b)	56
Figura 18. Via biossintética dos compostos fenólicos	56
Figura 19. Mecanismo de ação dos antioxidantes fenólicos	57
Figura 20. Rota clássica da autoxidação lipídica	59
Figura 21. Processo de fotoxidação	62
Figura 22. Reação de hidrogenação	63
Figura 23. Reação de interesterificação	64

Capítulo 2. Caracterização de óleos compostos provenientes de sementes de mamão e melão

Figura 1. Cromatograma do perfil de ácidos graxos do óleo de mamão	95
---	----

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1. Óleos compostos de fontes alternativas: uma breve revisão

Tabela 1. Substâncias bioativas e efeitos fisiológicos	33
Tabela 2. Fator de conversão para a atividade de vitamina E.....	53
Tabela 3. Classificação dos compostos fenólicos	54

Capítulo 2. Caracterização de óleos compostos provenientes de sementes de mamão e melão

Tabela 1. Formulação dos óleos	83
Tabela 2. Composição química das sementes secas	89
Tabela 3. Índices de acidez (IA), peróxidos (IP), refração (IR), iodo (II), saponificação (IS), estabilidade oxidativa a 100°C (EO) e matéria insaponificável (MI) dos óleos estudados	92
Tabela 4. Perfil de ácidos graxos dos óleos estudados	94
Tabela 5. Perfil de triacilgliceróis dos óleos estudados	96
Tabela 6. Carotenoides totais, vitamina A, fenólicos totais, perfil de fitosteróis, tocoferóis e vitamina E dos óleos estudados	98
Tabela 7. Atividade antioxidante dos óleos estudados	100

Capítulo 3. Termoxidação de óleos compostos obtidos de fontes de sementes de mamão e melão

Tabela 1. Formulação dos óleos	117
Tabela 2. Ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de p-anisidina (IpA), valor totox (Totox), ácidos dienóicos conjugados (ADC), compostos polares totais (CPT) e estabilidade oxidativa a 110°C (EO) dos óleos termoxidados	123
Tabela 3. Coeficientes de correlação	127
Tabela 4. Perfil de ácidos graxos saturados dos óleos termoxidados	129
Tabela 5. Perfil de ácidos graxos insaturados dos óleos termoxidados	130
Tabela 6. Composição dos ácidos graxos dos óleos termoxidados	131
Tabela 7. Perfil de triacilgliceróis dos óleos termoxidados	133
Tabela 8. Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos termoxidados	134
Tabela 9. Perfil de fitosteróis dos óleos termoxidados	136
Tabela 10. Perfil de tocoferóis dos óleos termoxidados	138

Tabela 11. Atividade antioxidante dos óleos termoxidados	140
---	-----

Capítulo 4. Estocagem à temperatura ambiente de óleos compostos obtidos de sementes de mamão e melão

Tabela 1. Formulação dos óleos	157
---	-----

Tabela 2. Ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de p-anisidina (IpA), valor totox (Totox), ácidos dienóicos conjugados (ADC) e estabilidade oxidativa a 110°C (EO) dos óleos estocados à temperatura ambiente	163
---	-----

Tabela 3. Perfil de ácidos graxos saturados dos óleos estocados à temperatura ambiente	166
---	-----

Tabela 4. Perfil de ácidos graxos insaturados dos óleos estocados à temperatura ambiente	167
---	-----

Tabela 5. Composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente	169
--	-----

Tabela 6. Perfil de triacilgliceróis dos óleos estocados à temperatura ambiente	170
--	-----

Tabela 7. Carotenoides, retenção de carotenoides e compostos fenólicos totais nos óleos estocados à temperatura ambiente	172
---	-----

Tabela 8. Perfil de fitosteróis dos óleos estocados à temperatura ambiente	173
--	-----

Tabela 9. Perfil de tocoferóis dos óleos estocados à temperatura ambiente	175
---	-----

Tabela 10. Atividade antioxidante dos óleos estocados à temperatura ambiente	177
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{O}_2$	Oxigênio singlete
$^3\text{O}_2$	Oxigênio triplete
A \cdot	Radical arila
ABTS $^{*+}$	2,2-azino-bis-(3-ethylbenzo-thiazoline-6-sulfonic acid)
AH	Antioxidante fenólico
BHA	Butil-Hidroxi-Anisol
BHT	Butil-Hidroxi-Tolueno
C	Ácido ascórbico
C \cdot	Radical ascorbila
COOR	Éster + cadeia de ácido graxo
DHA	Ácido docosahexaenoico
DPA	Ácido Docosapentaenoico
DPPH \cdot	Radical 2,2-difenil-1picrylhydrazyl
EPA	Ácido eicosapentaenoico
Fe $^{+2}$ -TPTZ	Ferro ferroso tripiridiltriazina
Fe $^{+3}$ -TPTZ	Ferro férrico tripiridiltriazina
FRAP	Poder antioxidante por redução do íon férrico
GSH	Glutadiona reduzida
GSSG	Glutadiona
HDLc	Fração de colesterol de lipoproteína de alta densidade
LDLc	Fração de colesterol de lipoproteína de baixa densidade
PG	Galato de propila
R \cdot	Radical livre
RH	Ácido graxo insaturado
ROO \cdot	Radical peroxila
ROOH	Hidroperóxido
ROOR	Composto não radicalar
R-R	Composto não radicalar
T	Tocoferol
T \cdot	Radical tocoferila
TBHQ	Terc-Butil-Hidroquinona

Capítulo 1

Óleos compostos de fontes alternativas: uma breve revisão

Resumo

A meta da indústria de alimentos consiste na transformação de matérias-primas em produtos industrializados para atender as necessidades da população e garantir o abastecimento dos grandes centros urbanos. No processo de transformação de matérias-primas vegetais em produtos há uma grande geração de resíduos, visto que quase 60% do peso delas é constituído de cascas, folhas e sementes. As sementes são importantes fontes de óleos com relevâncias nutricionais, industriais e farmacêuticas, podendo ser utilizadas como matéria-prima para a extração de óleos vegetais, desde que tenham uma composição em ácidos graxos adequada ao uso ou apresentem mais de 25% de óleo. Grande parte dos óleos vegetais benéficos à saúde apresentam limites de utilização, principalmente quando submetidos a processos térmicos, em consequência da composição química e características físicas. Assim, surgiram os óleos compostos, que já representam mais de 15% do total do consumo brasileiro de óleos vegetais. Neste contexto, esta revisão apresenta a importância dos óleos compostos, principalmente a possibilidade de serem obtidos a partir de sementes de frutos, visando a utilização destas, que contribuiria para diminuir os custos operacionais das indústrias, além do impacto ambiental provocado com o descarte.

Palavras-chave: óleos especiais, mamão, melão, resíduos agroindustriais

Abstract

The aim of food industry consists in the transformation of raw material into industrialized products, in order to cater for the population and guarantee the supply for large urban centers. In the process of transforming vegetable raw material into products lies a great generation of residues, since nearly 60% of the raw material weight are composed of peels, leaves, and seeds. The seeds are important sources of oils with nutritional, industrial, and pharmaceutical importance, and can be used as raw material for the extraction of vegetable oils, provided they have excellent fatty acid composition or present more than 25% of oil. Most vegetable oils that are beneficial to health have their use limited, especially when subjected to thermal processes, as a consequence of their chemical composition and physical characteristics. Thus, compound oils appeared, representing more than 15% of Brazilian total vegetable oil consumption. In this context, this study presents a few alternate sources for the production of compound oils, aiming at the use of seeds, which could contribute towards lowering operational costs of industries, as well as the importance of new vegetable oils with high oxidative stability.

Keywords: special oils, papaya, melon, agroindustrial residues.

1. Introdução

O Brasil é responsável por aproximadamente 18% da produção mundial de oleaginosas (palma, soja, girassol, amendoim, algodão e canola) com cerca de 97 milhões de toneladas produzidas em 2013/14 (USDA, 2014). A industrialização de oleaginosas constitui-se num importante setor do sistema agroindustrial, pela importância de seus produtos nas indústrias de cosméticos, siderúrgicas e como matéria-prima na indústria alimentícia. Porém, os mais importantes mercados são a produção e comércio de grãos, as rações animais e a produção de óleos vegetais (BARBOSA; NOGUEIRA JÚNIOR; FREITAS, 2008).

Segundo a legislação brasileira, óleos vegetais são produtos obtidos de espécies vegetais constituídos, principalmente de glicerídios de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres (BRASIL, 2005). Quimicamente são substâncias hidrofóbicas, solúveis em solventes orgânicos, untuosas ao tato. Possuem, em sua maioria, ácidos graxos com cadeia de 16 a 18 átomos de carbono e contêm de uma a quatro insaturações (NAWAR, 2007).

Grande parte dos óleos vegetais produzidos são utilizados na alimentação, como óleos para saladas, frituras, maioneses, margarinas, etc. Porém, também são dirigidos para aplicações industriais que incluem emulsificantes, texturizantes, aromatizantes, umectantes, detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos, além de serem utilizados para produção de biodiesel (ORDÓÑEZ et al., 2005; COSTA; MAIA; BERTINI, 2013).

Na alimentação humana, os óleos desempenham várias funções estruturais e hormonais. São fontes energéticas que fornecem 9 kcal/g para os seres humanos e que pode contribuir com 30-40% do total de energia consumida. Metabolicamente, os óleos estão envolvidos na formação de hormônios esteroides, reações enzimáticas e transmissão de impulsos nervosos, por serem precursores de moduladores celulares como prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos. Além disso, fornecem ácidos graxos essenciais e transportam vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides e esteróis (O'BRIEN, 2008).

Em adição a estas funções, os óleos também provêm consistência e características de fusão específica aos produtos que os contêm, atuam como meio de transferência de calor durante o processo de fritura e como carreadores de

aroma. Além disso, influenciam a estrutura, estabilidade, qualidade de estocagem, características sensoriais e visuais dos alimentos (JORGE; MALACRIDA, 2008a).

Entretanto, quando ingeridos em excesso, sem levar em consideração a qualidade e o tipo de ácidos graxos presentes, podem causar graves problemas como obesidade, alteração no balanço endócrino, aumento do colesterol no sangue, cardiopatias, modulação do tipo e da quantidade de eicosanoides produzidos, modificação na expressão gênica e na fluidez da membrana, alteração no metabolismo de energia e/ou funções imunológicas (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2010).

2. Fontes oleaginosas

Embora a soja seja a matéria-prima mais utilizada para a produção de óleo vegetal no Brasil, existem sementes de frutos que são descartadas como resíduos agroindustriais e/ou subutilizadas como rações animais, que podem ser de grande utilidade para o setor industrial, visto que há uma crescente busca por fontes alternativas de matérias-primas para a extração de óleos com relevâncias nutricionais (SALAS et al., 2000).

Sabe-se que 75% dos óleos vegetais comestíveis são extraídos do endosperma de sementes. No entanto, os óleos extraídos das sementes devem ter excelente composição química, para serem aproveitados para uso medicinal e consumo específico, e/ou as sementes devem ter quantidades de óleos acima de 25%, para viabilizar a extração do mesmo em escala industrial (FADAVI; BARZEGAR; AZIZI, 2006).

2.1. Óleo de soja

A soja (*Glycine max* L.) é originária do sudoeste asiático e considerada um dos mais antigos produtos agrícolas oleaginosos, pois foi domesticada pelos chineses há cerca de 5.000 anos. As primeiras indicações do plantio da soja no Brasil datam do início do século XX. A partir da década de 1960, o cultivo desta leguminosa se estabeleceu como uma cultura economicamente importante para o Brasil (DEMARCHI, 2011). O Brasil é responsável por 30,2% da produção mundial de grão de soja, sobressaindo a região Centro Oeste. Esta produção tem um papel importante na área econômica e social (USDA, 2014).

O grão de soja é utilizado como ingrediente na alimentação humana, na

forma de farinhas desengorduradas, flocos concentrados, isolados e extratos hidrossolúveis ou na forma de alimentos industrializados, como tofu, carne de soja, leite de soja, sopas, molhos, coberturas, bebidas e aromatizantes, além de ser matéria-prima para extração de óleos (MONTEIRO et al., 2003).

A soja contém, em média, 30-45% de proteínas, com composição de aminoácidos de baixo valor biológico; 15-25% de lipídios; 20-35% de carboidratos e 5% de minerais, como potássio, cálcio, fósforo, ferro, cobre, magnésio e sódio (GUNSTONE, 2011).

O óleo de soja bruto apresenta 0,3-0,7% de ácidos graxos livres; 1,6% de matéria insaponificável; 0,33% de fitosteróis (β -sitosterol, campesterol, estigmasterol); 0,15-0,21% tocoferóis e traços de metais, como ferro (1-3 mg/kg) e cobre (0,03-0,05 mg/kg). Além disso, é composto por diversos ácidos graxos, sendo 48-59% de ácido linoleico e 4,5-11% de ácido linolênico (BRASIL, 2005; CODEX, 2009). Devido ao elevado grau de insaturação, o óleo de soja é um dos óleos comestíveis mais susceptíveis à oxidação. Porém, é vantajoso o uso deste em relação aos outros, devido ao baixo preço aliado à presença de ácidos graxos essenciais (GUNSTONE, 2011).

2.2. Óleo de sementes de mamão

Alguns relatos afirmam que o mamoeiro (*Carica papaya* L.) é uma frutífera originária do sul do México e Nicarágua, enquanto outros sugerem que sua origem foi no noroeste da América do Sul. Após a descoberta do Novo Mundo, o mamoeiro espalhou ao longo dos trópicos, principalmente na África e na Ásia (CHAN; PAULL, 2008). Foi introduzido no Brasil, em 1587, devido ao clima favorável. O Brasil é responsável por 15,7% da produção mundial, destacando os Estados da Bahia, Espírito Santo, Rio Grande do Norte e Ceará (USDA, 2013).

O mamoeiro pertence à família *Caricaceae* e gênero *Carica*. É uma planta dicotiledônea, herbácea, perene, tipicamente de clima tropical, cujo porte pode variar de 3 a 8 m de altura. É produzido, principalmente, para consumo do fruto *in natura* e processado na forma de geleias, doces e polpas. Com isso, uma porcentagem significativa de resíduos é gerada. Para o processamento do fruto são retirados cascas e sementes, o que constitui cerca de 50% do mesmo (SALOMÃO et al., 2007).

Seus frutos, conhecidos como mamão ou papaia são amplamente utilizados em dietas alimentares, por terem sabor doce, consistência suave, cor atrativa e elevado valor nutritivo, sendo excelentes fontes de cálcio, magnésio, fósforo, ferro, vitamina C e carotenoides (BARI et al., 2006). Além disso, o mamão também possui substâncias, como o isotiocianato de benzila, que possuem ação antihelmínticas, antifúngicas e são compostos quimioprotetores. Dependendo da quantidade acumulada no interior das células, agem como inibidora no desenvolvimento de câncer de pâncreas e pulmão, aumentando a ocorrência de apoptoses das células cancerosas (LEE; LEE; SU, 2011).

As sementes apresentam-se envolvidas por duas membranas, sendo uma externa (arilo ou sarcotesta) bastante mucilagínosa e outra interna (esclerotesta), que envolve o tégmen. Internamente é constituída pelo endosperma e embrião (MARIN et al., 1995). Quanto maior o tamanho do fruto, maiores quantidades de sementes este contém, sendo que um único mamão pode produzir mais de 1.000 sementes (MELO, 2010). São ricas em lipídios (25-30%), proteínas (25-28%), fibras (28-30%), além disso, são fontes de magnésio, cálcio e ferro quando comparadas a soja. Porém, possuem também substâncias antinutricionais, como oxalato (210 mg/100 g), ácido fítico (102 mg/100 g), tanino (15 mg/100 g) e inibidor de tripsina (2.431 mg/100 g), que são reduzidas quando a semente passa por cozimento ou fermentação (DAKARE; AMEH; AGBAJI, 2011). Têm efeitos citotóxicos sobre a contração vascular, antibiótico, atividades nematostática e nematicida e propriedades antihelmínticas, sendo usadas como vermífugo há séculos na Índia, Américas do Sul e Central (NEVES et al., 2008).

Essas sementes, que constituem geralmente material de descarte tanto na indústria de alimentos como no consumo doméstico, podem ser utilizadas como produtos alimentícios ou matéria-prima para a extração de óleos. Estudos revelam que a farinha de sementes de mamão apresenta propriedades funcionais tecnológicas desejáveis para ser utilizada como ingredientes em sopas, produtos cárneos e de panificação que requerem elevados valores de absorção de água e lipídios (PORTE et al., 2011). Outros estudos relatam que extratos etéreos de sementes de mamão possuem efeito protetor contra a oxidação lipídica quando adicionados ao óleo de soja aquecido a 60°C (JORGE; MALACRIDA, 2008b). Também mostram que o óleo é rico em ácidos graxos monoinsaturados (70-79%), embora tenha quantidades significativas de ácidos palmítico (14-17%) e esteárico (3-

5%). Além disso, possuem substâncias benéficas ao organismo humano, como os fitosteróis (680 mg/kg), destacando o β -sitosterol, campesterol e estigmasterol; os carotenoides, como β -criptoxantina (4,29 mg/kg) e o β -caroteno (2,76 mg/kg), e os compostos fenólicos totais (156-528 mg EAG/g) (LEE; LEE; SU, 2011; MALACRIDA; KIMURA; JORGE, 2011).

2.3. Óleo de sementes de melão

Não se sabe ao certo, mas provavelmente o meloeiro (*Cucumis melo* L.) é nativo do Oriente Médio. No Brasil, foi introduzido pelos escravos no século XVI, sendo o Estado do Rio Grande do Sul, possivelmente, o seu primeiro centro de cultivo no país. Na década de 80 expandiu-se com sucesso para a região Nordeste (ALMEIDA, 2006). O Brasil é responsável por apenas 2% da produção mundial de melão, destacando os Estados do Rio Grande do Norte e Ceará. A maior produção ocorre no período de agosto a novembro, pois a plantação está relacionada a fatores climáticos, como temperatura, umidade relativa e luminosidade. Em média, 40% da produção de melão são exportadas, principalmente para a União Européia (USDA, 2013).

O meloeiro pertence à família *Cucurbitaceae*, gênero *Cucumis* sp e espécie *Cucumis melo*. É uma dicotiledônea, anual, herbácea, com folhas pecioladas, grandes, aveludadas e flores amarelas. Seu fruto, conhecido como melão, é produzido para consumo *in natura* e processado na forma de polpas, iogurtes, sorvetes e bebida fermentada (ALMEIDA, 2006). É esférico, com casca espessa e polpa carnosa, doce e aquosa com muitas sementes ovaladas e compridas no centro. É bastante apreciado e de popularidade crescente no Brasil, por serem ricos em vitaminas A, B2, B5 e C, açúcar, fibras, cálcio, iodo, potássio, sódio e fósforo. Além disso, o melão possui propriedades medicinais e terapêuticas, sendo considerado calmante, refrescante, alcalinizante, mineralizante, oxidante, diurético e emoliente (SILVA; COSTA, 2003).

As sementes de melão possuem grande valor nutricional, pois apresentam elevadas quantidades de lipídios (25%), proteínas (20%) e fibras (30%). Além disso, as sementes possuem atividade analgésica e anti-inflamatória (GILL et al., 2011).

Há estudos que comprovam que extratos de sementes de melão são capazes de reduzir a taxa de oxidação lipídica do óleo de soja à 60°C com relação à formação de peróxidos (MALACRIDA et al., 2007). Outros demonstram que as

sementes, além de serem consumidas torradas, podem fornecer um óleo comestível de elevada qualidade, por possuírem ácidos graxos importantes ao organismo humano (MARTINS, 1999). Possuem também compostos bioativos, como carotenoides (6,3 μg β -caroteno/g), compostos fenólicos (130,7 mg EAG/kg), fitosteróis (327,3 mg/100 g) e tocoferóis (207,2 mg/kg) (SILVA; JORGE, 2014).

3. Atributos de qualidade

Algumas características são indicativas da qualidade de um produto. No que se refere aos óleos vegetais, parâmetros físicos e químicos são analisados e utilizados para garantir a qualidade dos mesmos. Esses parâmetros dependem da matéria-prima de origem, das condições climáticas e de cultivo, do processamento e da composição química dos triacilgliceróis presentes (SHAHIDI, 2005).

Dias, Luzia e Jorge (2013) estudando a fração lipídica das sementes de jatobá (*Hymenaea Courbaril* L.) encontraram 0,1 mg KOH/g de acidez e 1,78 meq O_2 /kg de peróxidos e concluíram que as sementes podem ser utilizadas como matéria-prima para extração de óleo, visto que este tem excelente qualidade físico-química. Malacrida, Kimura e Jorge (2011) avaliando o óleo de mamão, encontraram 1,27% de ácidos graxos livres, 2,53 mg KOH/g de acidez e 5,37 meq O_2 /kg de peróxidos. Malacrida e Jorge (2012) analisaram o óleo de maracujá, que como o de mamão, também apresentou propriedades físico-químicas dentro dos padrões recomendados pela legislação. Assim, foi possível inferir que tanto o óleo de mamão quanto o de maracujá podem ser utilizados nas indústrias alimentícias e de cosméticos.

Nehdi et al. (2013) caracterizaram o óleo de *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad, uma espécie de melão, e encontraram maiores valores de índices de acidez, peróxidos, iodo e saponificação quando compararam com o óleo de girassol. Hernandez et al. (2013) avaliaram o óleo de *Oecopetalum mexicanum*, que apresentou 0,3% de ácidos graxos livres, 170,5 mg KOH/g de índice de saponificação e 1,46 de refração a 40°C, e deduziram que se trata de um óleo adequado para uso comercial e industrial. No entanto, é um óleo que apresenta instabilidade oxidativa, devido à presença de compostos como ácidos graxos insaturados (57,6%).

A *American Oil Chemists' Society* tem proposto um conjunto de normas com limites específicos dos parâmetros de qualidades de óleos vegetais, de modo a

garantir a conformidade dos mesmos dentro de um certo padrão de qualidade, levando em conta se eles estarão aptos ou não para consumo (AOCS, 2009). Dentre os parâmetros mais comumente analisados, encontram-se os ácidos graxos livres, índices de peróxidos, *p*-anisidina, refração, iodo, saponificação, estabilidade oxidativa, dentre outras (IAL, 2008).

3.1. Ácidos graxos livres

A formação de ácidos graxos livres decorre da hidrólise parcial dos triacilgliceróis. A presença de ácidos graxos livres é responsável pela formação de fumaça e espuma quando o óleo é aquecido a elevadas temperaturas. Não há um consenso na legislação quanto à porcentagem limite de ácidos graxos livres para o descarte do óleo. No Brasil é recomendado que a quantidade de ácidos graxos livres não seja superior a 0,9%, porém outros países, como Chile, Estados Unidos e alguns da Europa adotam o valor máximo de 2,5% (FIRESTONE; STIER; BLUMENTHAL, 1991; BRASIL, 2004).

Há dois métodos utilizados para determinação de ácidos graxos livres, porém o método potenciométrico pode ser satisfatoriamente empregado na análise de óleos com alto teor de pigmentos, como óleos brutos e degomados e óleos de fritura, cujo processo acarreta modificação de cor ao longo do tempo. O monitoramento da acidez serve como parâmetro para o controle do processo de termodegradação, além de auxiliar durante as fases de processamento, estocagem e controle de qualidade dos óleos (SEÑORÁNS; LBAÑEZ, 2002). É uma variável que está intimamente relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima e, principalmente, com as condições de conservação do óleo (SHAHIDI, 2005).

3.2. Índice de peróxidos

O índice de peróxidos é realizado para quantificar os compostos primários da oxidação, porém seu uso é limitado aos estágios iniciais da oxidação, por haver uma instabilidade dos produtos medidos (SHAHIDI, 2005). Os resultados do índice de peróxidos variam conforme os procedimentos específicos utilizados, como a temperatura, disponibilidade de oxigênio, quantidade ou proporção superfície/volume do óleo (NAWAR, 2007).

A variação no nível de peróxidos ao longo do tempo ocorre de uma forma gaussiana, assim um nível baixo de peróxidos não constitui uma garantia de boa

qualidade oxidativa, podendo pelo contrário, ser sinônimo de alteração pronunciada (VERGARA et al., 2006). O Codex Alimentarium Commission (2009) estabelece índices de peróxidos de 10 e 15 meq O₂/kg para óleos refinados e brutos, respectivamente.

Para a determinação de peróxidos pode ser utilizado o método iodométrico, ou o método ácido acético-isooctano. Ambos determinam todas as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxidos por 1.000 g de amostra que oxida o iodeto de potássio. Essas substâncias geralmente são peróxidos ou produtos similares da oxidação lipídica. A diferença entre os métodos é o tipo de reagente utilizado. Enquanto o iodométrico é realizado com solução de ácido acético:clorofórmio (3:2 v/v) o outro, é efetivado com ácido acético:isooctano (3:2 v/v) (AOCS, 2009).

3.3. Índice de *p*-anisidina

Os peróxidos presentes no óleo oxidado são intermediários transitórios que decompõem-se em vários outros compostos de degradação. A *p*-anisidina reage por condensação com todos os compostos carbonílicos, mas preferencialmente com os dienais conjugados ou 2-alquenais, em particular com o *trans,trans*-2,4-decadienal resultante da degradação do ácido linoleico. Este teste não diferencia entre compostos voláteis e não-voláteis (SHAHIDI; WANASUNDARA, 2008). Define-se como 100 vezes o valor da absorvância, medida a 350 nm, de uma solução resultante da reação de 1 g de lipídio em 100 ml de solvente contendo *p*-anisidina. Pode ser utilizado na avaliação da deterioração do óleo durante a termoxidação, uma vez que o valor de anisidina tende a aumentar com o tempo de aquecimento, de forma linear. Além disso, é um teste que se correlaciona com as determinações de ácidos dienóicos conjugados e compostos polares (HOUHOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2002).

3.4. Valor total de oxidação (*Totox*)

É a combinação entre o valor de índices de peróxidos e *p*-anisidina. O nível de peróxidos, representa o potencial de degradação da qualidade sensorial e *p*-anisidina, mostra o estado de deterioração efetivo. Considera-se que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar um valor *Totox* inferior a 10 (BERSET; CUVELIER, 1996).

3.5. Ácidos dienólicos conjugados

A medida quantitativa dos ácidos dienólicos conjugados tem sido largamente utilizada para a determinação da oxidação de óleos vegetais. O valor dos ácidos dienólicos conjugados depende da composição dos ácidos graxos da amostra. A peroxidação dos ácidos graxos insaturados acompanha a mudança da dupla ligação na formação dos hidroperóxidos conjugados. Essa estrutura conjugada absorve fortemente a luz ultravioleta no comprimento de onda entre 232 e 234 nm (SHAHIDI, 2005).

O aumento na absorção devido à formação de dienos e trienos conjugados é proporcional à absorção de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais da oxidação. Porém, compostos que absorvem na mesma região, como carotenoides, por exemplo, podem interferir nesta determinação devido à presença de ligações duplas conjugadas em sua estrutura (McCLEMENTS; DECKER, 2007).

3.6. Compostos polares

A quantificação dos compostos polares totais tem sido considerada como um parâmetro útil na avaliação da qualidade de óleos termoxidados. São compostos de degradação que têm polaridade maior que os triacilgliceróis e que correspondem aos não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica (DOBARGANES; PÉREZ-CAMINO; MARQUÉZ-RUIZ, 1989). Esse tipo de análise tem sido estabelecido por alguns países como norma de qualidade, tais como Alemanha, Bélgica, Holanda, Estados Unidos, Espanha, Suíça, França, Japão e Chile, em que é estabelecido um teor máximo de 25% de compostos polares totais (PAUL; MITTAL, 1997). Estudos demonstraram que óleos com elevado teor de compostos polares provocam severas irritações no trato gastrointestinal, diarreia, redução no crescimento e alterações no sistema imunológico (LIN et al., 1997).

A análise de compostos polares consiste em determinar a porcentagem desses compostos que são eluídos da amostra mediante cromatografia em coluna de sílica gel e obtidos em porcentagem por diferença do peso do material eluído. Porém, a determinação deste parâmetro pelo método clássico é muito difícil, assim outros, com base nas propriedades físico-químicas ou químicos, foram desenvolvidos (STIER, 2004).

3.7. Índice de refração

O índice de refração é uma importante propriedade óptica dos materiais. Os óleos e as gorduras possuem poderes de refringência diferentes e, de acordo com sua natureza desviam, com maior ou menor intensidade, os raios luminosos que os atravessam (MORETTO; FETT, 1998). Este índice é definido como a relação existente entre a velocidade da luz no ar e no óleo, referindo-se ao peso molecular, ao comprimento da cadeia de ácido graxo, ao grau de insaturação e de conjugação. É uma propriedade que também caracteriza e identifica pureza de uma substância. É afetado por alguns fatores como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (GUNSTONE, 2011). O índice de refração aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbonada e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triacilgliceróis, e decresce com aumento da densidade do meio e com a temperatura. Esse índice é usado como critério de qualidade e identidade de óleos vegetais (CECCHI, 2003).

3.8. Índice de iodo

O índice de iodo está relacionado com o grau de insaturação dos óleos, sendo importante para a classificação dos mesmos e controle de alguns processos. A redução deste índice ocorre devido à quebra de ligações duplas, que são resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação, o que aumenta o grau de saturação da amostra, tornando-a imprópria para o consumo humano (JOSEPH-NATHAN, 1982). Conforme o índice de iodo, os óleos vegetais podem ser classificados em secativos (maior que 130 g I₂/100 g), semi-secativos (115 a 130 g I₂/100g) e não-secativos (menor que 115 g I₂/100 g) (VAN DE MARK; SANDEFUR, 2009). Este índice pode ser calculado a partir da composição em ácidos graxos utilizando fatores específicos para cada ácido graxo insaturado (JOSEPH-NATHAN, 1982).

3.9. Índice de saponificação

Conforme Ribeiro e Seravalli (2007), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deteriorização e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e indentificar possíveis fraudes e adulterações.

O índice de saponificação é definido como a quantidade de hidróxido de

potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso médio dos ácidos graxos presentes. Esta determinação é importante para avaliar a proporção de óleos ou gorduras compostos por ácidos graxos de baixo peso molecular. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. Porém muitos óleos possuem esses índices bem semelhantes; assim esta determinação não serve para identificar o óleo (GUNSTONE, 2011).

3.10. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é um importante aspecto relacionado à qualidade nutricional e sensorial dos óleos vegetais. É definida como o tempo necessário para atingir um nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (ANTONIASSI, 2001). A determinação da estabilidade oxidativa é tediosa e demorada, quando analisada à temperatura ambiente. Assim, surgiram vários métodos para realizar a medida da estabilidade oxidativa, desde modelos matemáticos, que consideram o perfil de ácidos graxos presentes, até métodos experimentais, como o originalmente desenvolvido por Hadorn e Zurcher (1974) que utiliza um equipamento denominado Rancimat (LÄUBLI, BRUTTEL, 1986). Neste método, um fluxo de ar passa pela amostra em determinada temperatura, arrastando ácidos carboxílicos voláteis para um recipiente contendo água deionizada, onde é detectado um aumento na condutividade elétrica. Assim, é medido o período de indução que é expresso em horas (GUNSTONE, 2011). O período de indução ou índice de estabilidade oxidativa 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).

O método do Rancimat pode ser realizado em diferentes temperaturas, variando de 80-160°C, porém estudos demonstram que 110°C é uma temperatura apropriada, para várias amostras. Nesta temperatura, o tempo de análise é diminuído em 63% em relação ao período obtido a 98°C, pois a interconversão 98-110°C, apresenta baixas diferenças entre o valor teórico obtido por meio do modelo matemático e o valor experimental obtido no Rancimat (MATEOS et al., 2006).

3.11. Matéria insaponificável

A matéria insaponificável corresponde aos compostos presentes nos óleos que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, incluindo substâncias naturalmente presentes, como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos (GUNSTONE, 2011). Devido à ação dos seus componentes, a matéria insaponificável é capaz de retardar a oxidação, bem como a formação de compostos polares em óleos submetidos a elevadas temperaturas (FARHOOSH; TAVASSOLI-KAFRANI, 2010).

4. Substâncias bioativas

Os óleos vegetais são constituídos por aproximadamente 95% de triacilgliceróis e 2-5% de compostos não glicéridios (fosfolipídios, traços de carboidratos, metilcetonas, ácidos graxos livres e produtos de degradação dos ácidos graxos). Além disso, na fração insaponificável estão presentes substâncias benéficas ao organismo (SHAHIDI, 2005).

As substâncias bioativas são, em sua maioria, metabólitos secundários, presentes no reino vegetal. Variam em estrutura química e, conseqüentemente, na função biológica. Entretanto, são substâncias orgânicas e geralmente de baixo peso molecular, não são sintetizados pelo organismo humano e apresentam ação protetora na saúde quando presentes na dieta em quantidades significativas (Tabela 1).

Tabela 1. Substâncias bioativas e efeitos fisiológicos.

	Efeitos fisiológicos
Carotenoides	Atividade antioxidante e anticarcinogênica
Ácidos graxos essenciais	Atividade anticarcinogênica e redução do risco de doenças cardiovasculares
Fitosteróis	Atividade antioxidante e redução dos níveis de colesterol total
Tocoferóis	Atividade antioxidante e vitamina E
Compostos fenólicos	Atividade antioxidante e redução do risco de doenças cardiovasculares

Fonte: Fagundes e Costa (2003).

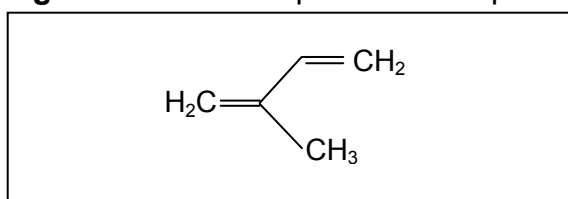
4.1. Carotenoides

Em 1831, Wackenroder denominou de caroteno o pigmento que isolou de cenouras (*Daucus carote*). Berzelius, em 1837, denominou xantofila, o pigmento amarelo isolado de folhas senescentes. Somente em 1911, foi reconhecida a natureza química semelhante dos carotenos e xantofilas, que foram designados de carotenoides, devido ao nome científico das cenouras (ÖTLES; ÇAGINDI, 2007).

Embora sejam micronutrientes, presentes em baixos níveis ($\mu\text{g/g}$), os carotenoides são constituintes alimentícios muito importantes. Existem mais de 700 carotenoides identificados, sendo que aproximadamente 10% são encontrados na dieta humana, 20% no plasma e tecidos de mamíferos e outros em fungos e bactérias. Dos 10% que fazem parte da dieta, estima-se que apenas 40 carotenoides podem ser absorvidos, metabolizados e/ou utilizados pelo organismo humano, porém somente seis deles (luteína, licopeno, zeaxantina, β -criptoxantina, β -caroteno e α -caroteno) já compreendem 60-70% do total consumido (BRITTON; LIAAEN-JENSEN; PFANDER, 2009).

Os carotenoides são pigmentos naturais lipofílicos, sintetizados unicamente por vegetais. Quimicamente, são tetraterpenos compostos por quarenta átomos de carbonos simétricos e lineares, formados pela união cauda-cabeça de oito grupos isoprenos de cinco carbonos (Figura 1), exceto na posição central, com amplo sistema de duplas ligações conjugadas (OLIVER; PALOU, 2000).

Figura 1. Estrutura química do isopreno.

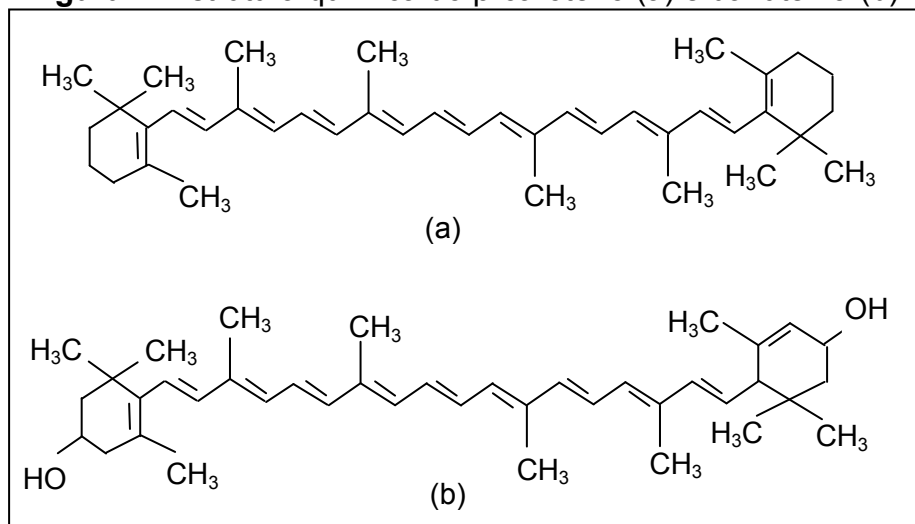


Fonte: adaptado de Oliver e Palou (2000).

São denominados de carotenos, quando apresentam somente átomos de carbono e hidrogênio em sua molécula; e de xantofilas quando contêm grupos funcionais oxigenados, além de carbono e hidrogênio (Figura 2). Possuem várias formas isoméricas, porém todas as estruturas são baseadas em sete diferentes grupos terminais, dos quais somente quatro (β , ϵ , k , ϕ) são encontrados em carotenoides de vegetais superiores. A estrutura dos carotenoides é uma chave

determinante das propriedades físicas, reatividade química e funcionamento biológico (UENOJO; MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

Figura 2. Estrutura química do β -caroteno (a) e da luteína (b).

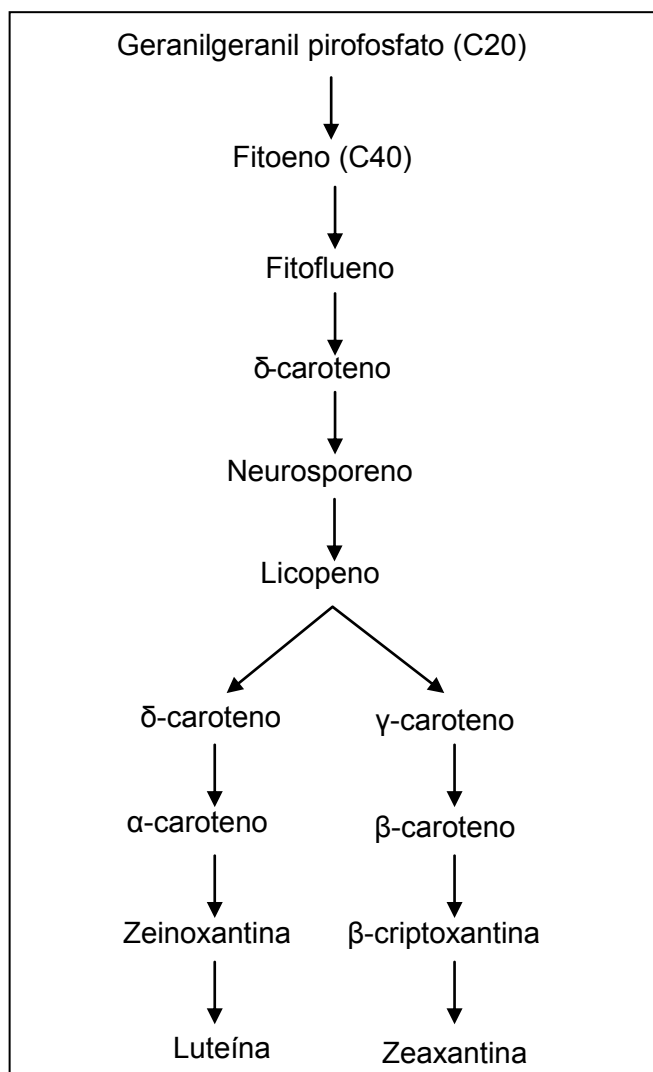


Fonte: adaptado de Britton, Liaaen-Jensen e Pfander (2009).

Os carotenoides são moléculas bastante instáveis, sensíveis à luz, temperatura e à ação de ácidos, além de facilmente oxidados. Uma autooxidação intensa resulta na descoloração e quebra dos pigmentos, podendo formar produtos de degradação, como apocarotenoides, epoxicarotenoides e compostos voláteis, que são bastante complexos (AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2005).

A biossíntese dos carotenoides (Figura 3) tem como precursor imediato o geranylgeranyl pirofosfato que é formado por vinte moléculas de carbono derivado de quatro unidades isoprenoides. Após diferentes modificações da sua estrutura básica, como hidrogenação, desidrogenação, ciclização, migração de ligação dupla, encurtamento ou extensão da cadeia, rearranjo, isomerização e introdução de substituintes, ocorre a formação dos principais carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Nas plantas, os carotenoides participam do processo de fotoproteção e coloração. A função de fotoproteção se origina de sua habilidade de inativar espécies reativas, como o oxigênio singlete (1O_2). Além disso, em situações de estresse, ferimentos ou severa exposição à luz estes compostos protegem as plantas contra infecções e danos oxidativos (CARIS-VEYRAT, 2007). Também são responsáveis pela coloração de frutos e hortaliças, sendo que a capacidade dos carotenoides de absorver luz na região visível e conseqüentemente de apresentar

Figura 3. Via biossintética dos carotenoides.

Fonte: adaptado de Rodriguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan (2008).

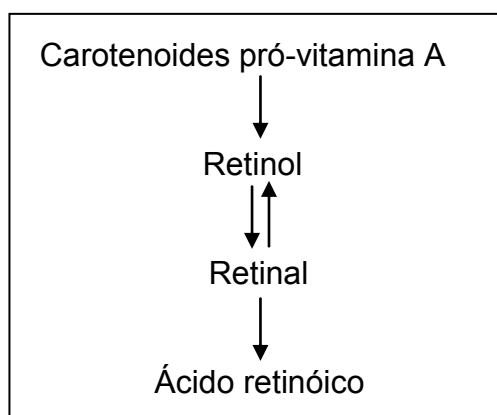
cor (amarelo ao vermelho) se deve à estrutura da molécula, ou seja, ao número de duplas ligações conjugadas e à ciclização. Para que a cor apareça, são necessárias no mínimo sete duplas ligações conjugadas, por isso alguns carotenoides, como o fitoeno e fitoflueno são incolores. A mudança de cor ocorre de acordo com o aumento no número de duplas ligações conjugadas, pois há um deslocamento no espectro de absorção da molécula. Os comprimentos de onda máximos de absorção variam de 410-510 nm, sendo que quanto maior o comprimento mais avermelhado é o carotenoide (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

No organismo humano, estima-se que 10% dos carotenoides existentes agem como pró-vitamínicos. Essa ação requer que o carotenoide tenha no mínimo um anel-β não substituído e uma cadeia poliênica com onze carbonos

(RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). A transformação dos carotenoides pró-vitamínicos em vitamina A ocorre por clivagem central ou assimétrica.

Essas clivagens são catalisadas pela enzima β,β -caroteno 15,15'-mono-oxigenase. Na clivagem central o carotenoide é dividido ao meio, formando duas moléculas de retinal, que podem ser convertidas de forma reversível a retinol e irreversível a ácido retinóico. Na clivagem assimétrica são formados β -apocarotenais, que podem ser convertidos a retinal (Figura 4). No organismo, o retinol, o retinal e o ácido retinóico são formas ativas da vitamina A (OLSON, 1999).

Figura 4. Bioconversão de carotenoides em formas ativas de vitamina A.



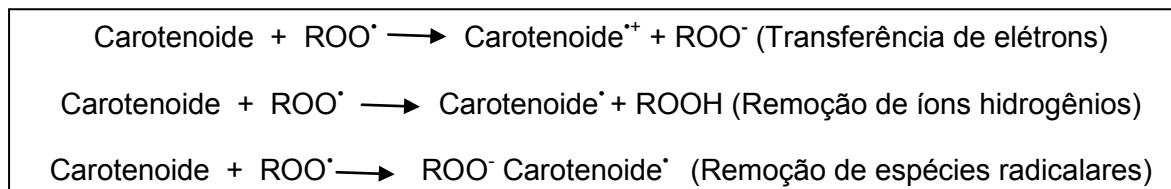
Fonte: adaptado de Brody (1998).

A vitamina A é um sólido amarelo claro, que contém em sua estrutura um anel β -ionona e uma cadeia lateral tetraênica com um grupo hidroxila (retinol), aldeído (retinal) ou ácido carboxílico (ácido retinóico). O consumo de vitamina A em combinação com outros micronutrientes pode melhorar os níveis de crescimento físico, o estado de anemia e diminuir a morbidade de crianças, em contrapartida a deficiência dessa vitamina pode causar cegueira noturna, agravar infecções e aumentar o risco de morte (ZHANG et al., 2010; CHEN et al., 2012).

Além disso, os carotenoides possuem propriedade antioxidante, porém esta é maior nos acíclicos, com nove ou mais duplas ligações conjugadas, presença de grupos cetona e anel ciclopentano em sua estrutura (UENOJO; MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007). Os carotenoides podem interagir de três maneiras diferentes para combaterem os radicais peroxilas (ROO^{\cdot}): transferência de elétrons,

remoção de íons de hidrogênio ou remoção de espécies radicalares, conforme a Figura 5.

Figura 5. Reações entre carotenoides e radicais.



Fonte: adaptado de Young e Lowe (2001).

Com isso protegem os portadores de porfirias cutâneas contra os efeitos nocivos do $^1\text{O}_2$ formado na pele a partir da exposição à luz solar; previnem o envelhecimento, problemas cardiovasculares, doenças neurodegenerativas e danos alcoólicos ao fígado; reduzem a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e protegem o DNA contra o ataque dos radicais livres (VOUTILAINEN et al., 2006).

Os carotenoides podem passar de antioxidantes para pró-oxidantes dependendo do potencial redox da molécula e do seu ambiente biológico. Há três mecanismos de transformação em pró-oxidante, sendo as reações com espécies reativas de oxigênio ou nitrogênio em que a molécula de carotenoide é oxidada e/ou clivada, gerando produtos pró-oxidantes; elevadas concentrações celulares podem aumentar a permeabilidade das membranas biológicas para toxinas e radicais e o aumento da pressão de oxigênio, que pode levar à formação de um radical carotenoide peroxila, iniciando a lipoperoxidação (El-AGAMEY et al., 2004).

Estudos comprovaram que há uma associação inversa entre o nível de consumo de licopeno e a incidência de todos os tipos de cânceres. Os possíveis mecanismos de proteção são por intermédio do sequestro de radicais livres, modulação do metabolismo do carcinoma, inibição da proliferação celular, aumento da diferenciação celular via retinoides e estimulação da comunicação entre as células (KARPPI et al., 2009). Além disso, os carotenoides modulam enzimas detoxificantes, regulam a expressão de genes, auxiliam na comunicação celular e estimulam a resposta imunológica (CLEVIDENCE; PAETAU; SMITH, 2000).

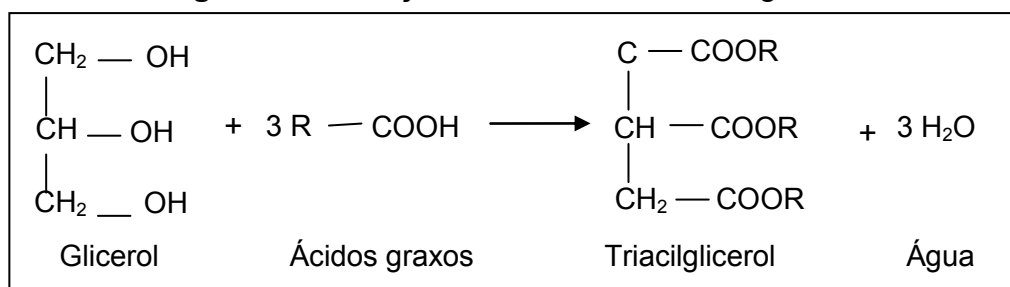
Pesquisas demonstram a presença de grandes quantidades de carotenoides em óleos vegetais. Veronezi e Jorge (2012) encontraram 8,98 $\mu\text{g/g}$ de carotenoides

totais em sementes de abóboras Mini Paulista, e 26,8 µg/g na fração lipídica da mesma. Malacrida, Kimura e Jorge (2011) pesquisando o óleo de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) verificaram a presença de 7,05 µg/g de carotenoides totais, sobressaindo a β-criptoxantina. Silva e Jorge (2014) estudando óleos de sementes de melão averiguaram a existência de 6,3 µg/g de carotenoides totais. Luiza e Jorge (2013) analisando o óleo de sementes de marolo (*Annona crassiflora* Mart) encontraram 9,62 µg/g de carotenoides totais.

4.2. Ácidos graxos essenciais

Os ácidos graxos são compostos alifáticos monocarboxílicos encontrados na forma livre ou esterificados com o glicerol (1,2,3 propanotriol), formando os triacilgliceróis (Figura 6). A composição e distribuição de ácidos graxos nas moléculas de triacilgliceróis é que determinam a qualidade, o valor nutricional e as propriedades físicas dos óleos (YADAV, 1996).

Figura 6. Formação da molécula de triacilglicerol.



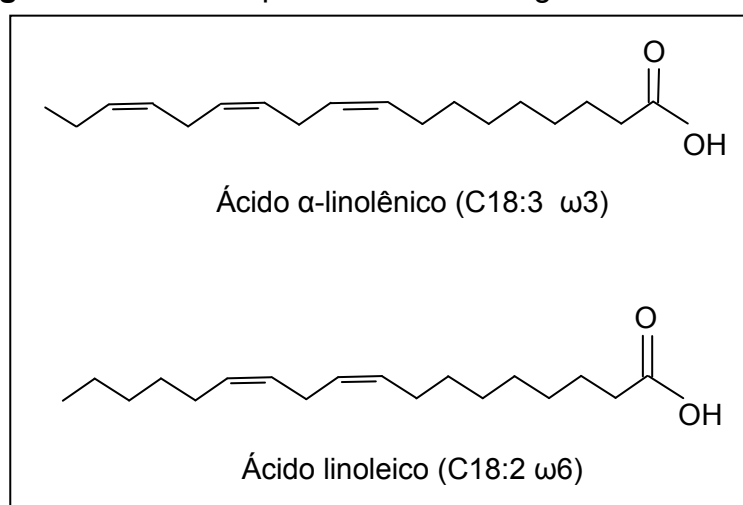
Os ácidos graxos podem ser classificados em saturados e/ou insaturados (monoinsaturados e poli-insaturados). Os insaturados apresentam duplas ligações nas moléculas, são mais reativos e possuem ponto de fusão menor do que os saturados. A maioria dos ácidos graxos encontrados em óleos vegetais tem número par de átomos de carbono na cadeia, e quando insaturados, apresentam a configuração *cis*, ou seja, os hidrogênios que estão próximos à ligação dupla encontram-se no mesmo lado da cadeia. Porém, pode haver a conversão para o isômero *trans* nos processos oxidativos de hidrogenação e em aquecimentos prolongados (OLIVEIRA; SANTOS; WILSON, 1992). Nos óleos vegetais, os ácidos graxos saturados mais comuns são o palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0), e entre

os insaturados são o oleico (C18:1 ω 9), linoleico (C18:2 ω 6) e α -linolênico (C18:3 ω 3).

Em meados de 1950 estabeleceu-se a relação entre a incidência de doenças e o consumo de gorduras saturadas. Estudos mostraram que a ingestão de elevado teor de ácidos graxos saturados aumenta os níveis de colesterol total, as frações de colesterol de lipoproteínas de baixa densidade (LDLc), além de favorecer o aparecimento de doenças cardiovasculares, diabetes *mellitus*, câncer e doenças crônicas (BAUM et al., 2012). Por outro lado, a ingestão de ácidos graxos insaturados na dieta, acompanhado de redução do consumo de ácidos graxos saturados e *trans* está associada à melhora do metabolismo e transporte de gorduras, manutenção da função imune do organismo, integridade das membranas celulares, reduções do colesterol total, da LDLc e do risco de desenvolvimento de várias enfermidades. Além disso, podem ter efeitos favoráveis sobre a pressão sanguínea, mecanismo de coagulação e ritmo cardíaco, ajudar no crescimento e desenvolvimento infantil (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2010).

No final de 1920, alguns ácidos graxos insaturados passaram a ser classificados como essenciais, pois apresentavam papel fundamental na saúde, porém não eram sintetizados pelo organismo humano (VAZ et al., 2006). Os ácidos graxos essenciais são os ácidos das séries ω 3 e ω 6, que se diferenciam na posição da primeira dupla ligação, contando a partir do grupo metila terminal da cadeia do ácido graxo, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7. Estrutura química dos ácidos graxos essenciais.



A série ω_3 compreende o ácido graxo α -linolênico, do qual são gerados os ácidos eicosapentaenoico (EPA) e docosahexaenoico (DHA). Embora tenham níveis diferentes de contribuição para o organismo, o consumo desses ácidos é considerado bastante importante, pois reduz o risco de câncer, hipertensão, aterosclerose, desordens autoimunes, além de prevenir a hiperinsulinemia, exercer um efeito cardioprotetor e estar diretamente relacionado com propriedades antitrombóticas, anti-inflamatórias e hipolipidêmicas (RUBIO-RODRIGUEZ et al., 2010; GAO et al., 2013).

A ingestão recomendada de ω_3 é de 0,5 a 2% do valor energético, dependendo do país. Russo (2009) recomenda a ingestão de 1 g/dia para a prevenção de doenças cardiovasculares. Entre os sintomas de deficiência destes ácidos graxos estão, além do prejuízo no crescimento e reprodução, problemas de visão e redução de aprendizado. O ácido α -linolênico é encontrado em quantidades apreciáveis em sementes oleaginosas, como soja, canola e linhaça (MOZAFFARIAN; WU, 2011). Além dessas oleaginosas, estudos demonstram a presença deste ácido graxo em óleos de sementes de frutos. Jorge, Bertanha e Luzia (2011) averiguaram que o óleo de sementes de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Berg) é composto por quantidades significativas de α -linolênico (7%).

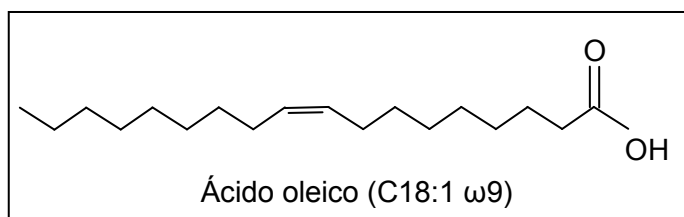
Na série ω_6 , o mais importante é o ácido linoleico. Este origina o ácido araquidônico (C20:4), que é abundante nos fosfolipídios das membranas celulares e desempenha um importante papel imunológico, dando origem a mediadores inflamatórios como às prostaglandinas, tromboxanas e leucotrienos. Esses mediadores participam da regulação da pressão sanguínea, frequência cardíaca, dilatação vascular, coagulação sanguínea, lipólise, integridade das membranas celulares, resposta imunológica e sistema nervoso central, além de atuarem inibindo a agregação das plaquetas junto às paredes dos vasos sanguíneos, evitando a trombose (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2010). Os sintomas de deficiência deste ácido graxo são retardo de crescimento, lesões de pele, insuficiência reprodutora, aumento da susceptibilidade a infecções e anemia. O ácido linoleico está presente de forma abundante em óleos vegetais como girassol, algodão, milho, soja, etc. (MARSZALEK; LODISH, 2005). Além disso, estudos comprovam a presença do ácido linoleico em óleos de sementes de frutos. Luzia e Jorge (2011) avaliaram o perfil de ácidos graxos do extrato de sementes de *Tamarindus indica* L., e constataram elevada quantidade de ácido linoleico (59%). Malacrida e Jorge (2012)

estudando o óleo de sementes de *Passiflora edulis* f. *flavicarpa* encontraram aproximadamente 87% de ácidos graxos insaturados, sobressaindo o linoleico (73%). Aranha e Jorge (2013) pesquisaram óleos de sementes de laranjas de diferentes variedades, detectando a presença de grandes quantidades de ácidos graxos, como o linoleico (24-32%). Silva e Jorge (2014) avaliando o óleo de sementes de melão detectaram a presença de 59% de ácido linoleico.

A razão entre o consumo de ácidos graxos $\omega 6/\omega 3$ na dieta é um importante fator para determinar a ingestão adequada de ácidos graxos, bem como prevenir o aparecimento de doenças como trombose, arritmias, artrite, asma e psoríase (PERINI et al., 2010). Estudos indicam que a relação de ingestão de $\omega 6/\omega 3$ varia dependendo da gravidade das doenças crônicas de cada ser humano, devido essas enfermidades serem multigênicas e multifatoriais. É recomendada a ingestão da menor proporção de ácidos graxos $\omega 6/\omega 3$ para reduzir o risco de várias doenças, visto que o excesso do $\omega 6$ pode interferir na incorporação de ácidos graxos essenciais nos fosfolipídios das membranas celulares e impedir a transformação do $\omega 3$ em seus derivados de cadeia longa (SIMOPOULOS, 2008).

Apesar de não ser considerado um ácido graxo essencial, o ácido oleico (Figura 8) exerce um efeito neutro sobre a colesterolemia, aumentando a fração HDLc, reduzindo o colesterol total, o nível da fração LDLc e a incidência de doenças cardíacas. Além disso, auxilia na prevenção do câncer, exerce ação antitrombótica e inibe a agregação plaquetária.

Figura 8. Estrutura química do ácido oleico.

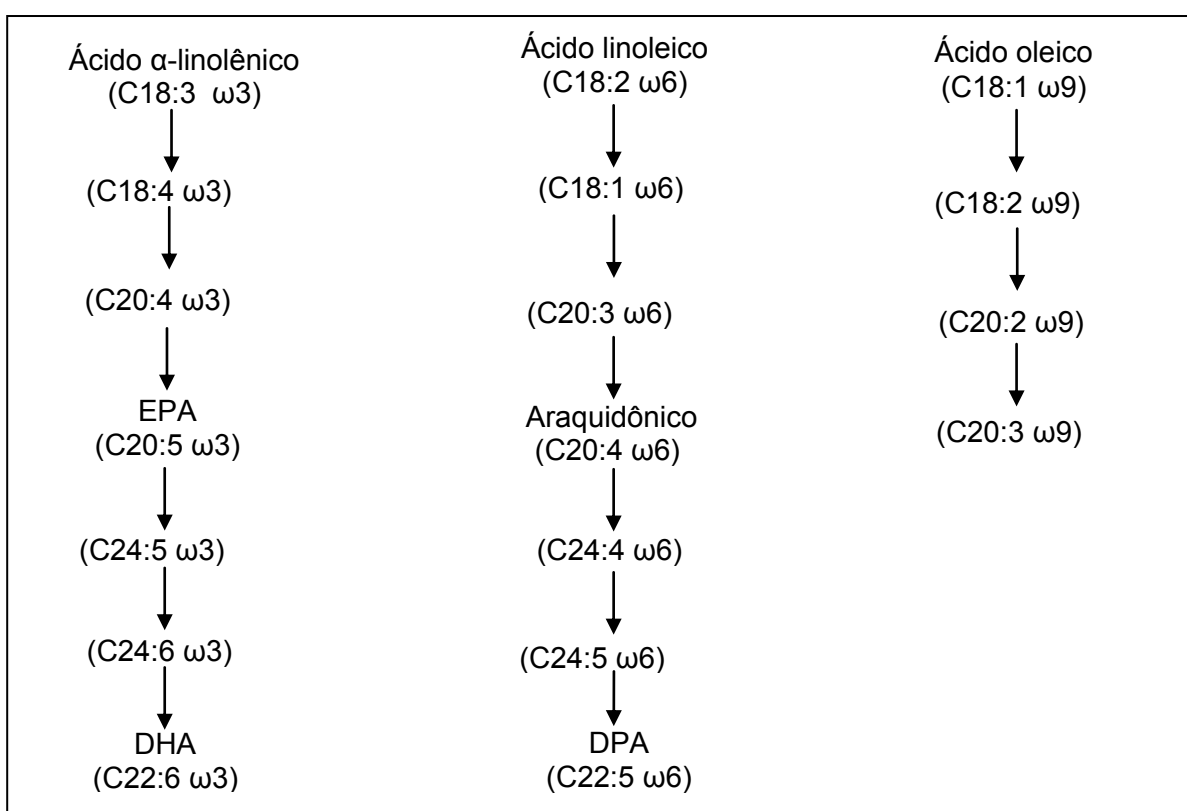


Estes ácidos graxos estão presentes tanto em espécies vegetais como animais (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2010). Malacrida, Kimura e Jorge (2011) pesquisando óleo de sementes de mamão (*Carica papaya* L.), averiguaram que o perfil de ácidos graxos é composto por 78% de ácidos graxos insaturados, com destaque para o oleico (71%). Silva e Jorge (2014) avaliando o óleo de sementes de

melão e abóbora detectaram a presença de 26 e 36% de ácido oleico, respectivamente.

Tanto os ácidos graxos essenciais, quanto o ácido oleico são metabolizados por sistemas enzimáticos, estando sujeitos à inibição do competidor. Os sistemas enzimáticos têm preferência pelos ácidos graxos $\omega 3$ e não existe nenhuma interconversão entre eles, conforme representado na Figura 9 (LEONARD et al., 2004).

Figura 9. Via biossintética dos ácidos graxos insaturados.



Fonte: adaptado de Leonard et al. (2004).

O perfil de ácidos graxos é um parâmetro muito importante pois, nutricionalmente, a população busca por óleos vegetais com elevada quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, porém com maior estabilidade oxidativa, ou seja, presença de ácidos graxos monoinsaturados (PARASHAR, 2010).

A reatividade dos ácidos graxos, e conseqüentemente a diminuição da estabilidade oxidativa do óleo, aumenta com o número de insaturações na cadeia carbônica. Sabe-se que o óleo se oxida 50 vezes mais rápido com a presença de elevada quantidade de ácido graxo linoleico do que com a mesma proporção de ácido graxo oleico (BRINKMANN, 2000). De acordo com Beardsell, Francis e Ridley

(2002), o perfil de ácido graxo considerado adequado em óleos comestíveis deve ter 80-90% de ácidos graxos monoinsaturados e o restante consistirem, principalmente de ácidos graxos poli-insaturados.

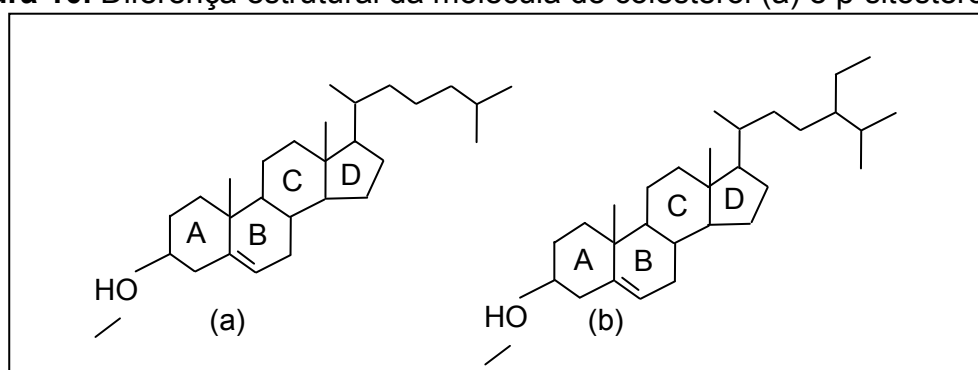
4.3. Fitosteróis

Esteróis são substâncias presentes e essenciais nas membranas celulares dos animais e vegetais. O conjunto de esteróis de origem vegetal é denominado de fitosteróis, que foi um termo proposto em 1897 por H. Thoms. Existem mais de 250 diferentes fitosteróis, sendo os mais comuns os insaturados. Quando as duplas ligações não estão presentes ou são quebradas pelo processo de hidrogenação, surgem os análogos fitostanóis (GUNSTONE, 2011).

Os fitosteróis são fitoquímicos definidos como alcoóis triterpênicos alifáticos, com elevado peso molecular e ponto de ebulição (140-170°C), incolores, estáveis às variações de temperatura e relativamente inertes. Quimicamente, apresentam similaridade estrutural com a molécula de colesterol (5 α -colesteno-3 β -ol). Ambos são formados por quatro anéis cíclicos (A, B, C, D), que exibem ligação *trans* formando um sistema de superfície α . O anel A está ligado a um grupo hidroxila pelo carbono 3 e o D, a uma cauda de hidrocarbonetos pelo carbono 17. Enquanto o B e C estão ligados a um grupo metila nos carbonos 10 e 13, respectivamente (GUNSTONE, 2011).

Porém, os fitosteróis se diferenciam do colesterol pela presença de cadeias carbônicas longas (28 ou 29 átomos de carbono) e radicais metila ou etila adicionais (Figura 10). A presença desses radicais faz com que a absorção do fitosterol (2-5%) seja menor do que a do colesterol (56%) (CLIFTON et al., 2009).

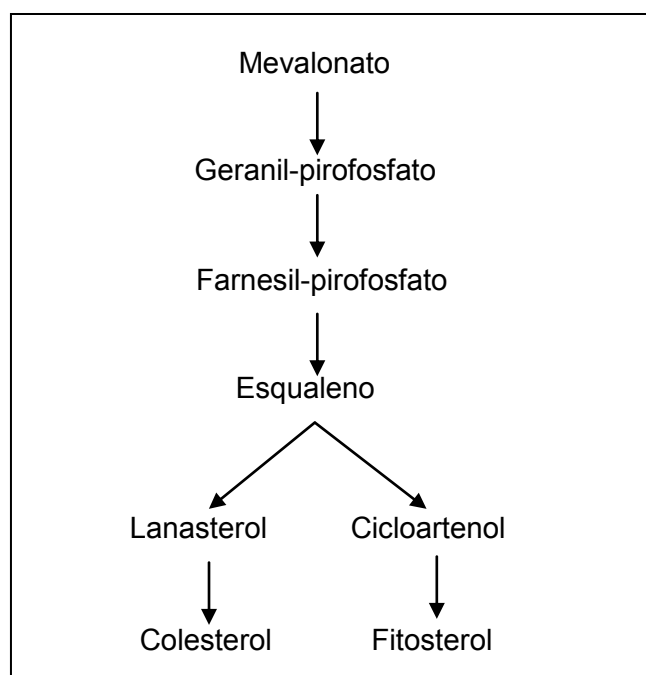
Figura 10. Diferença estrutural da molécula de colesterol (a) e β -sitosterol (b).



Fonte: adaptado de Yankah (2006).

A similaridade entre as moléculas de colesterol e fitosterol ocorre por ambos derivarem de uma mesma molécula. A biossíntese inicia-se com a formação do mevalonato, que sofre uma sequência de reações de condensação mediadas por enzimas, formando o geranyl-pirofosfato (dez átomos de carbono), o farnesil-pirofosfato (quinze átomos de carbono) e por fim, o esqualeno (trinta átomos de carbono). Em seguida, nas células animais ocorre a formação de uma molécula denominada lanosterol que após cerca de 200 reações (oxidação, perda e migrações dos grupos metila) dá origem ao colesterol; enquanto que nas células vegetais é formado o cicloartenol que após várias reações formam os fitosteróis (Figura 11). Os fitosteróis não são sintetizados pelos humanos, sendo sua concentração plasmática e tecidual, dependente da ingestão alimentar (MARANGONI; POLI, 2010).

Figura 11. Via biossintética do colesterol e fitosterol.

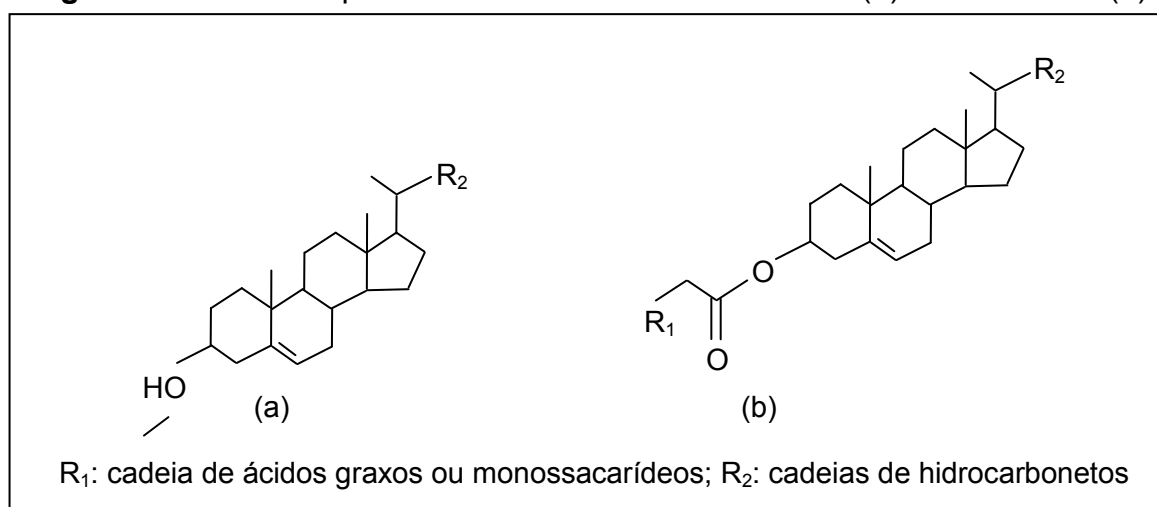


Fonte: adaptado de Yankah (2006).

De acordo com a quantidade de grupos metilas na posição C-4, os esteróis vegetais podem ser divididos em três grupos, o de dois carbonos (4-dimetil), um carbono (4-monometil) ou nenhum carbono (4-desmetil). O 4-dimetilesterol e o 4-monometilesterol são intermediários do 4-desmetilesterol, sendo encontrados em baixas concentrações nos tecidos vegetais (GUNSTONE, 2011).

Podem ser encontrados nos vegetais como esteróis livres e/ou esterificados com longa cadeia de ácidos graxos (25-80% do total de fitosteróis) ou glicosídeos (Figura 12). Quando na forma livre, são ligeiramente solúveis em óleo e se encontram incorporados às membranas celulares, fazendo parte da estrutura da bicamada lipídica, estabilizando e regulando a fluidez. Porém, na forma de ésteres de fitosteróis, a solubilidade aumenta para 20% e auxiliam na diferenciação e proliferação celular (VERLEYEN et al., 2002).

Figura 12. Estrutura química dos fitosteróis na forma livre (a) e esterificada (b).



Fonte: adaptado de Yankah (2006).

O β -sitosterol (24- α -etilcolesterol), campesterol (24- α -metilcolesterol) e estigmasterol ($\Delta^{22,24}$ - α -etilcolesterol) são encontrados em quantidades significativas representando 65, 30 e 3%, respectivamente, do total ingerido na dieta alimentar. Estão naturalmente presentes em sementes, cereais, castanhas, legumes, frutos e principalmente nos óleos vegetais. Silva e Jorge (2014) avaliando o óleo de sementes de uva, goiaba, melão e tomate detectaram a presença de 300, 465, 327 e 315 mg/100 g de fitosteróis totais, respectivamente, destacando o β -sitosterol. Luzia e Jorge (2013) analisando o óleo de sementes de marolo (*Annona crassiflora* Mart.) encontraram 683 mg/kg de fitosteróis totais, destacando o β -sitosterol (300 mg/kg), e concluíram também que a capacidade antioxidante e a estabilidade oxidativa do óleo é significativamente influenciada pelo teor de fitosteróis.

Os fitosteróis são considerados os principais constituintes da matéria insaponificável dos óleos vegetais e exercem uma grande influência nutricional,

embora não contribuam com propriedades químicas ou físicas importantes (MARANGONI; POLI, 2010). Fatores como a variedade do vegetal e as condições climáticas podem afetar a composição e a quantidade de fitosteróis presentes nos óleos vegetais. Processos como o refino, a desidratação e a isomerização podem contribuir para a perda de 10-70% de fitosteróis. Além disso, dependendo do grau de insaturação dos fitosteróis, há uma maior susceptibilidade dos mesmos à oxidação por espécies reativas de oxigênio, luz, íons metálicos e elevadas temperaturas, que os transformam em vários compostos de degradação como oligômeros, ésteres, hidróxidos e epóxidos (FERRARI et al., 1996). Estudos sobre os efeitos biológicos desses compostos foram realizados *in vivo* e *in vitro*, porém não estão totalmente elucidados, pois os resultados são controversos (HOVENKAMP et al., 2008).

Em óleos vegetais aquecidos, os fitosteróis têm ação antipolimerizadora. Pesquisas revelaram que a adição de 1 a 5% de β -sitosterol em óleos refinados de canola, girassol alto oleico e linhaça aquecidos a 180°C/72 h limitou significativamente a formação de polímeros de triacilglicerol (SINGH, 2013). Winkler e Warner (2008) estudando a adição de 1 e 2,5% de uma mistura de fitosteróis, que incluiu brassicasterol (3,8%), campesterol (26,9%), campestanol (0,6%), estigmasterol (17,2%), β -sitosterol (48,2%), sitostanol (1,1%), Δ 5-avenasterol (1,3%) e Δ 7-estigmasterol (0,8%), em óleo de soja aquecido por 8 h verificaram uma diminuição significativa na polimerização.

Biologicamente, os fitosteróis possuem efeito hipocolesterolêmico, que é conhecido desde 1950. Reduzem a concentração sérica de colesterol e da LDLc sem alterar os níveis da HDLc e triglicerídios, oferecendo benefícios à saúde como a diminuição do risco de doenças cardíacas. O mecanismo de redução do colesterol ocorre basicamente por competição. Devido aos fitosteróis serem mais hidrofóbicos que o colesterol e possuírem grande afinidade com as moléculas envolvidas na digestão de gorduras ocorre o deslocamento do colesterol das moléculas próximas à parede intestinal. Logo, essas moléculas ficam saturadas de fitosteróis, impedindo a absorção do colesterol pelos enterócitos (MARANGONI; POLI, 2010).

Até 1970, as doses recomendadas de fitosteróis para a redução do nível de colesterol no sangue eram de 9-30 g/dia. Porém, algumas pesquisas mostraram que a ingestão de elevadas doses de fitosteróis não surtiam o efeito desejado, pois estes não eram solubilizados ou finamente dispersados sobre os alimentos utilizados na dieta. Além disso, descobriram que podia promover efeitos adversos, como a

diminuição na concentração sanguínea de β -caroteno em 25%, a de α -caroteno em 10% e a de vitamina E em 8%; além do acúmulo no plasma e nos tecidos (sitosterolemia) devido à baixa excreção biliar (YANKAH, 2006).

Estudos posteriores demonstraram que pequenas quantidades de fitosteróis (1,5-3 g/dia) são capazes de reduzir eficazmente a absorção de colesterol no intestino em 30%, os níveis de LDLc no plasma em 5-15% e o risco de doenças cardiovasculares em 25%, sendo que a ação de redução do colesterol é mais acentuada com a ingestão de 4-desmetilesteróis. Ainda comprovaram que o consumo de fitosteróis como parte de uma dieta saudável pode evitar a necessidade de medicamentos para indivíduos com níveis moderadamente elevados de colesterol (MARANGONI; POLI, 2010). Contudo, o consumo diário de fitosteróis deve corresponder a 2g/dia e estar associado a outras mudanças de hábitos alimentares (EUSSEN et al., 2010).

Os fitosteróis também têm outras propriedades biológicas, tais como atividades antioxidante (Δ 5-avenasterol, citrostadienol, vernosterol e Δ 7-avenasterol), anticancerígena, pró-oxidante, antineoplásica, ação estrogênica no sistema reprodutivo, antiaterogênica, imunomoduladora, anti-inflamatória, antitumoral, antipirética, antibacteriana e antifúngica (RUDKOWSKA, 2010).

4.4. Tococromanóis

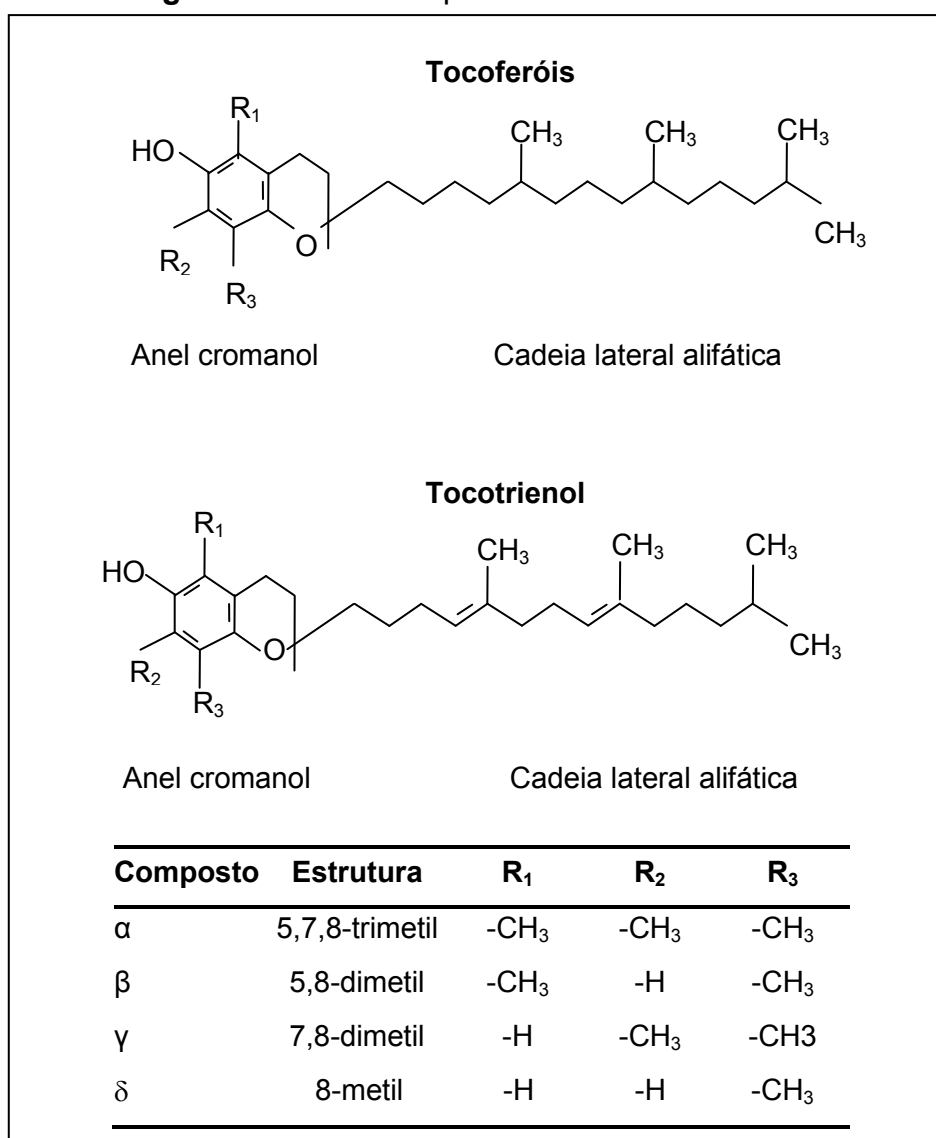
Os tococromanóis pertencem a um grupo de compostos com atividade de vitamina E, e desempenham um fundamental papel na nutrição e na saúde humana. O termo vitamina E foi introduzido por Evans e Bishop, em 1922, ao observarem que a ausência de um fator alimentício lipossolúvel na dieta de ratas grávidas resultava na reabsorção ou morte fetal, enquanto que a ovulação e concepção continuavam a ser realizadas normalmente (BELL, 1987).

São compostos monofenólicos amarelo-claro, inodoros, viscosos, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos (éter, acetona, clorofórmio, metanol, álcool etílico e metílico). Além disso, são facilmente oxidados na presença de calor, luz, metais e de meios alcalinos. Oxidam-se mais lentamente em atmosfera de oxigênio na ausência de luz, mesmo em temperaturas superiores a 200°C. No entanto, na presença de oxigênio, a estabilidade do α -tocoferol diminui pela metade a cada 10°C acima de 40°C (MARTINS, 2006).

Esses compostos compreendem duas séries homólogas, que são os

tocoferóis e tocotrienóis. Ambos possuem estrutura química básica semelhante, consistindo de um núcleo cromanol, formado por dois anéis, um fenólico e outro heterocíclico, ligados a uma longa cadeia lateral isoprenoide alifática. Porém, os tocoferóis, originários das palavras gregas *tokos*, que significa nascimento, e *pherein*, que significa transportar, são derivados do tocol, possuem uma cadeia lateral isoprenoide saturada, três centros quirais e conseqüentemente, oito possibilidades estereoisoméricas. Enquanto que, os tocotrienóis têm cadeia lateral insaturada, um centro quiral e duas formas estereoisoméricas (Figura 13).

Figura 13. Estrutura química dos tococromanóis.



Fonte: Cerqueira; Medeiros e Augusto (2007).

Devido à desigualdade da cadeia lateral, os tocoferóis e tocotrienóis diferem em algumas propriedades bioquímicas, como a solubilidade, visto que a presença

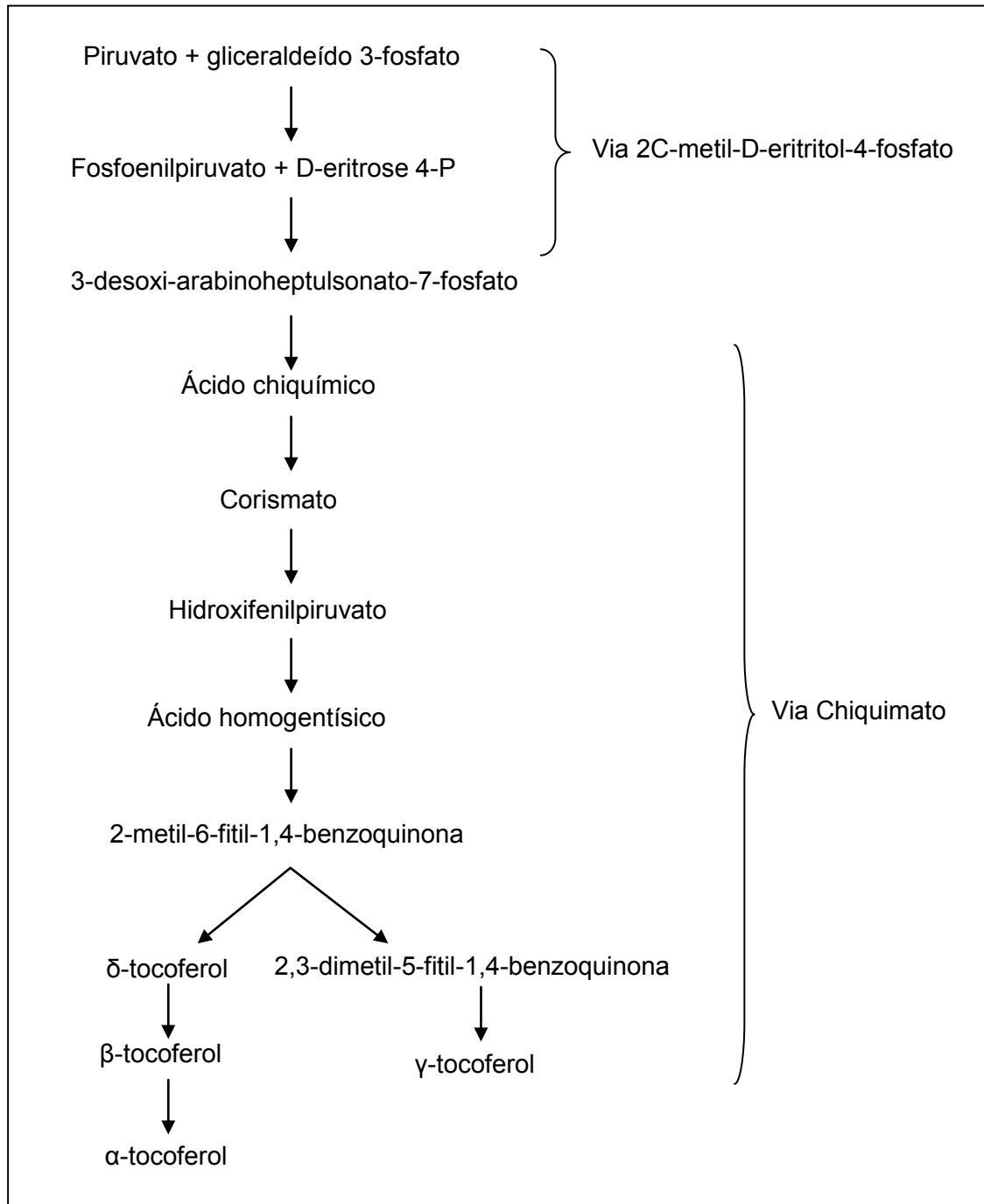
das duplas ligações permite maior mobilidade nas membranas celulares. Ambos os grupos apresentam quatro isômeros distintos (α -, β -, γ -, δ -), sendo que a forma β - e γ - são isômeros estruturais, enquanto que o α - e δ - diferem do β -, γ - por possuírem um grupo metila a mais ou a menos ligado ao anel aromático (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007).

A biossíntese dos tocoferóis foi elucidada em 1979, porém é realizada apenas por organismos fotoautotróficos, incluindo plantas e seres fotossintetizantes. Essa biossíntese ocorre por duas vias, a do 2C-metil-D-eritritol-4-fosfato e do chiquimato. A primeira via é comum para vários isoprenoides, formando o anel hidroxicromanol, enquanto que a outra forma, a cadeia lateral lipofílica. A partir da ação enzimática da γ -tocoferol metiltransferase sobre o δ - e γ -tocoferol, há a formação do β - e α -tocoferol, respectivamente (Figura 14). As mesmas enzimas que sintetizam os tocoferóis são responsáveis também pela síntese dos tocotrienóis (MUNNÉ-BOSCH; FALK, 2010).

As principais fontes de tocoferóis são germe de trigo, sementes oleaginosas, gema de ovo, fígado e óleos vegetais, e de tocotrienóis são óleo de palma e farelo de arroz (BATISTA; COSTA; PINHEIRO-SANT'ANA, 2007). O conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis em óleos dependem da espécie do vegetal, das condições climáticas de crescimento e colheita, estágio de maturação das sementes, presença de ácidos graxos insaturados, processos de extração e refinação do óleo. Além disso, óleos refinados contêm um teor reduzido em até 80%, de acordo com as condições de processamento e armazenamento, devido à exposição à luz, oxigênio e elevadas temperaturas (DEL CARO et al., 2006). Luiza e Jorge (2012; 2013) avaliando os óleos de sementes de *Annona crassiflora* Mart., *Annona muricata* L. e *Annona squamosa* L. verificaram a presença de 139, 32 e 19 mg/kg de tocoferóis totais, respectivamente. Malacrida, Kimura e Jorge (2011) estudando o óleo de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) se depararam com a presença de grande quantidade de α -tocoferol (51 mg/kg), e conseqüentemente de tocoferol total (74 mg/kg). Silva e Jorge (2014) analisando óleos de sementes de melão encontraram 270 mg/kg de tocoferóis totais, destacando-se o γ -tocoferol.

Os tocoferóis têm poder antioxidante 250 vezes maior que o antioxidante sintético butilhidroxitolueno (BHT), agindo a níveis inferiores a 2.000 mg/kg, porém, em elevadas concentrações e na presença de traços de ferro e de sais de cobre podem agir como pró-oxidantes. Jung e Min (1990), definiram concentrações ótimas

Figura 14. Via biossintética dos tocoferóis.



Fonte: adaptado de Munné-Bosch e Falk (2010).

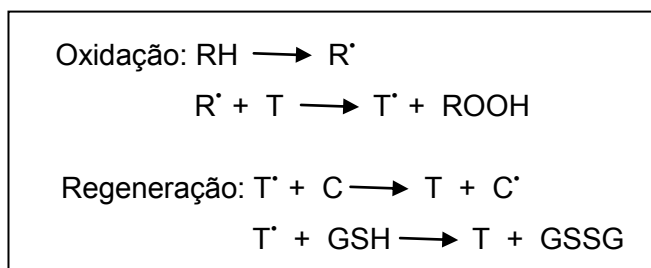
de 100 mg/kg para α -, 250 mg/kg para γ - e 500 mg/kg para δ -tocoferóis para aumentar a estabilidade oxidativa de óleos de soja purificados e armazenados no escuro, à temperatura de 55°C. Os tocoferóis apresentaram significantes efeitos pró-oxidantes em concentrações acima destes níveis.

Além disso, os tocoferóis aumentam a estabilidade oxidativa de óleos vegetais, além de reduzirem a peroxidação de ácidos graxos poli-insaturados, e

consequentemente, os danos causados pelo radical peroxila (ROO^{\bullet}) ao endotélio vascular e tecido cardíaco (CLARKSON; THOMPSON, 2000). Como resultado da peroxidação de ácidos graxos poli-insaturados ocorre a produção de malondialdeído dentro das membranas fosfolipídicas. Logo, os tocoferóis doam hidrogênios fenólicos aos radicais lipídicos livres, impedindo a propagação da reação em cadeia nas membranas fosfolipídicas ao formar produtos relativamente estáveis (hidroperóxidos) e um radical tocoferila (T^{\bullet}). Esse radical tem menor capacidade de difundir a oxidação lipídica e ao reagir com outros radicais, tanto peroxila quanto tocoferila, formam produtos estáveis. Uma única molécula de tocoferol pode reagir com até 120 radicais livres (GUNSTONE, 2011).

Quando o processo de lipoperoxidação é intenso, o tocoferol pode ser totalmente convertido no T^{\bullet} , perdendo sua ação como antioxidante. Entretanto, o T^{\bullet} é regenerado por substâncias, como a vitamina C e glutadiona reduzida (GSH), entre outras, sendo, novamente, reduzido a α -tocoferol e glutadiona (GSSG), como mostra a Figura 15 (YANKAH, 2006).

Figura 15. Oxidação e regeneração do tocoferol.



Estudos demonstraram que a atividade antioxidante dos tocoferóis, *in vitro*, decresce do δ - ao α -tocoferol. Contudo, essa ordem pode ser alterada por diversos fatores como temperatura, disponibilidade de oxigênio, exposição à luz, entre outros (CHAIYASIT et al., 2007).

Os tocoferóis também são precursores da vitamina E *in vivo*, porém seus isômeros não são interconvertidos no organismo. O α -tocoferol é a forma com atividade de vitamina E biologicamente mais ativa em funções fisiológicas. A diferença de atividade decorre do acúmulo e distribuição diferencial desses isômeros no corpo dos seres vivos. A retenção é mediada por uma proteína de transferência de α -tocoferol hepática, que se liga preferencialmente ao α -tocoferol e aumenta, portanto, sua transferência para a membrana celular, determinando sua maior

atividade vitamínica em relação às demais isoformas. O α -tocoferol também tem menor excreção fecal e é oxidado mais lentamente do que os outros isômeros (ROMERO et al., 2007).

Essa atividade vitamínica é resistente ao aquecimento e a ácidos, mas instável frente a álcalis, luz ultravioleta e oxigênio. É destruída quando em contato com gorduras rancificadas, chumbo e ferro (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2010). Os valores para vitamina E são expressos como α -tocoferol equivalente, estando os fatores de conversão dos diversos isômeros naturais apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Fator de conversão para a atividade de vitamina E.

Tocoferol	Conversão para α-tocoferol equivalente
α -tocoferol	1,00
β -tocoferol	0,40
γ -tocoferol	0,10
δ -tocoferol	0,01

Fonte: Mclaughlin e Weihrauch (1979).

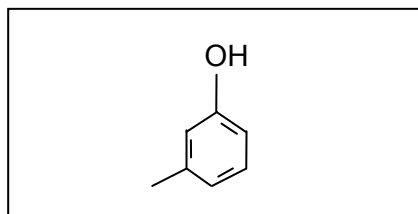
Há estudos que relacionam a presença de tocoferóis com a ação anticancerígena, sugerindo que o α -tocoferol reduz de 34-53% o risco de câncer no pulmão. Além disso, os tocoferóis auxiliam no aumento da função imune, na redução da mortalidade pela isquemia do coração, na agregação plaquetária, na formação de coágulos e na fertilidade masculina (SHALAB; EL-ZORBA; KAMEL, 2004; YANG et al., 2013).

4.5. Compostos fenólicos

O termo compostos fenólicos refere-se a um grupo de moléculas orgânicas distribuído no reino vegetal, que engloba mais de 8.000 compostos com elevado grau de polimerização, presentes nos vegetais nas formas livres, complexados a açúcares e proteínas, além de se apresentarem também como ésteres e metil ésteres (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006). Historicamente foram considerados como componentes antinutricionais, porque alguns, como os taninos, eram apresentados como tendo efeitos adversos ao metabolismo humano. São produtos secundários do metabolismo vegetal, ou seja, não participam diretamente

do crescimento das plantas. Apresentam no mínimo um anel aromático em sua estrutura com uma ou mais hidroxilas (Figura 16) (LEE et al., 2005).

Figura 16. Estrutura química básica dos compostos fenólicos.



Por apresentarem uma grande diversidade estrutural são multifuncionais e podem ser classificados pelo tipo de esqueleto principal (Tabela 3), em que C6 corresponde ao anel benzênico e Cx à cadeia substituinte com x átomos de carbono. São, na maioria das vezes, de grande polaridade e susceptíveis à ação de enzimas (OLDONI, 2007).

Tabela 3. Classificação dos compostos fenólicos.

Esqueleto principal	Classes
C6	Fenóis simples, benzoquinonas
C6-C1	Ácidos fenólicos
C6-C2	Acetofenonas e ácidos fenilacéticos
C6-C3	Fenilpropanoides, ácido cinâmicos, fenilpropenos, cumarinas, isocumarinas e cromonas
C6-C4	Naftoquinonas
C6-C1-C6	Xantonas
C6-C2-C6	Estilbenos, antraquinonas
C6-C3-C6	Flavonoides e isoflavonoides
(C6-C3-C6) ₂	Lignanas
(C6-C3) ₂	Diflavonoides
(C6) _n	Melaninas vegetais
(C6-C3) _n	Ligninas
(C6-C1) _n	Taninos hidrolisáveis
(C6-C3-C6) _n	Taninos condensados

Fonte: Oldoni (2007).

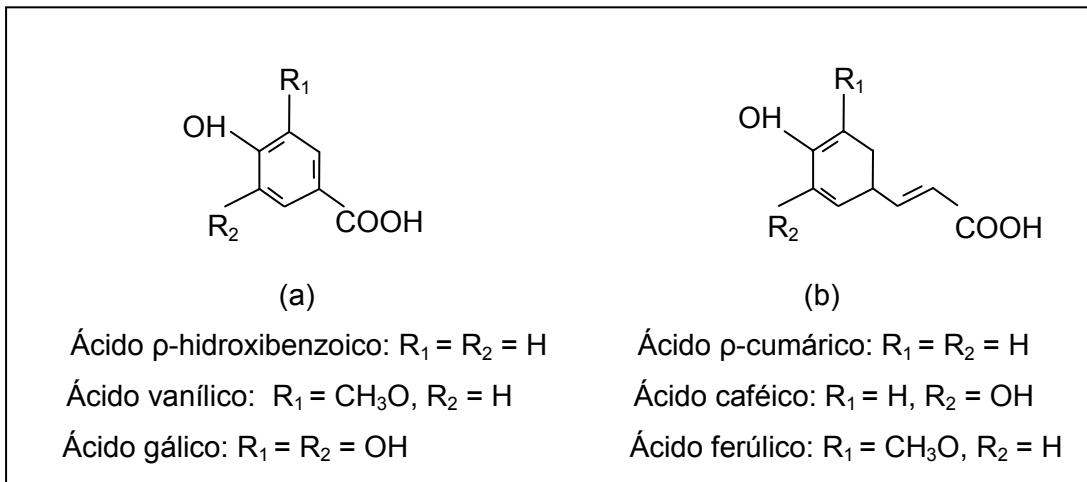
Podem interagir com muitos outros componentes alimentares, como carboidratos, proteínas e lipídios, afetando sua biodisponibilidade e bioatividade (JAKOBEK, 2015).

Apenas pequenas quantidades de compostos fenólicos estão presentes em óleos vegetais comerciais, visto que grande parte desses compostos é removida durante as etapas de refino, com exceção do azeite de oliva virgem, que é fonte de, pelo menos, 30 compostos fenólicos diferentes (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Silva e Jorge estudando os óleos de sementes de goiaba, maracujá e graviola encontraram grandes quantidades de compostos fenólicos totais, destacando o ácido p-cumárico, ácido salicílico e epicatequina, respectivamente. Malacrida, Kimura e Jorge (2011) analisando o óleo de sementes de mamão verificaram a presença de 95,76 mg EAG/100 g de compostos fenólicos totais.

Em sementes oleaginosas, 30% dos compostos fenólicos encontrados são de ácidos fenólicos. Esses ácidos caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais hidroxilas e/ou metoxilas na molécula (BRUNETON, 2009). São divididos em dois grupos (Figura 17), sendo que o primeiro é composto pelos derivados do ácido hidroxibenzoico, constituídos por sete átomos de carbono (C6-C1) e grupo carboxílico ligado ao anel aromático. São os mais simples e bastante encontrados na natureza. O segundo é formado pelos derivados do ácido hidroxicinâmico, que possuem nove átomos de carbono (C6-C3), dos quais três formam uma cadeia lateral. Os ácidos fenólicos, podem se apresentar sob sua forma livre, ligados entre si ou com outros compostos. Apresentam-se também na forma *cis* e *trans* devido à presença da ligação dupla na cadeia lateral (SOARES, 2002).

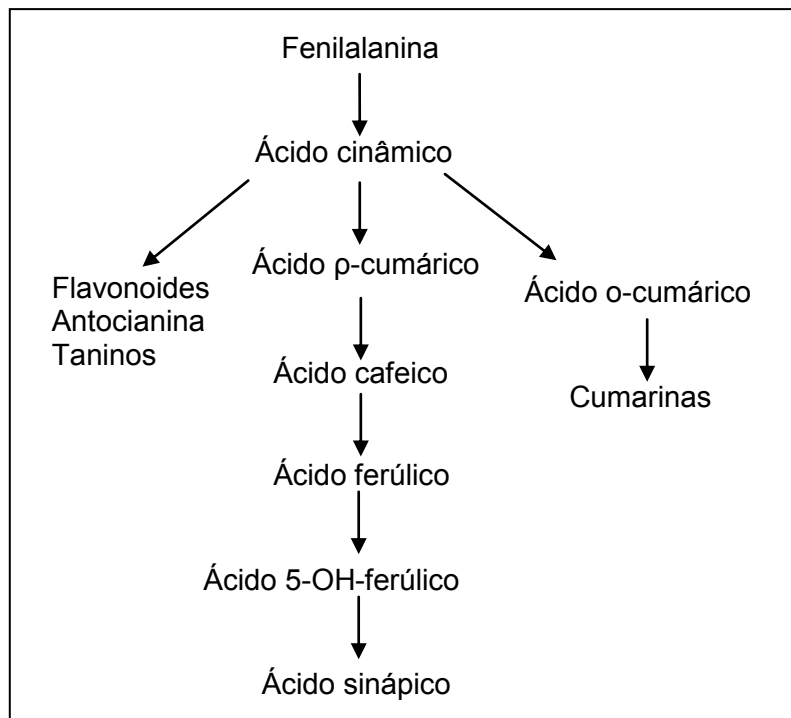
A biossíntese dos compostos fenólicos inicia-se com o metabolismo do fenilpropanoide. A fenilalanina passa por desaminação pela enzima fenilalanina amônia liase formando ácido cinâmico. As vias subsequentes envolvem reações de hidroxilação do ácido cinâmico (Figura 18).

Figura 17. Estrutura química dos compostos fenólicos derivados dos ácidos hidroxibenzoico (a) e hidroxicinâmico (b).



Fonte: adaptado de Soares (2002).

Figura 18. Via biossintética dos compostos fenólicos.



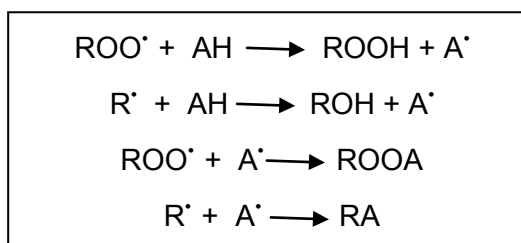
Fonte: adaptado de Winkel-Shirley (2002).

Nas plantas, os compostos fenólicos são responsáveis pela fotoproteção, defesa contra micro-organismos, insetos e raios ultravioletas. Em alimentos são responsáveis pela cor, adstringência, odor, sabor e estabilidade oxidativa (LIU, 2006). Além disso, os compostos fenólicos biologicamente são responsáveis pela redução nos riscos de câncer, doenças cardíacas e neurodegenerativas, alterações

no sistema nervoso, modulação da atividade de algumas enzimas específicas, inibição da proliferação celular, ação antialérgica, anti-inflamatória, antiviral e anticolesterolêmica (ARTS, 2008; ROSSI et al., 2010).

Porém, a propriedade mais marcante dos compostos fenólicos é a ação antioxidante (Figura 19), pois atuam em concentrações relativamente baixas. Cada composto fenólico tem um poder antioxidante diferente, visto que a eficiência está relacionada com a posição e quantidade dos grupos hidroxilas e também com a proximidade do grupo $-CO_2H$ em relação ao grupo fenila (BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006).

Figura 19. Mecanismo de ação dos antioxidantes fenólicos.



Fonte: adaptado de Shahidi e Naczk (2004).

Quanto maior a quantidade de hidroxilas e de ligações olefínicas adicionais no anel C, mais potencializada será sua atividade antioxidante. Estas características desempenham uma função importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na etapa de propagação do processo oxidativo. Os intermediários formados pela ação destes antioxidantes são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias, impedindo a oxidação de vários ingredientes do alimento, particularmente de lipídios (CHUN et al., 2005). Porém, em determinadas condições experimentais, os compostos fenólicos podem aumentar (efeito pró-oxidante) a formação de radicais hidroxilas por reações do tipo Feton (PUPPO, 1992).

5. Oxidação lipídica

A rancificação dos óleos vegetais é considerada um dos problemas mais sérios na indústria alimentícia, já que conduz ao desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis em óleos comestíveis. A degradação de lipídios pode ocorrer por reações catalisadas por enzimas provenientes de alimentos ou micro-

organismos (rancidez hidrolítica) ou por reações com oxigênio (rancidez oxidativa) (ARAÚJO, 2011).

Os efeitos das reações hidrolíticas podem ser minimizados por armazenamento a frio, embalagens adequadas e esterilização. No entanto, a rancidez oxidativa é um fenômeno espontâneo, inevitável e irreversível com uma implicação direta no valor comercial quer dos óleos vegetais, quer de todos os produtos que a partir deles são formulados. A reação de oxidação pode ser definida como o processo de adição de oxigênio ou remoção de hidrogênio (CHOE; MIN, 2006).

Dependendo do tipo de oxigênio que reage com os óleos vegetais há diferentes mecanismos de oxidação. Primeiramente, o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$) reage com radicais lipídicos promovendo a autooxidação, que é uma reação em cadeia. No entanto, a oxidação durante a estocagem da matéria-prima ou do produto final, processamento e tratamento térmico, ocorre por influência dos agentes catalisadores, como luz, traços de metais, metaloproteínas, enzimas e calor (CHOE; MIN, 2006).

A oxidação lipídica pode provocar modificações nas qualidades funcionais, sensoriais, e, principalmente nutricionais dos óleos, devido à diminuição do nível de ácidos graxos essenciais, vitaminas lipossolúveis, carotenoides e fitosteróis; aumento dos ácidos graxos livres, que está normalmente associado com o decréscimo da tensão superficial do óleo; aumento do peso molecular dos ácidos graxos; elevação da viscosidade; diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma. Além disso, pode tornar os alimentos impróprios para o consumo, devido à alteração da integridade e da segurança dos alimentos com a formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (NAWAR, 2007).

Esses compostos oriundos da oxidação podem influenciar outros constituintes, interferindo, por exemplo, na absorção de proteínas e ácido fólico pelo organismo. Representam riscos para a mucosa intestinal, causam alterações patológicas, inibem a atividade de diversas enzimas, aumentam o colesterol e os peróxidos no sangue, ativando o processo de aterosclerose, e interagem com o DNA, funcionando como promotores da carcinogênese (KARPINSKA; BOROWSKI; DANOWSKA-OZIEWICZ, 2001).

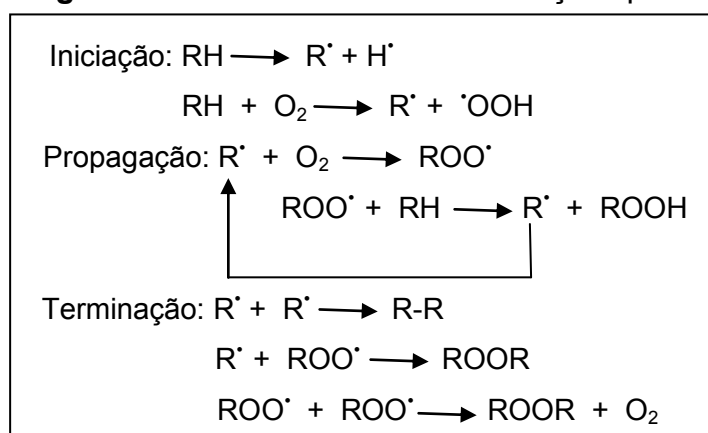
Por isso, é recomendado o uso de óleos de boa qualidade no preparo dos alimentos e que permaneçam estáveis por longos períodos de tempo. O Brasil não

tem nenhum regulamento que define legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras, após passarem por modificações e alterações como autooxidação e oxidação térmica. Porém, recomenda-se que a quantidade de ácidos graxos livres não seja superior a 0,9%; o teor de compostos polares não seja maior que 25%; e, os valores de ácido linolênico do óleo usado não devam ultrapassar o limite de 2%. Diante dessas recomendações, aconselha-se, do ponto de vista prático, combinar pelo menos três provas simples para estabelecer o ponto de descarte dos óleos vegetais (BRASIL, 2005).

5.1. Autooxidação

A autooxidação é uma reação de baixa energia de ativação, bastante importante e complexa, que abrange um grande número de reações interrelacionadas (ARAÚJO, 2011). As reações autocatalíticas são divididas em três etapas (Figura 20).

Figura 20. Rota clássica da autooxidação lipídica.



Fonte: adaptado de Chaiyasit et al. (2007).

Na fase inicial ou de indução formam-se os radicais livres pela retirada de um átomo de hidrogênio do carbono adjacente à dupla ligação do ácido graxo insaturado, originando moléculas com elétrons não pareados. Essa reação não ocorre de forma espontânea, sendo necessária a presença de catalisadores, tais como luz visível, radiação ultravioleta, íons metálicos e metaloproteínas. Os radicais são substâncias mais energéticas e instáveis. Este processo é lento, há um baixo consumo de oxigênio e pequena formação de peróxidos, não havendo alterações no odor ou sabor do óleo (POKORNY; YANISHLIEVA; GORDON, 2001).

A propagação é a principal etapa do processo oxidativo. Após a formação suficiente de radicais livres, a reação em cadeia é propagada pela ligação do oxigênio ao radical, formando o radical ROO[•]. Por fim, como na fase de iniciação, ocorre a transferência de hidrogênio da espécie não radicalar para o radical ROO[•], formando novos radicais e hidroperóxidos. A formação desses compostos pode ser repetida, em cadeia, por inúmeras vezes. Em média, cada radical livre forma de 10-100 moléculas de hidroperóxidos. Devido à instabilidade dos hidroperóxidos formados, estes se decompõem em hidrocarbonetos, ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis. A reação se repete resultando em um processo autocatalítico. Nesta fase, é possível detectar a presença de odor e sabor de ranço característico, que tende a aumentar rapidamente (OZAWA; GONÇALVES, 2006).

A fase de terminação caracteriza-se pela redução da quantidade de ácidos graxos insaturados no sistema e formação de compostos químicos altamente reativos, que se interagem formando produtos estáveis como cetonas, éteres, aldeídos, álcoois, alcanos, hidroperóxidos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Estes produtos são voláteis e tóxicos, causando fortes odores e sabores de ranço, alterações de cor, viscosidade e composição lipídica do alimento (SHAHIDI, 2005).

Para prevenir a autooxidação dos óleos é necessário diminuir a incidência de todos os fatores que a favorecem, ou seja, evitar a presença de traços de metais como ferro, cobre e cromo; impedir o contato com oxigênio e elevadas temperaturas; eliminar as substâncias pró-oxidantes e bloquear a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam inibindo ou retardando o processo de oxidação dos lipídios (CHOE; LEE; MIN, 2005).

5.2. Oxidação térmica

A química da oxidação de lipídios em elevada temperatura é complexa, pois envolve simultaneamente reações oxidativas e termolíticas. Além disso, os ácidos graxos insaturados são mais susceptíveis à oxidação térmica do que os saturados, devido a baixa energia de ativação para formação de radicais (PRZYBYLSKI et al., 1993). Na termoxidação, reações radicalares são desencadeadas pelo aumento da temperatura (180°C) que quebra ligações covalentes (C-C ou C-H) em posições específicas na cadeia e forma uma variedade de radicais lipídicos, seguido de reações com o oxigênio para formação de peróxidos (NAWAR, 2007).

Os ácidos graxos insaturados, sob ação do calor, geram monohidroperóxidos como produtos de sua reação. Formados rapidamente, eles reagem para formar uma variedade de produtos secundários da oxidação, como compostos polares, incluindo dímeros, polímeros, produtos de degradação voláteis e não voláteis. Essas substâncias podem agir como pró-oxidantes, além disso provocam modificações físico-químicas nos óleos que passam a apresentar espumas e fumaças, desenvolvem odor desagradável e se tornam viscosos e escuros. A mudança na coloração ocorre devido à isomerização e migração de duplas ligações, que levam à conjugação das mesmas. Essa conjugação induz a absorção de quantidades maiores de luz azul, provocando um aumento de cores laranja e marrom no óleo (LIMA; GONÇALVES, 1994). Além disso, a presença desses compostos de degradação são fatores de risco para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares (COIMBRA et al., 2007).

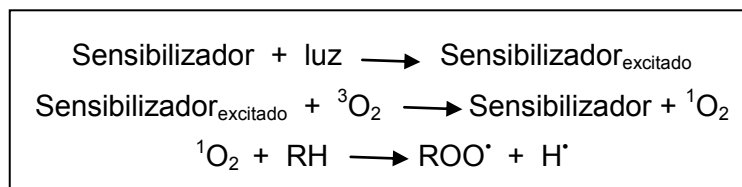
A distribuição dos produtos oriundos da termoxidação pode ser diferente em relação a distribuição destes em temperatura ambiente, devido às diversas energias de ativação envolvendo diferentes ligações (SIMIC; JOVANOVIĆ; NIKI, 1992). Na termoxidação é importante manter a relação superfície/volume, pois o incremento desta relação significa uma maior superfície do óleo em contato com o ar, afetando a velocidade das reações oxidativas. De um modo geral, se utilizam valores de 0,5 a 1,0/cm, pois correspondem àqueles normalmente usados nas frituras em fritadeiras domésticas e frigideiras, respectivamente (DOBARGANES; MÁRQUEZ-RUIZ; PÉREZ-CAMINO, 1993).

5.3. Fotoxidação

O mecanismo da fotoxidação ocorre de forma diferenciada da autoxidação mediada por radicais livres e utiliza uma rota alternativa na formação de hidroperóxidos (Figura 21). Existem dois tipos de reações induzidas pela luz, a reação fotossensibilizada e a fotoinduzida. A fotossensibilizada é promovida por espécies que absorvem luz, mas não sofrem alteração química permanente, enquanto na induzida, a energia radiante produz espécies reativas, iniciando uma nova reação. O efeito fotoquímico direto da luz nos ácidos graxos ocorre na presença de componentes naturalmente presentes no sistema lipídico e em presença de luz. Estes componentes são conhecidos como fotossensibilizadores ou

cromóforos, devido à sua capacidade de capturar e concentrar energia luminosa (POKORNY; YANISHLIEVA; GORDON, 2001).

Figura 21. Processo de fotoxidação.



Fonte: adaptado de Shahidi (2005).

A fotoxidação é a reação direta da luz ativada e do oxigênio singlete com ácidos graxos insaturados formando hidroperóxidos. Neste processo não há período de indução e nem reação em cadeia. Primeiramente, moléculas fotossensíveis, como clorofila, mioglobina e riboflavina absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na região do visível (380-780 nm) e a transferem para o ${}^3\text{O}_2$, transformando-o em ${}^1\text{O}_2$. Esse reage 1.500 vezes mais rápido que o oxigênio no estado fundamental, produzindo hidroperóxidos, que rapidamente se degradam originando compostos indesejáveis. A quantidade de hidroperóxidos formada é proporcional ao total da quantidade de luz absorvida e a velocidade de formação de hidroperóxidos é 10 a 30 vezes maior que na autoxidação, por não ter o período de indução (SHAHIDI, 2005).

6. Óleos compostos

Uma das mais importantes propriedades dos óleos e das gorduras para fins alimentícios é a sua estabilidade térmica, principalmente quando submetidos a temperaturas elevadas durante os processos de fritura para preparação dos alimentos ou à temperatura ambiente por tempo prolongado para seu armazenamento com conservação das propriedades (MOGHARBEL; FREITAS, 2003).

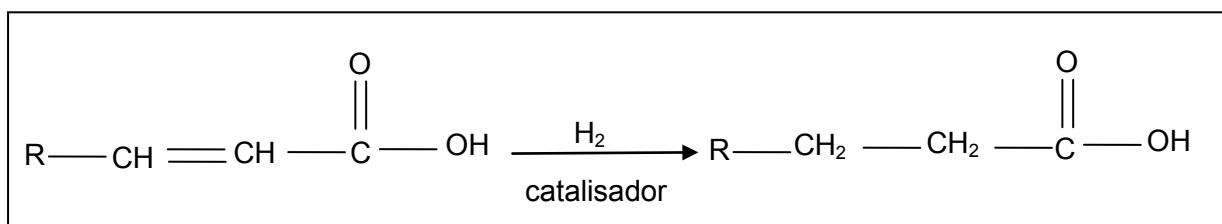
A Organização Mundial da Saúde (OMS) revela a existência de três parâmetros para considerar um óleo como sendo ideal. Dentre os parâmetros tem a proporção de ácidos graxos saturados, mono e poli-insaturados (1:1,5:1), a razão de ácidos graxos essenciais (5:1 ou 10:1 ω_6/ω_3 na dieta), e a presença de antioxidantes (WHO, 2008). Porém, alguns óleos vegetais apresentam limites de utilização em consequência da composição química e características físicas, pois

embora tenham um perfil nutricional excelente, não possuem boa estabilidade oxidativa, visto que esta depende principalmente do conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados. Quanto maior o número de ligações duplas presentes nos ácidos graxos, maior é a taxa de oxidação, e conseqüentemente menor a estabilidade (STEENSON; MIN, 2000).

A modificação da composição de ácidos graxos pode ser realizada por meio da hidrogenação e interesterificação, diminuição do conteúdo de ácido linolênico ou formulação de óleos compostos (CUESTA et al., 1993; SU; WHITE, 2004).

Por meados de 1960, iniciou o processo de hidrogenação dos óleos vegetais. A hidrogenação parcial e/ou total (Figura 22) consiste no aquecimento e exposição do óleo sob pressão ao hidrogênio, em presença de um catalisador, geralmente o níquel. Este processo diminui a quantidade de ácidos graxos insaturados nos óleos e aumenta seu ponto de fusão, o que está associado à maior estabilidade oxidativa e melhor consistência (O'BRIEN, 2008).

Figura 22. Reação de hidrogenação.



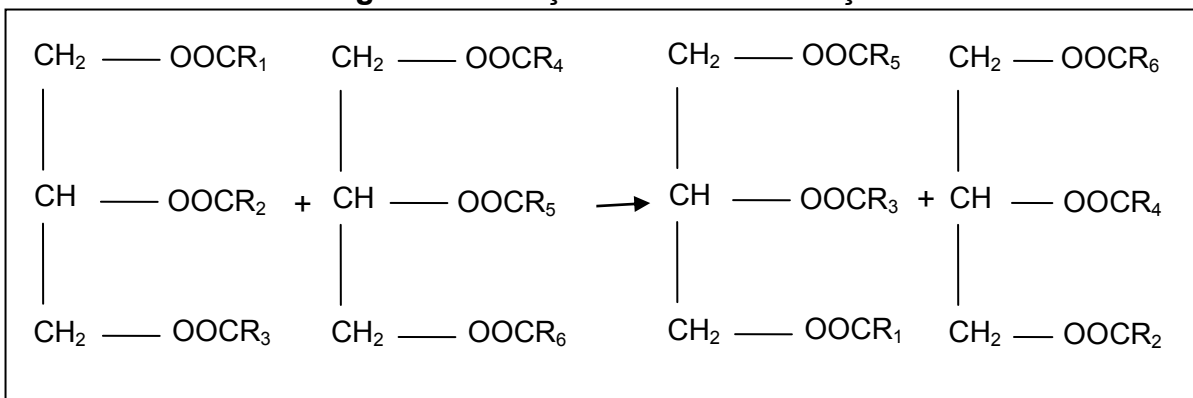
Porém, a hidrogenação não é inteiramente seletiva, ocasionando a formação de isômeros geométricos e posicionais. Em vez de saturação das ligações duplas, a hidrogenação pode criar uma nova ligação com os dois átomos de hidrogênio no lado oposto da dupla ligação, formando o isômero *trans* (YANKAH, 2006).

Os ácidos graxos *trans* oriundos desse processo são considerados mais aterogênicos que os saturados, pois aumentam os níveis de colesterol, diminuem a HDLc, elevam a LDLc, diminuem o crescimento e desenvolvimento de crianças e aumentam o risco de enfarte do miocárdio (SIMOPOULOS, 2008).

Para tentar solucionar os problemas ocasionados pela presença de ácidos graxos *trans*, criaram o processo de interesterificação. No processo de interesterificação (Figura 23) os ácidos graxos permanecem inalterados, ocorrendo apenas uma redistribuição dos mesmos nas moléculas dos triacilgliceróis, que

resulta na modificação da composição triacilglicéridica, cuja característica final é totalmente determinada pela composição total em ácidos graxos das matérias-primas iniciais (GUNSTONE, 2011).

Figura 23. Reação de interesterificação.



*R representa cadeia de ácidos graxos.

Existem dois tipos de interesterificação, a enzimática e a química. Segundo Enig (2008), os dois métodos decorrem de um processo altamente industrializado e com aquecimento, que se iniciam com óleos que já foram submetidos a outros processos e o produto resultante pode ser livre de ácidos graxos *trans*, porém ainda conterá resíduos de produtos químicos repletos de radicais livres.

Na tentativa de produzir um óleo que tenha maior resistência à oxidação lipídica por meio de redução de ácidos graxos poli-insaturados, realizou-se pesquisas em melhoramento genético, envolvendo a redução do nível de ácido linolênico nas sementes de soja. Em 2003, um cultivar de soja com 1% de ácido graxo linolênico foi distribuída à indústria, e os testes mostraram que o óleo dela tem maior estabilidade oxidativa, além de não apresentar nenhuma diferença de sabor quando comparado à soja tradicional, porém apresenta menor valor nutricional (GERD et al., 2007).

Uma vez que nenhum óleo refinado tem uma composição de ácidos graxos ideais, e visto que os métodos de hidrogenação, interesterificação e diminuição de ácido graxo linolênico apresentavam alguns inconvenientes, surgiram os óleos compostos. Os óleos compostos passaram a ser estudados como uma maneira econômica de modificar a composição de ácidos graxos e as características físico-químicas dos óleos vegetais. Estes óleos são definidos como produtos obtidos a

partir de misturas de óleos de duas ou mais espécies vegetais (BRASIL, 2005; O'BRIEN, 2008).

Ramadan e Wahdan (2012) analisando os óleos compostos (milho + cominho preto e milho + coentro) nas proporções 90:10 e 80:20 p/p, concluíram que quanto maior a concentração dos óleos de cominho preto e coentro na formulação, maior a estabilidade oxidativa, devido a mudança no perfil de ácidos graxos presentes. Ali, Ahmed e Mohammed (2011) ao estudarem o óleo de amendoim sudanês e o óleo composto (amendoim e oleína de palma, 70:30 v/v) constataram que o óleo composto apresentou melhores propriedades físico-químicas durante a estocagem a 37°C/96 dias, que o óleo de amendoim. Além disso, concluíram que esse óleo composto pode reduzir o preço da oleína de palma e elevar a estabilidade do óleo de amendoim sudanês. Choudhary, Grover e Kaur (2015) analisaram as propriedades físico-químicas, atividade antioxidante e perfil de ácidos graxos de óleos compostos formulados com óleo de farelo de arroz e outros óleos vegetais comerciais (70:30 v/v), e concluíram que as misturas dos óleos de arroz e amendoim e arroz e azeite de oliva foram as que apresentaram menor susceptibilidade à degradação física e química, respectivamente.

Chandrashekar, Lokesh e Krishna (2010) avaliaram o efeito hipolipidêmico de dois óleos compostos, coco e soja (50:50 v/v), coco e girassol (50:50 v/v) em ratos, e comprovaram que essas formulações diminuem o potencial aterogênico do óleo de coco.

Outros estudos demonstraram que as interações que ocorrem entre os triacilgliceróis na formulação de óleos compostos promovem alterações nas propriedades físicas dos mesmos, porém em um nível de intensidade menor do que outros processos de modificação de gordura, como hidrogenação, interesterificação e fracionamento (GIOIELLI, 1998).

7. Considerações finais

Os óleos vegetais estão presentes na alimentação, podendo agir de maneiras benéficas ou não para a saúde humana. São bons aliados por fornecerem ácidos graxos essenciais e transportarem vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides e esteróis. Entretanto, quando ingeridos em excesso, sem levar em consideração a qualidade e o tipo de ácidos graxos presentes, podem causar graves problemas de saúde. Quando aplicados em processo de elevada temperatura, há o

desencadeamento de reações químicas complexas, que geram, produtos sensorialmente inaceitáveis, podendo tornar os alimentos impróprios para o consumo, devido à alteração da integridade e segurança com a formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos.

Desta maneira, nesta revisão enfatizou-se a importância de escolher adequadamente os óleos vegetais que farão parte da dieta alimentar, lembrando da existência de óleos compostos, que são óleos com composição de ácidos graxos modificada, podendo ser formulados a partir de matérias-primas alternativas, como as sementes de mamão e melão, auxiliando na redução do descarte de resíduos agro-industriais.

8. Referências bibliográficas

ALI, D. O. M.; AHMED, A. H. R.; MOHAMMED, B. E. Improvement of the frying quality and storage stability of the Sudanese groundnut oil. **Pakistan Journal of Nutrition**, Faisalabad, v. 10, n. 2, p. 159-161, 2011.

ALMEIDA, D. **Manual de culturas hortícolas**. 1. ed. Lisboa: Editorial Presença, 2006. 325 p.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.

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.

ARANHA, C. P. M.; JORGE, N. Physico-chemical Characterization of Seed Oils Extracted from Oranges (*Citrus sinensis*). **Food Science and Technology Research**, Tsukuba, v. 19, n. 1, p. 76-82, 2013.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 5. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2011. 601 p.

ARTS, I. C. W. A review of the epidemiological evidence on tea, flavonoids and lung cancer. **The Journal of Nutrition**, Bethesda, v. 138, n. 1, p. 1561S-1566S, 2008.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of kale as influenced by maturity, season and minimal processing. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, n. 1, p. 591-597, 2005.

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

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

BARI, L. et al. Nutritional analysis of two local varieties of papaya (*Carica papaya* L.) at different maturation stages. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, Faisalabad, v. 9, n. 1, p. 137-140, 2006.

BATISTA, E. S.; COSTA, A. G. V.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Adição da vitamina E aos alimentos: implicações para os alimentos e para a saúde humana. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 20, n. 5, p. 525-535, 2007.

BAUM, S. J. et al. Fatty acids in cardiovascular health and disease: a comprehensive update. **Journal of Clinical Lipidology**, Atlanta, v. 6, n. 1, p. 216-234, 2012.

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

BELL, E. F. History of vitamin E in infant nutrition. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 46, n. 1, p. 183-186, 1987.

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

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Informe técnico n. 11, de 5 de outubro de 2004. Óleos e gorduras utilizados em frituras. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 5 outubro 2004.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 22 setembro 2005, Seção 5, p. 8.

BRINKMANN, B. Quality criteria of industrial frying oils and fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 1, p. 539-541, 2000.

BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. **Carotenoids: nutrition and health**, Basel: Birkhäuser Verlag, 2009. 447 p.

BRODY, T. **Nutritional biochemistry**, 2 ed. San Diego: Academic Press, 1998. 1006 p.

BRUNETON, J. **Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales**. 4 ed. Paris: EMI, 2009. 1292 p.

CARIS-VEYRAT, C. Antioxidant and prooxidant actions and stabilities of carotenoids *in vitro* and *in vivo* and carotenoid oxidation products. In: SOCACIU, C. (Ed.). **Food colorants: chemical and function properties**. Washington: CRC Press, 2007. p. 177-195.

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

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2003. 207 p.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 441-449, 2007.

CHAIYASIT W. et al. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 47, n. 1, p. 299-317, 2007.

CHAN, Y. K.; PAULL, R. E. *Papaya Carica papaya* L. In: JANICK J.; PAULL R. E. (Eds.). **Encyclopedia of fruit and nuts**. 1 ed. Wallingford: CABI, 2008. p. 237-247.

CHANDRASHEKAR, P.; LOKESH, B. R.; KRISHNA, A. G. G. Hypolipidemic effect of blends of coconut oil with soybean oil or sunflower oil in experimental rats. **Food Chemistry**, London, v. 123, n. 1, p. 728-733, 2010.

CHEN L. et al. Effects of vitamin A, vitamin A plus zinc, and multiple micronutrients on anemia in preschool children in Chongqing, China. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, Victoria, v. 21, n. 1, p. 3-11, 2012.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 5, n. 4, p. 169-186, 2006.

CHOE, E. O.; LEE J.; MIN, D.B. Chemistry for oxidative stability of edible oils. In: AKOH, C.C.; LAI, O.M. (Eds.). **Healthful lipids**. Champaign: AOCS Press, 2005. p. 569-574.

CHOUDHARY, M.; GROVER, K.; KAUR, G. Development of rice bran oil blends for quality improvement. **Food Chemistry**, London, v. 173, n. 1, p. 770-777, 2015.

CHUN, S. S. et al. Phenolic antioxidants from clonal oregano (*Origanum vulgare*) with antimicrobial activity against *Helicobacter pylori*. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 2, p. 809-816, 2005.

CLARKSON, P. M.; THOMPSON, H. S. Antioxidants: what role do they play in physical activity and health? **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 72, n. 2, p. 637S-646S, 2000.

CLEVIDENCE, B. B.; PAETAU, P.; SMITH, J. C. Bioavailability of carotenoids from vegetables. **HortScience**, Alexandria, v. 35, n. 4, p. 585-588, 2000.

CLIFTON P. et al. Dietary intervention to lower serum cholesterol. **Australian Family Physician**, East Melbourne, v. 38, n. 6, p. 424-429, 2009.

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

COIMBRA, M. C. et al. Aplicação de extrato de alecrim em óleo de soja e sua relação com o perfil lipídico *in vivo*. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 309-314, 2007.

COSTA, M. V. O.; MAIA, F. F. S.; BERTINI, L. M. Produção de biodiesel a partir de óleo vegetal comercial *in natura*. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN, IX., Currais Novos. **Anais...** Currais Novos: IFRN, 2013. V. 1, p. 1272-1279.

CUESTA, C. et al. Thermoxidative and hydrolytic changes in sunflower oil use in frying with a fast turnover of fresh oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 70, n. 11, p. 1069-1073, 1993.

DAKARE, M. A.; AMEH, D. A.; AGBAJI, A. S. Biochemical assessment of *daddawa* food seasoning produced by fermentation of pawpaw (*Carica papaya*) seeds. **Pakistan Journal of Nutrition**, Faisalabad, v. 10, n. 3, p. 220-223, 2011.

DEL CARO, A. et al. Influence of technology, storage and exposure on components of extra virgin olive oil (*Bosana cv*) from whole and de-stoned fruits. **Food Chemistry**, London, v. 98, n. 1, p. 311-316, 2006.

DEMARCHI, M. **Análise da conjuntura agropecuária** - Safra 2011/12 - Soja. Paraná: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, 2011. 15 p.

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, n. 1, p. 610-618, 2013.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PEREZ-CAMINO, M. C. Determination of compounds in frying fats and oils. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 40, n. 1, p. 35-38, 1989.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PEREZ-CAMINO, M. C. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.). **Journal Agriculture Food Chemistry**, Easton, v. 41, n. 4, p. 678-681, 1993.

EI-AGAMEY, A. et al. Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties. **Archives Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 430, n. 1, p. 37-48, 2004.

ENIG, M. G. Interesterificação: A indústria está substituindo as gorduras trans por gorduras interesterificadas. O que é isso? Será que agora nossa saúde não corre mais riscos? **Wise Traditions in Food, Farming, and the Healing Arts**, Washington, v. 8, n. 2, p. 1-4, 2008.

EUSSEN, S. et al. Support of drug therapy using functional foods and dietary supplements: focus on statin therapy. **The British Journal of Nutrition**, Cambridge, v. 103, n. 9, p. 1260-1277, 2010.

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.

FAGUNDES, R. L. M.; COSTA, Y. R. Uso de alimentos funcionais na alimentação. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 17, n. 108, p. 42-48, 2003.

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

FERRARI, R. A. et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 5, p. 587-592, 1996.

FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991.

GAO, L. G. et al. Influence of omega-3 polyunsaturated fatty acid-supplementation on platelet aggregation in humans: a meta-analysis of randomized controlled trials. **Atherosclerosis**, London, v. 226, n. 1, p. 328-334, 2013.

GERD, J. et al. Frying performance of no-trans, low-linolenic acid soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 1, p. 557-563, 2007.

GILL, N. S. et al. Evaluation of therapeutic potential of traditionally consumed *Cucumis melo* seeds. **Asian Journal of Plant Sciences**, Faisalabad, v. 10, n. 1, p. 86-91, 2011.

GIOIELLI, L. A. Interesterificação de óleos e gorduras. **Revista Engenharia de Alimentos**, São Paulo, v. 4, n. 21, p. 22-24, 1998.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology**: composition, properties and uses. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011, 376 p.

HERNANDEZ, B. et al. Extraction and characterization of *Oecopetalum mexicanum* seed oil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 43, n. 1, p. 355-359, 2013.

HOUHOULA, D. P.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C. A kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 2, p. 133-137, 2002.

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

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos**. São Paulo. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 533 p.

JAKOBEK, L. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins. **Food Chemistry**, London, v. 175, n. 1, p. 556-567, 2015.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. **Efeitos dos ácidos graxos na saúde humana**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008a. 64 p.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. Extratos de sementes de mamão (*Carica papaya* L.) como fonte de antioxidantes naturais. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 19, n. 3, p. 337-340, 2008b.

JORGE, N.; BERTANHA, B. J.; LUZIA, D. M. M. Antioxidant Activity and Profile Fatty Acids of Jaboticaba Seeds (*Myrciaria cauliflora* Berg). **Acta Biológica Colombiana**, Bogotá, v. 16, n. 2, p. 75-82, 2011.

JOSEPH-NATHAN, P. **Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 y de Carbono-13**. 2 ed. México: Instituto Politécnico Nacional, 1982. 164 p.

JUNG, M. Y.; MIN, D. B. Effects of α -, γ - and δ -tocopherols on oxidative stability of soybean oil. **Journal of Food Science**, Praha, v. 55, n. 5, p. 1464-1465, 1990.

KARPINSKA, M.; BOROWSKI, J.; DANOWSKA-OZIEWICZ, M. The use of natural antioxidants in ready-to-serve-food. **Food Chemistry**, London, v. 72, n. 1, p. 5-9, 2001.

KARPPI J. et al. Serum lycopene and the risk of cancer: the Kuopio Schaemic Heart Disease Risk Factor (KIHD) study. **Annals of Epidemiology**, North Carolina, v. 19, n. 7, p. 512-528, 2009.

LÄUBLI, M. W.; BRUTTEL, P. A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 63, n. 6, p.792-795, 1986.

LEE, S.J. et al. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, London, v. 91, n. 1, p. 131-137. 2005.

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

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

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. Campinas, 1994. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

LIN, B. F. et al. Effects of dietary oxidized frying oil on immune responses of spleen cells in rats. **Nutrition Research**, Cambridge, v. 17, n. 4, p. 729-740, 1997.

LIU, R. H. Health benefits of fruits: implications for disease prevention and health promotion. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 19., Cabo Frio. **Anais...** Cabo Frio: SBF/UENF/UFRuralRJ, 2006. v.1, p.36-44.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. S Antioxidant activity, fatty acid profile and tocopherols of *Tamarindus indica* L. seeds. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 2, p. 497-501, 2011.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Bioactive substance contents and antioxidant capacity of the lipid fraction of *Annona crassiflora* Mart. seeds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 231-235, 2013.

MAHAN, L.K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause**: alimentos, nutrição e dietoterapia. 12 ed. São Paulo: Roca, 2010. 1351 p.

MALACRIDA, C. R. et al. Composição química e potencial antioxidante de extratos de sementes de melão amarelo em óleo de soja. **Revista Ciências Agrônômica**, Fortaleza, v. 38, n. 4, p. 372-376, 2007.

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.

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

MARANGONI, F.; POLI, A. Phytosterols and cardiovascular health. **Pharmacological Research**, Madrid, v. 61, n. 1, p. 193-199, 2010.

MARIN, S. L. D. et al. **Recomendações para a cultura do mamoeiro no Estado do Espírito Santo**. 4 ed. Vitória: EMCAPA, 1995. 57 p.

MARSZALEK J. R.; LODISH, H. F. Docosahexaenoic acid, fatty acid-interacting proteins, and neuronal function: breastmilk and fish are good for you. **Annual Review of Cell and Developmental Biology**, Palo Alto, v. 21, n. 1, p. 633-657, 2005.

MARTINS, M. L. S. M. **Obtenção e caracterização de óleo de sementes de alguns cultivares de melão (*Cucumis melo* L.) produzidos na região Nordeste**. 1999. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1999.

MARTINS, P. F. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitosteróis por meio da destilação molecular**. 2006. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

MATEOS, R. et al. Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils. **European Food Research & Technology**, Berlin, v. 223, n. 1, p. 246-252, 2006.

McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Lipids. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 4 ed. USA: CRC Press, 2007. p. 155-216.

McLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

MELO, M. L. S. **Caracterização, estabilidade oxidativa e determinação do potencial energético do biodiesel derivado do mamão (*Carica papaya* L.): uma fonte não convencional**. 2010. 151 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MOGHARBEL, A. D. I.; FREITAS, R. J. S. Influência do aquecimento nos meios de fritura sobre o grau de acidez e índice de iodo. **Brasil Alimentos**, v. 20, n. 1, p. 35-37, 2003.

MONTEIRO, M. R. P. et al. Avaliação da digestibilidade protéica de genótipo de soja com ausência e presença do inibidor de tripsina Kunitz e lipoxigenase. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 6, n. 1, p. 99-107, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 144 p.

MOZAFFARIAN, D.; WU, J. Omega-3 fatty acids and cardiovascular disease. Effects on risk factors, molecular pathways, and clinical events. **Journal of the American College of Cardiology**, San Diego, v. 58, n. 20, p. 2047-2067, 2011.

MUNNÉ-BOSCH, S.; FALK, J. Tocochromanol functions in plants: antioxidation and beyond. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 61, n. 6, p. 1549-1566, 2010.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. 4. ed. New York: M. Dekker, 2007. p. 225-319.

NEHDI, I. A. et al. Evaluation and characterisation of *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad seed oil: comparison with *Helianthus annuus* (sunflower) seed oil. **Food Chemistry**, London, v. 136, n. 1, p. 348-353, 2013.

NEVES, W. S. et al. Efeito, *in vitro*, do extrato de sementes de mamão sobre a eclosão e juvenis de *Meloidogyne* spp. **Revista Trópica - Ciências agrárias e biológicas**, Maranhão, v. 2, n. 3, p. 9-14, 2008.

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

OLDONI, T. L. C. **Isolamento e identificação de compostos com atividade antioxidante de uma nova variedade de própolis brasileira produzida por abelhas da espécie *Apis mellifera***. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

OLIVEIRA, J. E. D.; SANTOS, A. E.; WILSON, E. D. **Nutrição básica**. São Paulo: Almed, 1992. 93 p.

OLIVER, J.; PALOU, A. Chromatographic determination of carotenoids in foods. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 881, n. 1, p. 543-555, 2000.

OLSON, J. A. Carotenoids and human health. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 49, n.1, p.7-11, 1999.

ORDÓÑEZ, J. A. P. et al. **Tecnología de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed, 2005. 294 p.

ÖTLES, S.; ÇAGINDI, Ö. Carotenoids as natural colorants. In: SOCACIU, C. **Food colorants**: chemical and function properties. Washington: CRC Press, 2007. p. 51-70.

OZAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G. Oxidación lipídica y nuevos métodos analíticos de detección. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 2, n. 1, p. 330-338, 2006.

PARASHAR, A. Lipid content and fatty acid composition of seed oils from six pomegranate cultivars, **International Journal of Fruit Science**, Baton Rouge, v. 10, n. 4, p. 425-430, 2010.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 37, n. 7, p. 635-662, 1997.

PERINI, 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.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in food**: practical applications. 1 ed. England: Woodhead publishing, 2001. 388 p.

PORTE, A. et al. Propriedades funcionais tecnológicas das farinhas de sementes de mamão (*Carica papaya*) e de abóboras (*Cucurbita* sp). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 13, n. 1, p. 91-96, 2011.

PRZYBYLSKI, R. et al. Stability of low linolenic acid canola oil to accelerated storage at 60°C. **Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie**, Zürich, v. 26, n. 1, p. 205-209, 1993.

PUPPO, A. Effect of flavonoids on hydroxyl radical formation by Fenton-type reactions; influence of the iron chelator. **Phytochemistry**, Washington, v. 31, n. 1, p. 85-88, 1992.

RAMADAN, M. F.; WAHDAN, K. M. M. Blending of corn oil with black cumin (*Nigella sativa*) and coriander (*Coriandrum sativum*) seed oils: Impact on functionality, stability and radical scavenging activity. **Food Chemistry**, London, v. 132, n. 1, p. 873-879, 2012.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. Instituto Mauá de Tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2007. 196 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenoides – tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos**, Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008. 99 p.

ROMERO, N. et al. Effect of α -tocopherol, α -tocotrienol and Rosa mosqueta shell extract on the performance of antioxidant-stripped canola oil (*Brassica* sp.) at high temperature. **Food Chemistry**, London, v. 104, n. 1, p. 383-389, 2007.

ROSSI, M. et al. Flavonoids proanthocyanidins and cancer risk: a network of case-control studies from Italy. **Nutrition and Cancer**, London, v. 62, n. 1, p. 871-877, 2010.

RUBIO-RODRIGUEZ, N. et al. Production of omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: a review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Netherlands, v. 11, n. 1, p. 1-12, 2010.

RUDKOWSKA, I. Plant sterols and stanols for healthy ageing. **Maturitas**, Amsterdam, v. 66, n. 2, p. 158-162, 2010.

RUSSO, G. L. Dietarty n-6 and n-3 polyunsaturated fatty acids: from biochemistry to clinical implications in cardiovascular prevention. **Biochemical Pharmacology**, New York, v. 77, n. 6, p. 937-946, 2009.

SALAS, J. J. et al. Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 151-180, 2000.

SALOMÃO, L. C. C. et al. **Cultivo do mamoeiro**. 1 ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 73 p.

SEÑORÁNS, F. J.; LBAÑEZ, E. Analysis of fatty acids in foods by supercritical fluid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 465, n. 1-2, p. 131-144, 2002.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Antioxidant properties of food phenolics. In: SHAHIDI, F.; NACZK, M. (Eds). **Phenolics in food and nutraceuticals**. New York: CRC PRESS, p. 403-442, 2004.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, U. N. Methods for measuring oxidative rancidity in fats and oils. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. 3 ed. USA: CRC Press, 2008. p. 387-407.

SHALAB, M. A.; EL-ZORBA, H. Y.; KAMEL, G. M. Effect of alfa-tocopherol and simvastatin on male fertility in hypercholesterolemic rats. **Pharmacology Research**, Milão, v. 50, n. 2, p. 137-142, 2004.

SIMIC, M. G.; JOVANOVIC, V.; NIKI, E. Mechanisms of lipid oxidative processes and their inhibition. In: ALLEN, J. A. **Lipid oxidation in food**. New York: American Chemical Society. 1992. p. 14-32.

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

SILVA, H. R.; COSTA, N. D. **Melão**: produção e aspectos técnicos. Brasília:Embrapa informação tecnológica, 2003. 144 p.

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

SIMOPOULOS, A. P. The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. **Experimental Biology and Medicine**, New York, v. 233, n. 1, p.674-688, 2008.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

STEENSON, D. F.; MIN, D. B. Effects of β -carotene and lycopene thermal degradation products on the oxidative stability of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 11, p. 1153-1160, 2000.

STIER, R. F. Tests to monitor quality of deep-frying fats and oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 106, n. 1, p. 766-771, 2004.

SU, C.; WHITE, P. Frying stability of high-oleate and regular soybean oil blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 81, n. 8, p. 783-788, 2004.

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

USDA (United States Department of Agriculture). Oilseeds: **World markets and trade**. 2014. Disponível em: <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em: 29 outubro de 2014.

USDA (United States Department of Agriculture). **World agricultural production**. 2011/12. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/wap/current/>. Acesso em: 10 junho de 2013.

VAN DE MARK, M. R.; SANDEFUR, K. Vegetable oils in paint and coatings. In: ERHAN, S. Z. **Industrial uses of vegetable oils**. Champaign: AOCS Press, 2009. p. 143-162.

VAZ, J. S. et al. Ácidos graxos como marcadores biológicos da ingestão de gorduras. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 4, p. 489-500, 2006.

VERGARA, P. et al. Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 24, n. 1, p. 207-220, 2006.

VERLEYEN, T. et al. Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 2, p. 117-122, 2002.

VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Bioactive Compounds in Lipid Fractions of Pumpkin (*Cucurbita sp*) Seeds for Use in Food. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 77, n. 6, p. 653-657, 2012.

VOUTILAINEN, S. et al. Carotenoids and cardiovascular health. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 83, p. 1265-1271, 2006.

WHO. World Health Organization. **Interim summary of conclusions & dietary recommendations on total fat & fatty acids**. Geneva, Suiça, 2008. (The joint FAO/WHO expert consultation on fats & fatty acids in human nutrition).

WINKEL-SHIRLEY B. Biosynthesis of flavonoids and effects of stress. **Current Opinion in Plant Biology**, Saint Louis, v. 5, n. 1, p. 218-223, 2002.

WINKLER, J.; WARNER, K. The effect of phytosterol concentration on oxidative stability and thermal polymerization of heated oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 110, n. 1, p. 455-464, 2008.

YADAV, N. S. Genetic modification of soybean oil quality. In: VERMA D. P. S.; SHOEMARKER, R. C. (Eds.). **Soybean genetics, molecular biology and biotechnology**. Wallingford: CAB International, 1996. p. 127-188.

YANG, C. S. et al. Cancer prevention by tocopherols and tea polyphenols. **Cancer Letters**, Heidelberg, v. 334, n. 1, p. 79-85, 2013.

YANKAH, V. V. Phytosterols and Human Health. In: AKOH, C. C. (Ed). **Handbook of functional lipids**. CCR Press: Boca Raton, p. 403-418, 2006.

YOUNG, A.J.; LOWE, G.M. Antioxidant and prooxidant properties of carotenoids. **Archives Biochemistry and Biophysics**, New York, v. 385, n. 1, p. 20-27, 2001.

ZHANG, X.; CHEN, K.; QU, P.; LIU, Y. X.; LI, T. Y. Effect of biscuits fortified with different doses of vitamin A on indices of vitamin A status, haemoglobin and physical growth levels of pre-school children in Chongqing. **Public Health Nutrition**, San Luis Obispo, v. 13, n. 1, p. 1462-1471, 2010.

Capítulo 2

Caracterização de óleos compostos provenientes de sementes de mamão e melão

Resumo

A busca por fontes alternativas para extração de óleos vegetais cresce a cada ano, visto que a população procura por óleos saudáveis e com elevada estabilidade oxidativa. Assim, este trabalho teve como objetivos caracterizar as sementes e os óleos de mamão (Ma) e melão (Me), como ingredientes para a formulação de óleos compostos. Para tanto, foi utilizado o óleo de soja (S) para a obtenção dos óleos compostos SMa (80:20 p/p); SMe (80:20 p/p) e SMaMe (60:20:20 p/p/p). Foram analisadas as propriedades físico-químicas e a atividade antioxidante. As sementes de mamão apresentaram quantidades significativas de lipídios (25,42%), além de maiores quantidades de alguns macronutrientes, como K (52,48 mg/100 g), P (5,95 mg/100 g) e Ca (3,03 mg/100 g) quando comparadas com as sementes de melão. Os óleos compostos SMe e SMaMe, mostraram menores índices de acidez (0,46 mg KOH/g) e peróxidos (1,04 meq O₂/kg), respectivamente. O óleo de mamão apresentou elevada estabilidade oxidativa, devido a elevada quantidade de ácidos graxos monoinsaturados (71,68%). O óleo SMaMe destacou-se com elevada quantidade de carotenoides e vitamina A, porém o óleo de melão apresentou maiores valores de compostos fenólicos e fitosteróis totais. Os óleos compostos apresentaram significativa atividade antioxidante, considerando que foram formulados com óleos refinado e bruto. Pode-se verificar grande potencial para o uso das sementes de mamão e melão, para a extração de óleos vegetais, afim de valorizar os resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: centesimal, propriedades físico-químicas, óleos compostos, mamão, melão.

Abstract

The search for alternate sources for the extraction of vegetable oils grows every year, since the population seeks healthy oils with high oxidative stability. Thus, this study aimed at characterizing papaya (Pa) and melon (Me) seeds and oils as ingredients for the formulation of compound oils. In this regard, soybean (S) oil was used in order to obtain the compound oils SPa (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p), and SPaMe (60:20:20 p/p/p). The physicochemical properties and the antioxidant activity were analysed. Papaya seeds presented significant quantities of lipids (25.42%), besides higher quantities of some macroelements, such as K (52.48 mg/100 g), P (5.95 mg/100 g), and Ca (3.03 mg/100 g), when compared with melon seeds. The compound oils SMe and SPaMe showed lower acidity (0.46 mg KOH/g) and peroxide (1.04 meq O₂/kg) levels respectively. Papaya oil presented high oxidative stability, due to its great amount of monounsaturated fatty acids (71.68%). SPaMe oil stood out with high quantity of carotenoids and vitamin A, while melon oil showed higher levels of total phenolic compounds and phytosterols. The compound oils presented significant antioxidant activity, considering that they were prepared with refined and crude oils. It is possible to verify great potential for the use of papaya and melon seeds, for the extraction of vegetable oils, in order to add value to agroindustrial waste.

Keywords: centesimal, physicochemical properties, oil compounds, papaya, melon.

1. Introdução

Ao consumo humano estão destinados os óleos vegetais que são mais comumente obtidos de um único tipo de matéria-prima. Estes óleos têm aplicações mais específicas, tais como molhos e frituras de alimentos. Porém, a maioria dos óleos vegetais, como o óleo de soja, apresenta limite de utilização em consequência da composição química e características físicas (STEENSON; MIN, 2000). Assim, com o aumento da busca por óleos vegetais saudáveis e com maior estabilidade oxidativa surgiram os óleos compostos, que são produtos obtidos a partir de misturas de óleos de duas ou mais espécies vegetais (O'BRIEN, 2008).

Embora a soja seja uma das matérias-primas mais utilizadas para a produção de óleos vegetais, existem sementes de frutos que são descartadas como resíduos agroindustriais e/ou subutilizadas como rações animais, que podem ser de grande utilidade para o setor industrial, devido à presença de óleos com relevâncias nutricionais (SALAS et al., 2000).

As sementes de mamão são ricas em lipídios (25-30%), proteínas (25-28%) e fibras (28-30%). Além disso, são fontes de magnésio, cálcio e ferro quando comparadas com a soja (DAKARE; AMEH; AGBAJI, 2011). O óleo de sementes de mamão é rico em ácidos graxos monoinsaturados (72-79%), embora tenha quantidades significativas de ácidos palmítico (14-17%) e esteárico (3-5%). Possui também substâncias benéficas ao organismo humano, como fitosteróis, compostos fenólicos e tocoferóis (LEE; LEE; SU, 2011).

As sementes de melão apresentam elevadas quantidades de lipídios (25%), proteínas (20%) e fibras (30%). Possuem atividade analgésica e anti-inflamatória. Em relação a composição de ácidos graxos, o óleo de sementes de melão apresenta quase todos com cadeia de C6 a C24 (MARTINS, 1999; GILL et al., 2011). Possui também compostos bioativos, como carotenoides (6,3 µg β-caroteno/g), compostos fenólicos (130,7 mg EAG/kg), fitosteróis (327,3 mg/100 g) e tocoferóis (207,2 mg/kg) (SILVA; JORGE, 2014).

A investigação de óleos especiais, formulados a partir da combinação de óleos vegetais em proporções diversas é uma área de pesquisa emergente ainda pouco explorada. Neste contexto, visando à utilização destas sementes para fins alimentícios, para diminuir o impacto ambiental, os óleos de sementes de mamão e

melão, podem ser utilizados em formulação de óleos compostos, potencializando a qualidade e estabilidade dos óleos convencionais.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivos caracterizar quimicamente as sementes de mamão (*Carica papaya* L.) e melão (*Cucumis melo* L.) e seus óleos, além dos óleos compostos (soja + mamão; soja + melão; soja + mamão + melão) quanto às propriedades físico-químicas e atividade antioxidante, visando à utilização destas sementes como matéria-prima para a extração de óleos, a fim de diminuir o impacto ambiental, e avaliar o potencial das mesmas como fontes alternativas na formulação de óleos compostos.

3. Material e métodos

3.1. Material

3.1.1. Sementes

Foram utilizadas sementes de mamão (*Carica papaya* L.), variedade *Formosa* (cultivar mamão-formosa) e melão (*Cucumis melo* L.), variedade *Inodorus* (cultivar amarelo). As sementes de mamão-formosa foram cedidas pela empresa de polpas de frutos DeMarchi (Jundiaí, São Paulo, Brasil), sendo os frutos originários do Estado da Bahia. As sementes de melão amarelo foram obtidas de frutos adquiridos no Centro Estadual de Abastecimento de São José do Rio Preto-SP, porém provenientes da região Nordeste brasileira. Foram retiradas 10 kg de sementes de frutos colhidos mensalmente de setembro a agosto da safra de 2011/2012. As sementes foram secas em estufa com circulação de ar forçado a $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 48 h e armazenadas à temperatura ambiente em recipientes de vidro. No momento das análises, as sementes foram trituradas em moinho de faca (Modelo MA340, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

3.1.2. Óleos

Os processo de laminação e extração foram realizados no Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas, São Paulo, Brasil). Para a extração dos óleos, 10 kg de sementes de mamão e melão foram laminadas em mini prensa (MPE 40, Ecirtec, Bauru, São Paulo, Brasil). Após a laminação foi realizada a extração por solvente em quatro etapas. Foram utilizados 20 L de hexano em temperatura de 45-

50°C em cada etapa. Na primeira o hexano circulou por 20 min., na segunda e terceira por 15 min. e na última por 10 min. Depois da extração, o solvente foi removido com aplicação de vapor direto e indireto, além de vácuo de 200 mmHg/3 h. Os óleos foram armazenados em vidro âmbar para serem transportados ao laboratório.

Além desses óleos, foi utilizado o óleo de soja refinado sem adição de antioxidante sintético fornecido pela empresa Triângulo Alimentos® localizada em Itápolis, São Paulo, Brasil, para a formulação dos óleos compostos. O óleo de soja foi empregado devido ser bastante consumido e acessível no Brasil. A partir desses óleos foram formulados os óleos compostos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Formulação dos óleos.

Abreviações	Óleos	Proporção
S	Soja	100%
Ma	Mamão	100%
Me	Melão	100%
SMa	Soja, mamão	80:20 p/p
SMe	Soja, melão	80:20 p/p
SMaMe	Soja, mamão, melão	60:20:20 p/p/p

3.2. Métodos

3.2.1. Composição química das sementes

- Umidade, realizada por aquecimento a 70°C em estufa a vácuo com pesagem a cada 2 h até peso constante, de acordo com o método Ca 2d-25 da AOCS (2009);
- Lipídios, determinados por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando um extrator Soxhlet, de acordo com o método Ba 3-38 da AOCS (2009);
- Proteínas, obtidas por análise de micro Kjeldahl, utilizando fator de 6,25, segundo o método 984.13 AOAC (2005);
- Cinzas, realizadas por calcinação em mufla a 550°C, de acordo com o método Ba 5a-49 AOCS (2009);
- Fibras alimentares solúveis e insolúveis, determinadas pelo método enzimático-gravimétrico, segundo o método de Prosky et al. (1992) proposto pela AOAC 985.29 (2005);

- Carboidratos disponíveis, obtidos por diferença, subtraindo-se de 100 as porcentagens de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e fibras totais
- Valor calórico, calculado utilizando fator de correção de 9 kcal/g para lipídios e 4 kcal/g para os teores de proteínas e carboidratos, segundo o método de Merrill e Watt (1973);
- Minerais, como Ca, P, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu, B, Mn, Cd, Co, Mo, Ni, Pb e Se foram extraídos com ácidos nítrico e perclórico (2:1 v/v) em digestão orgânica, segundo o método da AOAC 984.27 (2005) e quantificados por espectrofotômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (Varian, modelo 720-ES, Walnut Creek, CA, USA), utilizando uma curva de calibração para cada mineral, sendo o Na analisado com fotômetro de chama (Digimed, modelo DM-61, São Paulo, Brasil), expresso em mg/100 g. Esta análise foi realizada na Universidade Estadual do Maranhão.

3.2.2. Propriedades físico-químicas dos óleos

- Índice de acidez, calculado multiplicando-se a quantidade de ácidos graxos livres (% oleico) por 1,99, de acordo com o método de Rossell (1986), expresso em mg KOH/g;
- Índice de peróxidos, realizado em titulador potenciométrico (Modelo 794, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), segundo o método Cd 8b-90 proposto pela AOCS (2009), expresso em meq O₂/kg;
- Índice de refração, avaliado a 40°C utilizando o refratômetro de Abbé de acordo com o método Cc 7-25 proposto pela AOCS (2009);
- Índice de iodo, calculado segundo o método Cd 1c-85 proposto pela AOCS (2009), por meio do perfil de ácidos graxos e expresso em g I₂/100 g;
- Índice de saponificação, calculado pelo método Cd 3a-94 proposto pela AOCS (2009), por meio do perfil de ácidos graxos e expresso em KOH/g;
- Índice de estabilidade oxidativa, determinado utilizando o instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) a 100°C, com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), expresso em horas;
- Matéria insaponificável, realizada conforme o método Ca 6b-53 proposto pela AOCS (2009), expressa em porcentagem;

- Perfil de ácidos graxos, realizado por cromatografia gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método descrito por Hartman e Lago (1973). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, Microsorb, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) de 60 m de comprimento, 0,20 μm de espessura de filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 90°C/10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrão composto por 37 ésteres metílicos de ácidos graxos de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9% (Supelco, Bellefonte, USA);
- 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;
- Carotenoides totais, realizados por espectrofotometria de varredura (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão), segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvidade de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação: concentração ($\mu\text{g/g}$ de óleo) = $[(\text{Abs} \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$, onde Abs representa a absorvância da amostra em $\lambda = 450\text{-}477$ nm, e P é o peso da amostra de óleo;
- Vitamina A, calculada de acordo com a relação de carotenoides provitamina A estabelecido pelo Instituto de Medicina, Alimentos e Nutrição, onde 1 retinol equivalente (RAE) = 1 μg retinol = 12 μg β -caroteno (IOM, 2001);
- Compostos fenólicos totais, com a extração realizada de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005). A quantificação foi determinada conforme a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e detectados a $\lambda = 765$ nm em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). Foi utilizado ácido gálico (0-500 mg/L) para plotar a curva padrão. Os resultados foram expressos mg/kg;

- Perfil de fitosteróis, determinados por cromatografia em fase gasosa a partir da matéria insaponificável. A saponificação foi realizada conforme a metodologia publicada por Duchateau et al. (2002). Para a determinação do teor de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). A temperatura do forno foi mantida em isoterma a 300°C por 12 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C, respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio. Os fitosteróis foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrões de pureza de 95-98% (Supelco, Bellefonte, USA), analisadas nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada um dos isômeros foi efetuada por normalização interna (5 α -cholestano-3 β -ol), com base nas áreas dos picos, sendo expressos em mg/100 g;
- Teores de tocoferóis, determinados pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, CA, USA), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, CA, USA) e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg;
- Vitamina E, calculada de acordo com o método descrito por Mclaughlin e Weihrauch (1979), sendo os fatores de conversão os seguintes: α -tocoferol x 1,0; β -tocoferol x 0,40; γ -tocoferol x 0,10 e δ -tocoferol x 0,01, e o resultado expresso como equivalentes de α -tocoferol (mg/kg).

3.2.3. Atividade antioxidante

Foi determinada por quatro metodologias distintas, sendo todas realizadas em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão)

- Capacidade de eliminação do radical DPPH[•], determinada conforme a metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v) e 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH (40 µg/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vortex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso à 25°C no escuro por 30 min. Então, foi medida a absorvância a $\lambda = 517$ nm em espectrofotômetro. Além, disso, foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH nas mesmas condições. A capacidade em sequestrar o radical DPPH foi determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[(A_0 - A_1)/A_0] \times 100$, onde A_0 representa a absorvância da amostra controle e A_1 a absorvância da amostra;
- Atividade captadora de radicais livres ABTS^{•+}, realizada pela metodologia descrita por Re et al. (1999) que é baseada na habilidade dos antioxidantes moleculares tanto lipofílicos, quanto hidrofílicos, em reduzir o radical ABTS^{•+}. O radical ABTS^{•+} foi preparado pela reação de 10 mL da solução de ABTS (7 mM) com 176 µL de solução de persulfato de potássio (140 mM). Essa mistura foi mantida a temperatura ambiente (25°C) no escuro por 12-16 h. A solução de ABTS^{•+} foi diluída com álcool etílico até uma absorvância de $0,70 \pm 0,05$ a 734 nm. Então, 30 µL de cada óleo foi misturado com 3 mL da solução de ABTS^{•+}. A mistura foi agitada em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) colocada no escuro e após 6 min a absorvância foi medida a $\lambda = 734$ nm em espectrofotômetro. A capacidade antioxidante dos óleos foi calculada por uma curva padrão obtida pela medida das absorvâncias da solução de trolox (50-2000 µmol). O resultado foi expresso em µM de Trolox equivalente por 100 g;
- Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), realizado pela metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), que é baseada na capacidade dos fenóis em reduzir o complexo Fe⁺³-TPTZ (férrico tripiridiltriazina) ao complexo Fe⁺²-TPTZ (ferroso tripiridiltriazina) em pH 3,6. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 µL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 µL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mmol do complexo Fe⁺³-TPTZ em 40 mmol HCl mais 2,5 mL de FeCl₃·xH₂O a 20 mmol) foi misturado com 90 µL da amostra e 270 µL de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida

a $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em μM trolox equivalente por 100 g;

- β -caroteno/ácido linoleico, de acordo com o método desenvolvido por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), que avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. Primeiramente, 20 μL do óleo foram misturados com 3 mL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) por 1 min. Então, 5 mL da emulsão de β -caroteno/ácido linoleico (50 mg de ácido linoleico foram misturados com 200 mg de Tween 40 e 0,5mL de solução de β -caroteno em clorofórmio, foi removido o solvente em rotoevaporador e adicionado 50 mL de água deionizada e oxigenada) foi misturado em tubos de ensaio com 0,5 mL da amostra previamente preparada e a absorvância foi lida a $\lambda = 470$ nm em espectrofotômetro. Após, os tubos foram colocados em banho maria a 50°C , sendo retirados a cada 15 min e realizado a leitura da absorvância a $\lambda = 470$ nm. Esse procedimento foi repetido até completar 120 min. Em uma amostra controle (álcool etílico e emulsão de β -caroteno/ácido linoleico), foi realizado o mesmo procedimento. Os resultados foram expressos em porcentagem, sendo determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[1 - (A_{01} - A_{02}) / (A_{11} - A_{12})] \times 100$, onde A_{01} representa a absorvância da amostra controle inicial, A_{02} amostra controle após 120 min, A_{11} a absorvância da amostra inicial e A_{12} a absorvância da amostra após 120 min.

3.3. Análise estatística

As análises foram realizadas no delineamento inteiramente casualizado. Os resultados obtidos das determinações analíticas para os tratamentos, em triplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

4. Resultados e discussões

4.1. Composição química das sementes

As análises de variância para a composição química das sementes de mamão e melão estão apresentadas nos Apêndices 1 e 2. Como pode ser observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para umidade, lipídios, proteínas,

cinzas, fibras, carboidratos, valor calórico e minerais. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Na prática, as sementes são secas para atingirem umidade entre 2 e 10%, pois assim é possível aumentar o rendimento na extração do óleo, além de manter suas características químicas e nutricionais inalteradas por mais tempo (BELMIRO et al., 2010). Neste estudo, verificou-se que a umidade das sementes de mamão (6,26%) foi maior que a de melão (3,29%), embora ambas sementes tenham sido secas da mesma maneira e tenham atingido as condições necessárias para um maior rendimento na extração.

Tabela 2. Composição química das sementes secas.

Nutrientes	Mamão	Melão
Macronutrientes (%)		
Umidade	6,26 ± 0,03 ^a	3,29 ± 0,08 ^b
Lipídios	25,43 ± 0,12 ^a	10,39 ± 0,03 ^b
Proteínas	21,44 ± 0,09 ^a	16,95 ± 0,20 ^b
Cinzas	6,06 ± 0,04 ^a	4,26 ± 0,07 ^b
Fibras solúveis	5,03 ± 0,05 ^b	6,21 ± 0,04 ^a
Fibras insolúveis	33,40 ± 0,20 ^b	53,06 ± 0,68 ^a
Fibras totais	38,43 ± 0,18 ^b	59,27 ± 0,45 ^a
Carboidratos disponíveis*	2,40 ± 0,18 ^b	5,85 ± 0,63 ^a
Valor calórico (kcal/100 g)	324,23 ± 1,30 ^a	184,71 ± 1,96 ^b
Micronutrientes (mg/100 g)		
Cálcio (Ca)	3,03 ± 0,09 ^a	0,40 ± 0,02 ^b
Fósforo (P)	5,95 ± 0,002	nd
Magnésio (Mg)	2,73 ± 0,01 ^b	2,87 ± 0,04 ^a
Sódio (Na)	96,17 ± 0,29 ^b	190,83 ± 0,58 ^a
Potássio (K)	52,48 ± 0,23 ^a	2,02 ± 0,04 ^b
Ferro (Fe)	3,14 ± 0,08 ^b	3,66 ± 0,004 ^a
Zinco (Zn)	1,71 ± 0,03 ^b	2,23 ± 0,15 ^a
Cobre (Cu)	0,67 ± 0,04 ^b	2,49 ± 0,01 ^a
Boro (B)	1,84 ± 0,09 ^a	0,86 ± 0,04 ^b
Manganês (Mn)	1,34 ± 0,06 ^a	1,22 ± 0,06 ^a

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado. *Calculado por diferença.

As sementes de mamão destacaram-se com 25,42% de lipídios. Alguns pesquisadores mostraram que dependendo da variedade do mamão, podem-se ter quantidades maiores de lipídios (28-31%) (MARFO; OKE; AFOLABI, 1986; PUANGSRI; ABDULKARIM; GHAZALI, 2005). A porcentagem lipídica indica que as sementes de mamão são boa fonte de óleo, principalmente quando comparada com a soja (18-22%), que é a mais utilizada para a produção de óleos vegetais (BAGGER et al., 1998).

As sementes também apresentaram elevada quantidade de proteínas e cinzas, realçando as de mamão, com 21,44% e 6,06%, respectivamente. Essa quantia proteica é semelhante à averiguada por outros pesquisadores em sementes não fermentadas de mamão, porém, é menor quando comparada às fermentadas e maior do que a encontrada na polpa deste fruto, 0,5-0,8% (DAKARE; AMEH; AGBAJI, 2011; NEPA, 2011).

Quanto às fibras, as sementes de melão apresentaram elevadas quantidades tanto de solúveis (6,21%) quanto insolúveis (53,06%). Em relação aos carboidratos disponíveis também sobressaíram as sementes de melão (5,85%). Bora; Narain e Mello (2000) estudando cultivares de melão encontraram 20-24% de carboidratos nas sementes. Essa diferença é devido a esse valor estar interligado principalmente com as quantidades de lipídios e proteínas. Quanto ao valor calórico, as sementes de mamão apresentaram elevada quantidade, devido ao alto teor de lipídios.

As sementes de mamão apresentaram maiores quantidades de alguns macroelementos, com destaque para o K (52,48 mg/100 g), P (5,95 mg/100 g) e Ca (3,03 mg/100 g). O K contribui para o metabolismo e síntese das proteínas e do glicogênio; o P exerce papel estrutural em algumas células e participa de atividades enzimáticas; e o Ca está vinculado às contrações das fibras musculares lisas e à liberação de numerosos hormônios e mediadores do sistema nervoso (FIORINI, 2008).

As sementes de melão mostraram ser fontes de Na (190,83 mg/100 g) e microelementos, com destaque para o ferro (3,66 mg/100 g). O Na participa da absorção de aminoácidos, glicose e água e o Fe é indispensável para o desenvolvimento correto de numerosas funções fisiológicas (FIORINI, 2008).

Os microelementos cobalto, molibdênio e selênio não foram detectados em ambas as sementes, além disso, também não foram encontrados minerais tóxicos,

como o níquel, o cádmio e o chumbo, que podem causar dermatoses, alergias, aumento nas imunoglobulinas, distúrbios gastrointestinais e hepáticos, diminuição da absorção de cálcio, problemas no sistema nervoso, dentre outros.

4.2. Propriedades físico-químicas dos óleos

As análises de variância para os índices de acidez, peróxidos, refração, iodo saponificação, estabilidade oxidativa e matéria insaponificável dos óleos estudados estão apresentadas no Apêndice 3. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas, cujos resultados encontra-se na Tabela 3.

O índice de acidez reflete o grau de conservação do óleo que está diretamente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com os processos de extração e refinação, e, principalmente, com as condições de armazenamento, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por ação enzimática, aquecimento e luminosidade (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). Quanto aos índices de acidez (Tabela 3), o *Codex Alimentarium Commission* (2009) admite até 4 mg KOH/g de acidez para óleos prensados a frio e não refinados, logo, apenas o óleo de mamão mostrou valor acima do recomendado. A elevada porcentagem do índice de acidez no óleo de mamão (10,99 mg KOH/g), provavelmente foi devido à má qualidade da matéria-prima recebida da indústria.

O índice de peróxidos é usado como parâmetro de qualidade para avaliar a formação de produtos da oxidação primária em óleos. Visto que o *Codex Alimentarium Commission* (2009) estabelece índices de peróxidos de 10 e 15 meq O_2 /kg para óleos refinados e brutos, respectivamente; é possível verificar que os óleos apresentaram níveis de peróxidos dentro dos padrões estabelecidos na legislação. O óleo de soja apresentou maior valor (3,15 meq O_2 /kg) dentre os óleos estudados. De acordo com os índices de acidez e de peróxidos, os óleos de mamão e melão apresentaram maior degradação hidrolítica; e o óleo de soja apresentou maior degradação oxidativa do que os compostos SMA, SME e SMaMe.

O índice de refração (Tabela 3) é um parâmetro que se refere ao comprimento de cadeia e grau de insaturação dos ácidos graxos. É afetado por alguns fatores como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (GUNSTONE, 2011).

Tabela 3. Índices de acidez (IA), peróxidos (IP), refração (IR), iodo (II), saponificação (IS), estabilidade oxidativa a 100°C (EO) e matéria insaponificável (MI) dos óleos estudados.

Determinações	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
IA (mg KOH/g)	nd	10,99 ± 0,88 ^a	2,82 ± 0,09 ^b	1,36 ± 0,01 ^{cd}	0,46 ± 0,03 ^d	2,22 ± 0,14 ^{bc}
IP (meq O₂/kg)	3,15 ± 0,09 ^a	nd	1,24 ± 0,02 ^c	1,27 ± 0,04 ^c	2,68 ± 0,03 ^b	1,04 ± 0,04 ^d
IR (40°C)	1,468 ± 0,0003 ^a	1,463 ± 0,0001 ^c	1,468 ± 0,001 ^a	1,467 ± 0,0003 ^b	1,468 ± 0,0001 ^a	1,467 ± 0,0003 ^b
II (I₂/100 g)	130,31 ± 0,08 ^a	72,22 ± 0,06 ^f	126,85 ± 0,05 ^c	119,24 ± 0,05 ^d	129,83 ± 0,04 ^b	118,10 ± 0,07 ^e
IS (mg KOH/g)	195,51 ± 0,03 ^{ab}	195,87 ± 0,05 ^a	192,94 ± 0,003 ^e	194,97 ± 0,08 ^{bc}	194,50 ± 0,03 ^{cd}	194,31 ± 0,07 ^d
EO (h)	13,24 ± 0,74 ^e	42,25 ± 1,92 ^a	27,32 ± 0,05 ^b	18,18 ± 0,55 ^d	18,94 ± 0,81 ^{cd}	21,07 ± 0,20 ^c
MI (%)	1,25 ± 0,05 ^e	2,55 ± 0,05 ^b	3,73 ± 0,10 ^a	1,22 ± 0,02 ^e	1,52 ± 0,03 ^d	1,72 ± 0,02 ^c

Médias ± desvios padrões das determinações realizadas em triplicata seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado.

Nos óleos pesquisados foram obtidos índices de refração de 1,463 a 1,468, indicando que o óleo de mamão é mais estável que os demais, visto que apresentou menor índice de refração, ou seja, menor quantidade de insaturação.

Quanto ao índice de iodo, que é um teste que indica o grau de insaturação, o óleo de mamão (72,22 g I₂/100 g) foi o que apresentou menor valor. É possível que o óleo de mamão tenha influenciado os óleos compostos SMA (119,24 g I₂/100 g) e SMaMe (118,10 g I₂/100 g), que também apresentaram baixo índice de iodo, quando comparados ao óleo de soja (130,31 g I₂/100 g). Neste estudo, o óleo de mamão é o único rotulado como não-secativo, ou seja, possui considerável quantidade de ácidos graxos saturados. Um índice de saponificação baixo sugere ácidos graxos de pesos moleculares elevados. Entre os óleos pesquisados, o menor índice de saponificação foi apresentado pelo óleo de melão (192,94 mg KOH/g).

O óleo de mamão é o mais resistente à oxidação, visto que apresentou 42,25 h de estabilidade oxidativa. Isso pode ser devido a elevada presença de compostos antioxidantes e/ou ácidos graxos monoinsaturados. Observou-se também, que os óleos de mamão e melão elevaram a estabilidade oxidativa do óleo de soja em 60%, visto que o SMaMe apresentou 21,07 h de estabilidade oxidativa.

Os óleos examinados devem conter elevadas quantidades de substâncias, como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, principalmente o óleo de melão (3,73%) e o de mamão (2,55%) pois apresentaram maiores quantidades de matéria insaponificável. Analisando aos óleos compostos, verificou-se que apresentaram maiores quantidades de matéria insaponificável do que o óleo de soja, podendo inferir que auxiliaram no aumento do valor nutricional do óleo de soja.

As análises de variância para a composição de ácidos graxos dos óleos estudados estão apresentadas nos Apêndices 4 e 5. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para esta variável, cujos resultados encontram-se na Tabela 4 e Figura 1.

Foram identificados onze diferentes ácidos graxos (Tabela 4). Quanto à quantidade de ácidos graxos saturados, o óleo de mamão sobressaiu com 22,39%, destacando-se o ácido palmítico (16,82%), que normalmente é o ácido graxo saturado mais abundante nos lipídios vegetais.

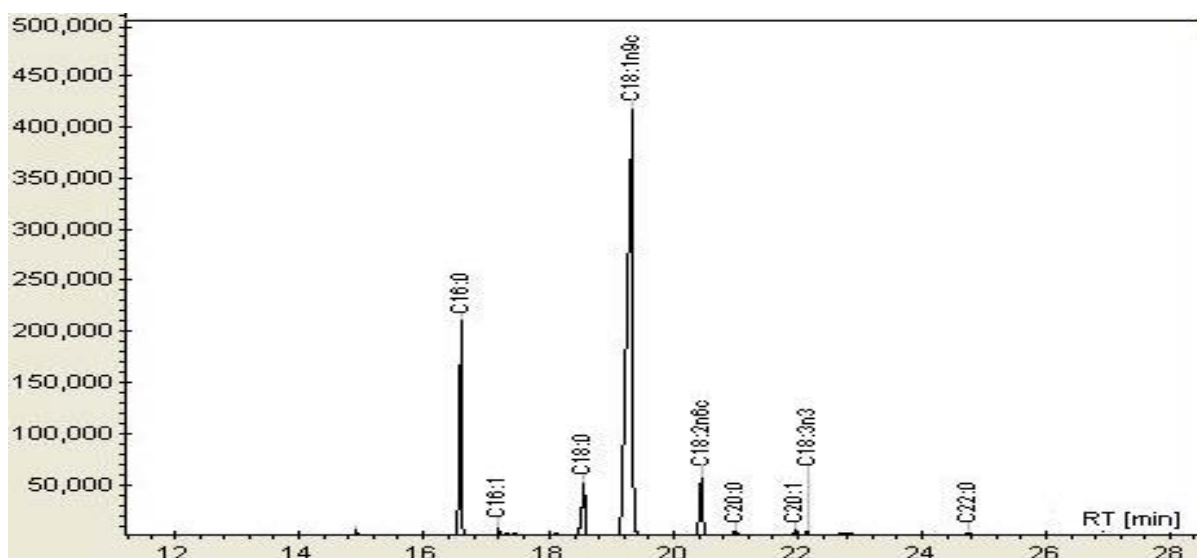
Tabela 4. Perfil de ácidos graxos dos óleos estudados.

Ácidos graxos (%)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Saturados	16,48 ± 0,04 ^c	22,39 ± 0,05 ^a	15,93 ± 0,01 ^e	17,70 ± 0,03 ^b	16,35 ± 0,01 ^d	17,56 ± 0,02 ^b
C14:0	nd	0,25 ± 0,004	nd	nd	nd	nd
C16:0	11,39 ± 0,05 ^c	16,82 ± 0,03 ^a	10,81 ± 0,01 ^d	12,53 ± 0,04 ^b	11,35 ± 0,01 ^c	12,49 ± 0,02 ^b
C18:0	4,29 ± 0,01 ^e	4,72 ± 0,004 ^b	4,87 ± 0,001 ^a	4,40 ± 0,004 ^d	4,34 ± 0,01 ^e	4,45 ± 0,01 ^c
C20:0	0,38 ± 0,004 ^a	0,37 ± 0,004 ^a	0,25 ± 0,001 ^b	0,38 ± 0,001 ^a	0,34 ± 0,001 ^b	0,32 ± 0,02 ^b
C22:0	0,42 ± 0,01 ^a	0,24 ± 0,004 ^c	nd	0,38 ± 0,004 ^b	0,32 ± 0,01 ^b	0,29 ± 0,004 ^b
Monoinsaturados	23,04 ± 0,02 ^d	71,68 ± 0,05 ^a	21,90 ± 0,01 ^f	31,90 ± 0,05 ^c	22,47 ± 0,03 ^e	32,31 ± 0,01 ^b
C16:1	nd	0,40 ± 0,004	nd	nd	nd	nd
C18:1n9c	22,32 ± 0,01 ^d	70,90 ± 0,06 ^a	21,90 ± 0,01 ^f	31,45 ± 0,01 ^c	22,14 ± 0,03 ^e	32,04 ± 0,02 ^b
C20:1	0,71 ± 0,01 ^a	0,38 ± 0,004 ^{bc}	nd	0,45 ± 0,03 ^b	0,33 ± 0,01 ^c	0,26 ± 0,01 ^c
Poli-insaturados	60,49 ± 0,02 ^c	5,92 ± 0,02 ^f	62,17 ± 0,02 ^a	50,41 ± 0,03 ^d	61,18 ± 0,02 ^b	50,14 ± 0,02 ^e
C18:2n6c	53,94 ± 0,03 ^c	5,58 ± 0,01 ^f	61,80 ± 0,02 ^a	45,28 ± 0,05 ^e	56,01 ± 0,02 ^b	46,17 ± 0,03 ^d
C18:3n3	5,97 ± 0,02 ^a	0,34 ± 0,004 ^d	0,38 ± 0,004 ^d	4,67 ± 0,02 ^b	4,71 ± 0,01 ^b	3,63 ± 0,04 ^c
C18:3n6	0,57 ± 0,001 ^a	nd	nd	0,46 ± 0,004 ^b	0,46 ± 0,004 ^b	0,34 ± 0,004 ^c
Sat:Mono:Poli*	1:1,4:3,7	1:3,2:0,3	1:1,4:3,9	1:1,8:2,8	1:1,4:3,7	1:1,8:2,8

Médias ± desvios padrões das determinações realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). C16:0 palmítico; C18:0 esteárico; C20:0 araquídico; C22:0 behênico; C16:1 palmitoleico; C18:1n9c oleico; C20:1 eicosenoico; C18:2n6c linoleico; C18:3n3 α -linolênico; C18:3n6 γ -linoleico; nd: não detectado.*relação entre ácidos graxos saturados:monoinsaturados:poli-insaturados.

Já, os monoinsaturados variaram de 21,90 a 71,68%. O óleo de mamão foi o único a apresentar ácido palmitoleico (0,40%), e elevada quantidade de ácido oleico (70,90%), podendo ser considerado como alto oleico, conforme o cromatograma (Figura 1). Estudos realizados em animais têm sugerido que o consumo de ácido palmitoleico induz a saciedade, facilita a perda de peso e aumenta a sensibilidade à insulina (STEFEN et al., 2010; YANG; TAKEO; KATAYAMA, 2013). Outras pesquisas demonstraram que a presença de ácido oleico na dieta humana diminui os níveis da fração LDLc no sangue, a pressão sanguínea, além de melhorar as doenças inflamatórias (LOPEZ-HUERTAS, 2010).

Figura 1. Cromatograma do perfil de ácidos graxos do óleo de mamão.



Condições cromatográficas: coluna capilar BPX 70 (50 m x 0,25 x 0,25 mm). Programação de temperatura da coluna iniciada em 90°C por 10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. Temperaturas do injetor automático e do detector: 230 e 250°C, respectivamente; gás de arraste: hidrogênio com fluxo de 30 mL/min.

Os poli-insaturados variaram de 5,92-62,17%. Todos os óleos mostraram-se constituídos predominantemente por ácidos graxos insaturados, perfazendo mais de 75% do total. Dentre os ácidos graxos insaturados, todos os óleos compostos apresentaram consideráveis quantidades de ácidos graxos $\omega 6$ e $\omega 3$. Porém, o SMaMe, além desses ácidos graxos, mostrou elevada quantidade de ácido oleico. É possível inferir que esses óleos compostos podem ajudar a diminuir os níveis de colesterol e triglicérides, regular a pressão arterial, reduzir as inflamações crônicas e o desenvolvimento de câncer, doença cardíaca e acidente vascular (FREDMAN; SERHAN, 2011; PINAZO-DURAN; BOSCA-GOMAR, 2012).

Quanto a relação entre os ácidos graxos saturados, mono e poli-insaturados, todos os óleos se mostraram com elevadas quantidades de ácidos graxos poli-insaturados, com exceção do óleo de mamão. Essas relações estão em desacordo com o recomendado pela OMS (WHO, 2008), porém os óleos compostos SMa e SMaMe demonstraram uma diminuição na quantidade de ácidos graxos poli-insaturados quando comparados ao óleo de soja, podendo inferir possuírem uma maior estabilidade oxidativa.

Para determinar o perfil de triacilgliceróis (Tabela 5), grupos com uma concentração total menor que 5% foram desprezados, por esta razão alguns ácidos graxos apresentados na Tabela 4 não aparecem explicitamente na Tabela 5. Nota-se que o óleo de mamão, exibiu uma composição de triacilgliceróis bem diferente dos demais, apresentando POP, POO, SOO, OOO, OLO, possivelmente por ser um óleo bastante monoinsaturado e com baixa quantidade de ácido linoleico. Foi detectada maior presença dos triacilgliceróis OLL e LLL nos óleos, com exceção do óleo de mamão. Assim, verificou-se que a maior quantidade de ácidos graxos nos óleos estudados são oleico e linoleico.

Tabela 5. Perfil de triacilgliceróis dos óleos estudados.

Triacilgliceróis (%)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
POP (50:1)	-	7,3	-	-	-	-
POO (52:2)	-	30,7	-	-	-	-
PLO (52:3)	12,2	-	10,4	17,7	12,8	17,4
PLL (52:4)	14,8	-	14,7	12,7	16,2	12,6
SOO (54:2)	-	8,6	-	-	-	-
OOO (54:3)	-	43,2	-	-	-	-
SLL (54:4)	-	-	6,7	-	-	-
OLO (54:4)	11,9	10,2	10,5	22,2	12,5	22,3
OLL (54:5)	28,9	-	29,7	32,0	31,7	32,2
LLL (54:6)	23,4	-	27,9	15,4	26,8	15,5
LLnL (54:7)	8,6	-	-	-	-	-

P palmítico, O oleico, L linoleico, S esteárico, Ln α -linolênico

As análises de variância para os carotenoides, vitamina A, fenólicos totais, fitosteróis, tocoferóis e vitamina E dos óleos estudados estão apresentadas nos

Apêndices 6, 7 e 8. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$), para essas variáveis, cujos resultados encontram-se na Tabela 6.

Os carotenoides são antioxidantes eficazes sob condições de baixa concentração de oxigênio. Verificou-se que o óleo de soja, pelo fato de ser um óleo refinado, apresentou baixa quantidade de carotenoides totais. Porém, o óleo composto SMaMe apresentou elevada concentração de carotenoides totais (52,11 $\mu\text{g/g}$), seguido pelos óleos de mamão (33,51 $\mu\text{g/g}$) e melão (31,33 $\mu\text{g/g}$). Assim, é possível averiguar que os óleos de mamão e melão contribuíram para aumentar em até 3,6 vezes a concentração de carotenoides do óleo de soja, principalmente o óleo de melão, visto que o óleo composto SMe mostrou 37% a mais de carotenoides totais que o óleo de soja.

A vitamina A é responsável por processos biológicos importantes no corpo humano, pois participa do processo da visão, melhora o crescimento físico, o estado de anemia, etc. Esta vitamina está relacionada com a quantidade de carotenoides provitamínicos (CHEN et al., 2012). Neste estudo, constatou-se que o óleo composto SMaMe (434,23 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) apresentou elevada quantidade de vitamina A, devido a influência dos óleos de mamão e melão, que também mostraram altas quantidades quando comparado com o óleo de soja (120,22 $\mu\text{g}/100\text{ g}$).

Quanto aos compostos fenólicos totais, o óleo de soja, por ser refinado, apresentou pequena quantidade, enquanto os óleos de mamão (119,73 mg/kg) e melão (145,29 mg/kg) mostraram elevada concentração desses compostos. O óleo de melão contribuiu para elevar a quantidade de compostos fenólicos totais do óleo de soja em 26%, uma vez que o composto SMe apresentou 102,84 mg/kg .

Verificou-se a presença de quatro fitosteróis nos óleos estudados (Tabela 6), com destaque ao β -sitosterol, que foi o único fitosterol encontrado em todos os óleos. O conteúdo de β -sitosterol variou de 310,50-797,10 $\text{mg}/100\text{ g}$, sobressaindo-se o óleo de melão, seguido pelo de mamão e conseqüentemente, pelo óleo composto SMaMe. Porém, o óleo de soja mostrou consideráveis quantidades de estigmasterol (22,82 $\text{mg}/100\text{ g}$) e campesterol (16,73 $\text{mg}/100\text{ g}$), visto que é um óleo refinado. Os óleos compostos SMe e SMaMe apresentam 4,7 e 26,6% de β -sitosterol a mais do que o óleo de soja, podendo inferir que o óleo de melão colaborou para elevar a quantidade deste fitosterol no óleo de soja. Porém, em relação ao estigmasterol e campesterol, não houve a mesma contribuição.

Tabela 6. Carotenoides totais, vitamina A, fenólicos totais, perfil de fitosteróis, tocoferóis e vitamina E dos óleos estudados.

Determinações	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Carotenoides totais (µg /g)	14,43 ± 1,05 ^d	33,51 ± 0,57 ^b	31,33 ± 2,09 ^b	13,92 ± 0,37 ^d	19,83 ± 0,56 ^c	52,11 ± 0,28 ^a
Vitamina A (µg/100 g)	120,22 ± 8,73 ^d	279,23 ± 4,76 ^b	261,10 ± 17,39 ^b	116,02 ± 3,05 ^d	165,23 ± 4,65 ^c	434,23 ± 2,35 ^a
Fenólicos totais (mg/kg)	81,73 ± 1,76 ^e	119,73 ± 3,30 ^b	145,29 ± 1,39 ^a	73,73 ± 5,33 ^e	102,84 ± 2,69 ^c	90,40 ± 2,00 ^d
Fitosteróis (mg/100 g)						
Campesterol	16,73 ± 0,12 ^a	15,28 ± 0,10 ^b	nd	13,73 ± 0,10 ^c	13,34 ± 0,18 ^d	13,56 ± 0,14 ^{cd}
Estigmasterol	22,82 ± 0,07 ^a	9,38 ± 0,13 ^d	nd	15,15 ± 0,12 ^b	12,86 ± 0,16 ^c	13,00 ± 0,03 ^c
Estigmastanol	nd	nd	60,44 ± 0,06 ^a	nd	14,40 ± 0,07 ^c	15,80 ± 0,06 ^b
β-sitosterol	334,72 ± 0,09 ^e	634,36 ± 0,12 ^b	797,10 ± 0,08 ^a	310,50 ± 0,05 ^f	350,75 ± 0,03 ^d	423,84 ± 0,09 ^c
Totais	374,27 ± 0,07 ^e	659,02 ± 0,13 ^b	857,53 ± 0,11 ^a	339,38 ± 0,12 ^f	391,36 ± 0,13 ^d	466,19 ± 0,27 ^c
Tocoferóis (mg/kg)						
α-tocoferol	57,60 ± 0,10 ^a	52,13 ± 0,70 ^c	39,77 ± 0,21 ^e	53,60 ± 0,61 ^b	51,07 ± 0,51 ^c	43,33 ± 0,32 ^d
γ-tocoferol	383,47 ± 0,35 ^b	29,83 ± 0,40 ^f	467,70 ± 0,40 ^a	304,70 ± 0,44 ^d	363,10 ± 0,82 ^c	278,67 ± 0,31 ^e
δ-tocoferol	109,90 ± 0,30 ^a	10,60 ± 0,60 ^e	nd	90,87 ± 0,35 ^b	83,70 ± 0,17 ^c	61,33 ± 0,65 ^d
Totais	550,97 ± 0,47 ^a	92,57 ± 1,66 ^f	507,47 ± 0,49 ^b	449,17 ± 0,74 ^d	497,87 ± 0,83 ^c	383,33 ± 1,27 ^e
Vitamina E (mg/kg)						
	97,05 ± 0,09 ^a	55,22 ± 0,74 ^f	86,54 ± 0,22 ^c	84,98 ± 0,65 ^d	88,21 ± 0,48 ^b	71,81 ± 0,36 ^e

Médias ± desvios padrões das determinações realizadas em triplicata seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05). nd: não detectado (estigmasterol e estigmastanol < 4,25 mg/100 g; campesterol < 5,60 mg/100 g; δ-tocoferol ≤ 2,30 mg/kg).

Quanto ao estigmastanol, um fitosterol saturado, apareceu apenas no óleo de melão (60,44 mg/100 g) e, conseqüentemente, nos compostos SMe (14,40 mg/100 g) e SMaMe (15,80 mg/100 g). Notou-se nos fitosteróis totais que os óleos compostos SMe e SMaMe apresentaram elevadas quantidades quando comparados com o óleo de soja, devido a quantidade de fitosteróis totais presentes no óleo de melão (857,53 mg/100 g).

Quanto aos tocoferóis (Tabela 6), a quantidade de α -tocoferol foi maior no óleo de soja (57,60 mg/kg). Com exceção do óleo de mamão, o isômero majoritário presente foi o γ -tocoferol. Esse isômero é muito importante pois tem propriedades anti-inflamatórias, anticancerígenas, alivia colite moderada, além disso, em combinação com a cessação do tabagismo melhora a função endotelial vascular, dentre outras propriedades (JIANG et al., 2013; MAH et al., 2013).

O óleo de melão apresentou maior teor de γ -tocoferol, em contrapartida não exibiu δ -tocoferol. O óleo de mamão mostrou menor teor de tocoferóis totais, seguido pelos óleos compostos SMaMe e SMa. Esse pequeno teor de tocoferóis deve ser devido a elevada quantidade de ácidos graxos saturados e/ou monoinsaturados, que promove proteção oxidativa ao óleo, logo não necessita de elevada quantidade de antioxidantes naturais, como os tocoferóis.

A maioria dos alimentos de origem vegetal contém baixos níveis de vitamina E. No entanto, devido à abundância de alimentos derivados de plantas que constituem a dieta alimentar, é possível a ingestão de uma significativa quantidade desta vitamina. A vitamina E é considerada uma dos principais antioxidantes, uma vez que protege as membranas das células contra a peroxidação lipídica. O α -tocoferol é o isômero de maior atividade de vitamina E (EITENMILLER; LEE, 2004; SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). O óleo de soja mostrou maior quantidade de vitamina E, devido ao elevado teor de α -tocoferol, porém, os óleos de melão e os compostos, SMa e SMe apresentaram teores significativos, 84,98 e 88,21 mg/kg, respectivamente.

4.3. Atividade antioxidante dos óleos

As análises de variância para as atividades antioxidantes dos óleos estudados estão apresentadas no Apêndice 9. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Atividade antioxidante dos óleos estudados.

Determinações	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
DPPH[•] (%)	94,60 ± 1,19 ^a	67,25 ± 0,37 ^d	61,33 ± 0,19 ^e	79,04 ± 0,63 ^c	85,47 ± 0,41 ^b	79,18 ± 0,41 ^c
ABTS^{•+} (µM trolox/100 g)	13,20 ± 0,33 ^d	31,31 ± 0,51 ^a	8,42 ± 0,51 ^e	9,87 ± 0,58 ^e	28,53 ± 1,33 ^b	19,64 ± 1,68 ^c
FRAP (µM trolox/100 g)	76,12 ± 3,47 ^e	118,21 ± 3,89 ^d	185,99 ± 4,92 ^a	110,12 ± 0,32 ^d	137,15 ± 3,28 ^c	148,84 ± 1,61 ^b
β-caroteno/ácido linoleico (%)	70,54 ± 1,01 ^a	41,80 ± 0,22 ^c	61,50 ± 0,90 ^b	43,56 ± 1,39 ^c	46,70 ± 4,06 ^c	46,33 ± 3,42 ^c

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

A atividade antioxidante de óleos vegetais comestíveis é determinada por sua composição físico-química e pode estar associada a atributos de qualidade dos óleos, especialmente a sua bioatividade e possivelmente a sua estabilidade oxidativa. A determinação da capacidade antioxidante de um óleo pode depender da tecnologia e do radical livre gerador ou oxidante utilizado nesta medida, por isso é importante combinar ao menos dois ou, se possível, todos os ensaios para a obtenção de informações mais completas quanto à atividade antioxidante (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Os óleos pesquisados demonstraram atividade sequestradora do radical DPPH[•] superior a 50%, atingindo um valor máximo de 94,60% para o óleo de soja. De acordo com a atividade sequestradora do radical DPPH[•] demonstrada nos óleos compostos, é possível inferir que os óleos de mamão e melão não contribuíram com a atividade do óleo de soja, possivelmente por serem óleos brutos e possuírem compostos com ação pró-oxidante.

Em relação à atividade antioxidante dos óleos em eliminar o radical cromóforo ABTS^{•+}, destacou-se o óleo de mamão (31,31 µM trolox/100 g). Foi possível verificar que os óleos de mamão e melão contribuíram para aumentar em 48,7% a atividade antioxidante do óleo de soja, visto que o óleo composto SMaMe apresentou 19,64 µM trolox/100 g. Embora o ensaio do DPPH[•] e ABTS^{•+} apresentem os mesmos mecanismos de reação, ou seja, agem por meio dos mecanismos de transferência de átomo de hidrogênio e de transferência de um elétron, os valores encontrados neste trabalho se diferem, pois o DPPH[•] não mede a capacidade antioxidante lipofílica e hidrofílica, enquanto o ABTS^{•+} é reponsável pelas duas medidas (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Quanto à capacidade antioxidante dos óleos em reduzir o complexo Fe⁺³-TPTZ a Fe⁺²-TPTZ detectada pelo FRAP, destacaram-se o óleo de melão (185,99 µM trolox/100 g) e o óleo composto SMaMe (148,84 µM trolox/100 g). Além disso, pode se inferir que o óleo de mamão e melão contribuíram para aumentar em 95% a atividade antioxidante do óleo de soja (76,12 µM trolox/100 g). Essa metodologia determina a capacidade antioxidante na fração polar de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos, assim, pode-se inferir que os óleos estudados devem ter elevada quantidade e/ou diferentes tipos de compostos fenólicos, pois devido à diversidade de estruturas dos compostos fenólicos, cada um pode contribuir de maneira peculiar na atividade antioxidante (JARDINI et al., 2010).

A atividade antioxidante do óleo de soja foi maior, quando analisado pelo β -caroteno/ácido linoleico. Em contrapartida, quando analisado apenas os óleos compostos, verificou-se que além de apresentarem menor atividade antioxidante do que o óleo de soja, não mostraram diferenças significativas entre si, podendo-se inferir que os óleos de mamão e melão não contribuíram diferentemente entre os óleos SMA, SMe e SMaMe. Essa metodologia é diferente das anteriores, pois a matriz da reação é uma emulsão, e em emulsões a maior eficiência protetora é realizada por antioxidantes lipofílicos (KIOKIAS; VARZAKAS; OREOPOULOU, 2008). Pode-se deduzir que esses óleos possuem elevadas quantidades de antioxidantes lipofílicos, como carotenoides e tocoferóis.

5. Conclusão

Dentre as sementes estudadas, as de mamão mostram maiores quantidades de lipídios, proteínas, cinzas, valor calórico e macroelementos, como K, P, Ca. As propriedades físico-químicas dos óleos compostos, principalmente os baixos valores de índice de acidez e peróxidos mostram que estes possuem boa qualidade. O óleo de mamão apresenta elevados índices de acidez (10,99 mg KOH/g) e estabilidade oxidativa (42,25 h), enquanto o óleo de melão mostra maiores índices de refração (1,468) e matéria insaponificável (3,1%). Em relação aos óleos compostos, o SMaMe destacou-se por apresentar menores índices de peróxido (1,04 meq O₂/kg), iodo (118,10 I₂/100 g) e saponificação (194,31 mg KOH/g), e maiores estabilidade oxidativa (21,07 h) e matéria insaponificável (1,72%) do que o óleo de soja.

Quanto aos ácidos graxos, o óleo de mamão apresenta elevada quantidade de monoinsaturados, podendo ser considerado alto oleico. Os óleos de mamão, melão, SMA, SMe e SMaMe mostram-se ricos em carotenoides totais, vitamina A, compostos fenólicos e fitosteróis. Na análise de atividade antioxidante, não há destaque de um único óleo, visto que as metodologias possuem mecanismos de reações diferentes.

Por meio da composição química das sementes de mamão e melão, verifica-se grande potencial para o uso das mesmas como ingredientes e matéria-prima para a extração de óleos, valorizando os resíduos agroindustriais. Além disso, por meio da caracterização dos óleos, conclui-se que o óleo composto SMaMe é o melhor no aspecto nutricional, devido as elevadas quantidades de compostos bioativos

presentes, porém, ainda é necessário estudos a respeito da presença ou não de elementos antinutricionais nesses óleos.

6. Referências bibliográficas

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Chicago, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (AOAC). **Official and tentative methods of the AOAC International**. 18.ed. Maryland, 2005. p.15-18.

BAGGER, C. L. et al. Biorefining lupin seeds to obtain high value protein concentrates and isolates. In: PROCEEDINGS OF THE 3RD EUROPEAN CONFERENCE ON GRAIN LEGUMES, 14., 1998, Valladolid. **Anais...** Paris: AEP Editions, 1998. p. 48-49.

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

BELMIRO, T. M. C. et al. Alterações químicas e físico-químicas em grãos de abóbora durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 9, p. 1000-1007, 2010.

BORA, P. S.; NARAIN, N.; MELLO, M. L. S. Characterization of the seed oils of some commercial cultivars of melon. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 4, p. 266-269, 2000.

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

CHEN L. et al. Effects of vitamin A, vitamin A plus zinc, and multiple micronutrients on anemia in preschool children in Chongqing, China. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, Hangzhou, v. 21, n. 1, p. 3-11, 2012.

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

DAKARE, M. A.; AMEH, D. A.; AGBAJI, A. S. Biochemical assessment of *daddawa* food seasoning produced by fermentation of pawpaw (*Carica papaya*) seeds. **Pakistan Journal of Nutrition**, Faisalabad, v. 10, n. 3, p. 220-223, 2011.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E. et al. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends a raw material. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

EITENMILLER R. R; LEE J. **Vitamin E: food chemistry, composition and analysis**. 1. ed. New York: Marcel Decker, 2004. 540 p.

FIORINI, L. S. Dossiê: os minerais na alimentação. **Food Ingredients Brasil**, São Paulo, v. 4, n. 1, p. 48-65, 2008.

FREDMAN G, SERHAN CN. Specialized proresolving mediator targets for RvE1 and RvD1 in peripheral blood and mechanisms of resolution. **Biochemical Journal**, London, v. 437, n. 2, p. 185-197, 2011.

GILL, N. S. et al. Evaluation of therapeutic potential of traditionally consumed *Cucumis melo* seeds. **Asian Journal of Plant Sciences**, Faisalabad, v. 10, n. 1, p. 86-91, 2011.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011, 376 p.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids . **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 1, p. 475-476, 1973.

IOM. **Dietary Reference Intakes: for vitamin a, vitamin k, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc**. Washington: National Academy Press, 2001, 797 p.

JARDINI, F. A. et al. Phenolic compounds from pulp and seeds of pomegranate (*Punica granatum*, L.): antioxidant activity and protection of MDCK cells. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 21, n. 4, p. 509-517, 2010.

JIANG, Q. et al. Gamma-tocopherol attenuates moderate but not severe colitis and suppresses moderate colitis-promoted colon tumorigenesis in mice. **Free Radical Biology and Medicine**, Los Angeles, v. 65, n. 1, p. 1069-1077, 2013.

KALANTZAKIS, G. 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.

KIOKIAS, S.; VARZAKAS, T.; OREOPOULOU, V. *In vitro* activity of vitamins, flavonoids and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil-based systems. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 48, n. 1, p. 78-93, 2008.

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

LOPEZ-HUERTAS, E. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. **Pharmacological Research**, Milano, v. 61, n.1 p. 200-207, 2010.

MAH, E. et al. γ -Tocopherol-rich supplementation additively improves vascular endothelial function during smoking cessation. **Free Radical Biology and Medicine**, Califórnia, v. 65, p. 1291-1299, 2013.

MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 45, n. 9, p. 594-598, 1968.

MARFO, E. K.; OKE, O. L.; AFOLABI, O. A. Chemical composition of papaya (*Carica papaya*) seeds. **Food Chemistry**, London, v. 22, n. 1, p. 259-266, 1986.

MARTINS, M. L. S. M. **Obtenção e caracterização de óleo de sementes de alguns cultivares de melão (*Cucumis melo* L.) produzidos na região Nordeste**. 1999. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1999.

MCLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

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

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

NEPA – Núcleo de estudos e pesquisa em alimentação. UNICAMP. **Tabela brasileira de composição de alimentos** – TACO. 4. ed. Campinas, São Paulo:Universidade de Campinas, 2011.

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

PARRY, J. W. 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.

PINAZO-DURAN MD, BOSCA-GOMAR L. Anti-inflammatory properties of polyunsaturated fatty acid omega 3 Indications in ophthalmology. **Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología**, Barcelona, v. 87, n. 8, p. 203-220, 2012.

PROSKY, L. et al. Determination of insoluble and soluble dietary fibers in foods and food products **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, Gaithersburg, v. 75, n. 2, p.360-367, 1992.

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**, Newfoundland, v. 12, n. 1, p. 62-76, 2005.

RE et al. Antioxidant activity applying na improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, Los Angeles, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2 ed. Instituto Mauá de Tecnologia. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2007. 196 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. 1. ed. Washington:ILSI Press, 2001. 64 p.

ROSSELL, J. B. Classical analysis of oils and fats. In: HAMILTON, R. J.; ROSSELL, J. B. (Eds.). **Analysis of oils and fats**. London: Elsevier Applied Science, 1986. p.1-90.

SALAS, J. J. et al. Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 151-180, 2000.

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

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

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

STEENSON, D. F.; MIN, D. B. Effects of β -carotene and lycopene thermal degradation products on the oxidative stability of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 11, p. 1153-1160, 2000.

STEFEN et al. Circulating palmitoleate strongly and independently predicts insulin sensitivity in humans. **Diabetes Care**, Alexandria, v. 33, p. 405-407, 2010.

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

WHO. World Health Organization. **Interim summary of conclusions & dietary recommendations on total fat & fatty acids**. Geneva, Suíça, 2008. (The joint FAO/WHO expert consultation on fats & fatty acids in human nutrition).

YANG, Z. H.; TAKEO, J.; KATAYAMA, M. Oral administration of omega-7 palmitoleic acid induces satiety and the release of appetite-related hormones in male rats. **Appetite**, Durham, v. 65, p. 1-7, 2013.

APÊNDICES

Apêndice 1. Análises de variância para umidade, lipídios, proteínas, cinzas, fibras solúveis (FS), insolúveis (FI), totais (FT), carboidratos e valor calórico (Kcal) das sementes.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios								
		Umidade	Lipídios	Proteínas	Cinzas	FS	FI	FT	Carboidratos	Kcal
Tratamentos	1	13,172**	339,152**	30,1953**	4,86**	1,3924**	386,319**	434,0972**	17,957**	29170,8483**
Resíduo	4	0,003	0,0072	0,0245	0,0031	0,0018	0,2452	0,2331	0,0445	2,7594
Desvio padrão		0,0551	0,0850	0,1564	0,0560	0,0430	0,4952	0,4820	0,2110	1,6611
Coef. de variação (%)		1,15	0,47	0,81	1,09	0,77	1,15	0,99	5,12	0,65

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 2. Análises de variância para os minerais das sementes.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios									
		Ca	P	Mg	Na	K	Fe	Zn	Cu	B	Mn
Tratamentos	1	10,3832**	53,1395**	0,0294**	3442,6667**	3819,7211**	0,4025**	0,4087**	4,9595**	1,4357**	0,0251**
Resíduo	4	0,0047	0,001	0,0009	0,2083	0,0282	0,003	0,012	0,0009	0,0047	0,0033
Desvio padrão		0,0682	0,0012	0,0303	0,4564	0,1680	0,0548	0,1096	0,0292	0,0688	0,0574
Coef. de variação (%)		3,98	0,04	1,08	0,32	0,62	1,61	5,57	1,85	5,08	4,49

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 3. Análises de variância para índices de acidez (IA), peróxidos (IP), refração (IR), iodo (II), saponificação (IS), estabilidade oxidativa (EO) e matéria insaponificável (MI) dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	QM		G.L.	QM				
		IA	IP		IR	II	IS	EO	MI
Tratamentos	4	54,0183**	2,7937**	5	0,0001**	1467,8266**	3,9752**	45,568**	2,8693**
Resíduo	10	0,1614	0,0024	12	0,0001	0,0041	0,0483	0,1235	0,0027
Desvio padrão		0,4017	0,0493		0,0002	0,0640	0,2198	0,3515	0,0523
Coef. de variação (%)		11,25	2,63		0,02	0,06	0,11	3,23	2,62

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 4. Análises de variância para o perfil de ácidos graxos dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	QM						G.L.	QM		G.L.	QM
		C16:0	C18:0	C20:0	C18:1n9c	C18:2n6c	C18:3n3		C22:0	C20:1		C18:3n6
Tratamentos	5	14,4335**	0,1602**	0,0075**	1076,3127**	1223,1286**	17,0427**	4	0,0158**	0,0902**	3	0,0272**
Resíduo	12	0,0016	0,0002	0,0002	0,0015	0,0016	0,0009	10	0,0001	0,0006	8	0,0000
Desvio padrão		0,0404	0,0131	0,0125	0,0384	0,0397	0,0301		0,0077	0,0245		0,0050
Coef. de variação (%)		0,32	0,29	3,65	0,11	0,09	0,92		2,34	5,71		1,10

**significativo ($p \leq 0,01$). C16:0 palmítico; C18:0 esteárico; C20:0 araquídico; C18:1n9c oleico; C18:2n6c linoleico; C18:3n3 α -linolênico; C22:0 behênico; C20:1 eicosenoico; C18:3n6 γ -linoleico. QM Quadrados médios

Apêndice 5. Análises de variância para composição do ácidos graxos dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		Saturados	Monoinsaturados	Poli-insaturados
Tratamentos	5	17,0949**	1096,1124**	1386,2575**
Resíduo	12	0,0018	0,0018	0,001
Desvio padrão		0,0426	0,0429	0,0313
Coef. de variação (%)		0,24	0,13	0,06

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 6. Análises de variância para carotenoides totais, vitamina A e fenólicos totais dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		Carotenoides totais	Vitamina A	Fenólicos totais
Tratamentos	5	642,2571**	44600,6006**	2119,6327**
Resíduo	12	1,0528	72,9722	9,3143
Desvio padrão		1,0261	8,5424	3,0519
Coef. de variação (%)		3,73	3,72	2,98

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 7. Análises de variância para o perfil de fitosteróis dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	QM			G.L.	G.L.	QM	
		Campesterol	Estigmasterol	Estigmastanol			β -sitosterol	Total
Tratamentos	4	6,2988**	75,5759**	2	2056,8694**	5	116361,6058**	123831,8133**
Resíduo	10	0,0168	0,0123	6	0,0037	12	0,0067	0,0228
Desvio padrão		0,1297	0,1108		0,0608		0,0821	0,1511
Coef. de variação (%)		0,98	0,76		0,20		0,02	0,03

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 8. Análises de variância para o perfil de tocoferóis e vitamina E dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	QM				G.L.	QM
		α -tocoferol	γ -tocoferol	Total	Vitamina E		δ -tocoferol
Tratamentos	5	134,7197**	67447,846**	84014,9246**	662,4647**	4	4357,7977**
Resíduo	12	0,2139	0,2333	1,0083	0,2312	10	0,2053
Desvio padrão		0,4625	0,4830	1,0042	0,4808		0,4531
Coef. de variação (%)		0,93	0,16	0,24	0,60		0,64

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 9. Análises de variância para as atividades antioxidantes dos óleos estudados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios			
		DPPH [*]	FRAP	ABTS ⁺	β-caroteno/ác. linoleico
Tratamentos	5	436,3437**	4186,5972**	282,2312**	401,5622**
Resíduo	12	0,3872	10,7973	0,9254	5,2343
Desvio padrão		0,6223	3,2859	0,9620	2,3074
Coef. de variação (%)		0,80	2,54	5,20	4,46

**significativo ($p \leq 0,01$).

Capítulo 3

Termoxidação de óleos compostos obtidos de sementes de mamão e melão

Resumo

A rancificação é considerada um dos problemas mais sérios nas indústrias alimentícias, pois causam modificações nas qualidades funcionais, sensoriais e, principalmente nutricionais dos óleos vegetais. Por isso, é necessário o uso de óleos vegetais de boa qualidade e que permaneçam estáveis por longos períodos de tempo para o preparo dos alimentos. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade de óleos compostos não convencionais submetidos à termoxidação (180°C/20 h). Foram utilizados os óleos de soja (S), mamão (Ma) e melão (Me) para a obtenção dos óleos compostos SMA (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p) e SMaMe (60:20:20 p/p/p) e analisadas suas propriedades físico-químicas e a atividade antioxidante. Foi possível averiguar que os óleos compostos apresentaram boa qualidade no início do processo, devido aos valores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, ácidos dienoicos conjugados e compostos polares. Com o decorrer da termoxidação, esses valores aumentaram, porém os óleos compostos, em 20 h de aquecimento, permaneceram com os valores dentro da faixa recomendada pela legislação. Quanto aos ácidos graxos, com o processo de aquecimento houve um aumento na quantidade de saturados e/ou monoinsaturados e diminuição dos poli-insaturados em todos os óleos. Com exceção do óleo de mamão, que apresentava 24,66 µg/g, não foi detectado carotenoides totais em 20 h de aquecimento. As quantidades de fitosteróis diminuíram com o decorrer da termoxidação, no entanto, o óleo de melão sobressaiu-se com 772,76 mg/100 g de fitosteróis totais em 20 h. No final da termoxidação, os óleos compostos SMA e SMe apresentaram maiores quantidades de tocoferóis totais, com 76 e 85% de retenção, respectivamente. Os óleos compostos obtiveram significativa atividade antioxidante sob termoxidação, considerando que foram formulados com óleos refinado e bruto. Assim, conclui-se que os óleos de sementes de mamão e melão podem ser empregados em formulações de óleos compostos, visando aumentar o valor nutricional do óleo de soja. Além disso, o uso dessas sementes para a extração de óleos minimiza o impacto ambiental causado pelos resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: termoxidação, propriedades físico-químicas, oxidação, óleos especiais

Abstract

Rancidification is considered one of the major problems in food industry, since they cause modifications in the functional, sensory, and, especially, nutritional characteristics of vegetable oils. Because of that, it is necessary to use good quality vegetable oils, and which remain stable for food preparation for a long time. Thus, this study aimed at evaluating the quality of non-conventional compound oils subjected to thermoxidation (180°C/20 h). Soybean (S), papaya (Pa), and melon (Me) oils were used in order to obtain the composed oils SPa (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p), and SPaMe (60:20:20 p/p/p) and their physico-chemical properties and antioxidant activity were analysed. It was possible to verify that the compound oils presented good quality at the beginning of the process, due to the level of free fatty acids, peroxide value, conjugated dienoic acids, and polar compounds. In the course of thermoxidation, these values increased, although, in 20 h, compound oils remained with values inside the range recommended by legislation. As to fatty acids, with the heating process, there was an increase in the quantity of saturated and/or monounsaturated and a decrease of polyunsaturated fatty acids in all oils. Total carotenoids were not detected in 20 h of heating, except in papaya oil, which presented 24.66 µg/g. The quantities of phytosterols lowered during thermoxidation. However, melon oil stood out with 772.76 mg/100 g of total phytosterols in 20 h. At the end of thermoxidation, compound oils SPa and SMe presented higher quantities of total tocopherols, with 76 and 85% retention, respectively. The compound oils presented significant antioxidant activity under thermoxidation, considering that they were prepared with refined and crude oils. Therefore, it is possible to conclude that papaya and melon seed oils can be employed in the formulation of compound oils, aiming at increasing soybean oil nutritional value. Besides, the use of those seeds for the extraction of oils minimizes the environmental impact caused by agroindustrial waste

Keywords: thermoxidation, physicochemical properties, oxidation, special oils.

1. Introdução

Os óleos vegetais são as principais fontes de lipídios na dieta humana e sua utilização na culinária é bastante comum. O óleo de soja, popularmente utilizado no Brasil, apresenta limite de utilização, em consequência da composição química e características físicas, pois embora tenha um perfil nutricional excelente, o elevado conteúdo de ácidos graxos poli-insaturados impossibilita que este óleo seja utilizado em elevadas temperaturas, sem grande degradação lipídica (STEENSON; MIN, 2000). A degradação de lipídios pode ocorrer por reações catalisadas por enzimas provenientes dos alimentos (rancidez hidrolítica) ou por reações com oxigênio (rancidez oxidativa) (RODRIGUES et al., 2012).

A oxidação lipídica pode provocar modificações nas qualidades funcionais, sensoriais e principalmente nutricionais dos óleos, devido ao aumento dos ácidos graxos livres, que está normalmente associado com o decréscimo da tensão superficial do óleo; aumento do peso molecular dos ácidos graxos; elevação da viscosidade; diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma. Além disso, pode tornar os alimentos impróprios para o consumo, devido à alteração da integridade e da segurança dos alimentos com a formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (NAWAR, 2007).

Esses compostos oriundos da oxidação podem influenciar outros constituintes, interferindo na absorção de proteínas e ácido fólico pelo organismo. Representam riscos para a mucosa intestinal, causam alterações patológicas, inibem a atividade de diversas enzimas, aumentam o colesterol e os peróxidos no sangue, ativando o processo de aterosclerose, e interagem com o DNA, funcionando como promotores da carcinogênese (KARPINSKA; BOROWSKI; DANOWSKA-OZIEWICZ, 2001). Além disso, a presença desses compostos de degradação são fatores de risco para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares (COIMBRA et al., 2007).

Na termoxidação, um processo de oxidação lipídica, reações radicalares são desencadeadas pelo aumento da temperatura (180°C) quebrando as ligações covalentes (C-C ou C-H) em posições específicas na cadeia e formando uma variedade de radicais lipídicos, seguido de reações com o oxigênio para formação de peróxidos (NAWAR, 2007). O Brasil não tem nenhum regulamento que define legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras, que sofreram a oxidação térmica. Porém, aconselha-se, do ponto de vista prático, combinar pelo

menos três provas de medida de qualidade para estabelecer o ponto de descarte dos óleos vegetais (BRASIL, 2005). Assim, com o aumento da busca por alimentos mais saudáveis, principalmente de origem vegetal, e pela necessidade de óleos vegetais com maior estabilidade oxidativa surgiram os denominados óleos compostos (O'BRIEN, 2008).

A investigação de óleos compostos, principalmente os originários de óleos obtidos de fontes alternativas, é uma área de pesquisa emergente ainda pouco explorada. Neste contexto, como os óleos de sementes de mamão e melão possuem importantes compostos bioativos podem ser utilizados em formulação de óleos compostos, a fim de promover elevada estabilidade oxidativa ao óleo de soja submetido a termoxidação.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento dos óleos de soja, mamão, melão e os óleos compostos (soja + mamão; soja + melão; soja + mamão + melão) em condições de termoxidação (180°C/20 horas) quanto às propriedades físico-químicas e atividade antioxidante, visando a utilização desses óleos para fins alimentícios, a fim de elevar a estabilidade oxidativa e o valor nutricional do óleo de soja.

3. Material e métodos

3.1. Material

3.1.1. Sementes

Foram utilizadas sementes de mamão (*Carica papaya* L.), variedade *Formosa* (cultivar mamão-formosa) e melão (*Cucumis melo* L.), variedade *Inodorus* (cultivar amarelo). As sementes de mamão-formosa foram cedidas pela empresa de polpas de frutos DeMarchi (Jundiaí, São Paulo, Brasil), sendo os frutos originários do estado da Bahia. As sementes de melão amarelo foram obtidas de frutos adquiridos no Centro Estadual de Abastecimento de São José do Rio Preto-SP, porém provenientes da região Nordeste brasileira. Foram retiradas 10 kg de sementes de frutos colhidos mensalmente de setembro a agosto da safra de 2011/2012.. As sementes foram secas em estufa com circulação de ar forçado a $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 48 h e armazenadas à temperatura ambiente em recipientes de vidro. No momento das

análises, as sementes foram trituradas em moinho de faca (Modelo MA340, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

3.1.2. Óleos

Os processo de laminação e extração foram realizados no Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas, São Paulo, Brasil). Para a extração dos óleos, 10 kg de sementes de mamão e melão foram laminadas em mini prensa (MPE 40, Ecirtec, Bauru, São Paulo, Brasil). Após a laminação foi realizada a extração por solvente em quatro etapas. Foram utilizados 20 L de hexano em temperatura de 45-50°C em cada etapa. Na primeira o hexano circulou por 20 min., na segunda e terceira por 15 min. e na última por 10 min. Depois da extração, o solvente foi removido com aplicação de vapor direto e indireto, além de vácuo de 200 mmHg/3 h. Os óleos foram armazenados em vidro âmbar para serem transportados ao laboratório.

Além desses óleos, foi utilizado o óleo de soja refinado sem adição de antioxidante sintético fornecido pela empresa Triângulo Alimentos® localizada em Itápolis, São Paulo, Brasil, para a formulação dos óleos compostos. O óleo de soja foi empregado devido ser bastante consumido e acessível no Brasil. A partir desses óleos foram formulados os óleos compostos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Formulação dos óleos.

Abreviações	Óleos	Proporção
S	Soja	100%
Ma	Mamão	100%
Me	Melão	100%
SMa	Soja, mamão	80:20 p/p
SMe	Soja, melão	80:20 p/p
SMaMe	Soja, mamão, melão	60:20:20 p/p/p

3.1.3. Termoxidação

Os óleos apresentados na Tabela 1 foram submetidos à termoxidação, cujo experimento foi realizado de modo descontínuo (10 h de aquecimento/dia), em béqueres com 0,3/cm de superfície/volume em chapa aquecida a $180 \pm 5^\circ\text{C}$.

Amostras foram tomadas nos períodos de tempos 0, 5, 10, 15 e 20 h, armazenadas em frascos de vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e acondicionadas à temperatura de -18°C até o momento das análises.

3.2. Métodos

3.2.1. Propriedades físico-químicas

- Ácidos graxos livres, realizado em titulador potenciométrico (Modelo 794, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), segundo o método Ca 5a-40 da AOCS (2009), expressos em % de ácido oleico;
- Índice de peróxidos, realizado em titulador potenciométrico (Modelo 794, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), segundo o método Cd 8b-90 proposto pela AOCS (2009), expresso em meq O₂/kg;
- Índice de *p*-anisidina (IpA), determinado em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) a 350 nm, conforme o método Cd 18-90 da AOCS (2009);
- Valor total de oxidação (Totox), calculado pela relação existente entre o valor do índice de peróxidos (IP) e *p*-anisidina (IpA), por meio da equação: $Totox = 2 (IP) + (IpA)$ (SHAHIDI, 2005);
- Ácidos dienólicos conjugados, realizado em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão, Modelo UV-VIS mini 1240) a 233 nm, de acordo com o método Ti 1a-64 proposto pela AOCS (2009), expressos em porcentagem de ácidos dienólicos conjugados;
- Compostos polares totais, determinado pelo analisador de qualidade de óleo Testo 265 (Lenzkirch Black Forest, Germany) que se baseia na constante dielétrica do meio, com uma sensibilidade de 0,5%. O resultado expresso em %;
- Índice de estabilidade oxidativa, determinado utilizando o instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) a 110°C, com fluxo de ar de 20L/h, segundo o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), expresso em horas;
- Perfil de ácidos graxos, realizado por cromatografia gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método descrito por Hartman e Lago (1973). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna

capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, Microsorb, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) de 60 m de comprimento, 0,20 μm de espessura de filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 90°C/10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrão composto por 37 ésteres metílicos de ácidos graxos de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9% (Supelco, Bellefonte, USA);

- 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;
- Carotenoides totais, realizados por espectrofotometria de varredura (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão), segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvidade de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação: concentração ($\mu\text{g/g}$ de óleo) = $[(\text{Abs} \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$, onde Abs representa a absorvância da amostra em $\lambda = 450\text{-}477$ nm, e P é o peso da amostra de óleo;
- Compostos fenólicos totais, com a extração realizada de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005). A quantificação foi determinada conforme a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e detectados a $\lambda = 765$ nm em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). Foi utilizado ácido gálico (0-500 mg/L) para plotar a curva padrão. Os resultados foram expressos mg/kg;
- Perfil de fitosteróis, determinados por cromatografia em fase gasosa a partir da matéria insaponificável. A saponificação foi realizada conforme a metodologia publicada por Duchateau et al. (2002). Para a determinação do teor de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). A temperatura do forno foi mantida em isoterma a 300°C por 12 minutos. As

temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C, respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio. Os fitosteróis foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrões de pureza de 95-98% (Supelco, Bellefonte, USA), analisadas nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada um dos isômeros foi efetuada por normalização interna (5 α -cholestano-3 β -ol), com base nas áreas dos picos, sendo expressos em mg/100 g;

- Teores de tocoferóis, determinados pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, CA, USA), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, CA, USA) e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg.

3.2.2. Atividade antioxidante

Foi determinada por quatro metodologias distintas, sendo todas realizadas em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão)

- Capacidade de eliminação do radical DPPH \cdot , determinada conforme a metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v) e 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH (40 μ g/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vortex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso à 25°C no escuro por 30 min. Então, foi medida a absorvância a $\lambda = 517$ nm em espectrofotômetro. Além, disso, foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH nas mesmas condições. A capacidade em sequestrar o radical DPPH foi determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[(A_0 - A_1)/A_0] \times 100$, onde A_0 representa a absorvância da amostra controle e A_1 a absorvância da amostra;

- Atividade captadora de radicais livres ABTS^{•+}, realizada pela metodologia descrita por Re et al. (1999) que é baseada na habilidade dos antioxidantes moleculares tanto lipofílicos, quanto hidrofílicos, em reduzir o radical ABTS^{•+}. O radical ABTS^{•+} foi preparado pela reação de 10 mL da solução de ABTS (7 mM) com 176 µL de solução de persulfato de potássio (140 mM). Essa mistura foi mantida a temperatura ambiente (25°C) no escuro por 12-16 h. A solução de ABTS^{•+} foi diluída com álcool etílico até uma absorvância de $0,70 \pm 0,05$ a 734 nm. Então, 30 µL de cada óleo foi misturado com 3 mL da solução de ABTS^{•+}. A mistura foi agitada em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) colocada no escuro e após 6 min a absorvância foi medida a $\lambda = 734$ nm em espectrofotômetro. A capacidade antioxidante dos óleos foi calculada por uma curva padrão obtida pela medida das absorvâncias da solução de trolox (50-2000 µmol). O resultado foi expresso em µM de Trolox equivalente por 100 g;
- Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), realizado pela metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), que é baseada na capacidade dos fenóis em reduzir o complexo Fe⁺³-TPTZ (férrico tripiridiltriazina) ao complexo Fe⁺²-TPTZ (ferroso tripiridiltriazina) em pH 3,6. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 µL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 µL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mmol do complexo Fe⁺³-TPTZ em 40 mmol HCl mais 2,5 mL de FeCl₃·xH₂O a 20 mmol) foi misturado com 90 µL da amostra e 270 µL de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em µM trolox equivalente por 100 g;
- β-caroteno/ácido linoleico, de acordo com o método desenvolvido por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), que avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. Primeiramente, 20 µL do óleo foram misturados com 3 mL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) por 1 min. Então, 5 mL da emulsão de β-caroteno/ácido linoleico (50 mg de ácido linoleico foram misturados com 200 mg de Tween 40 e 0,5 mL de solução de β-caroteno em clorofórmio, foi removido o solvente em rotoevaporador e adicionado 50 mL de água deionizada e oxigenada) foi misturado em tubos de ensaio com 0,5 mL da

amostra previamente preparada e a absorvância foi lida a $\lambda = 470$ nm em espectrofotômetro. Após, os tubos foram colocados em banho maria a 50°C , sendo retirados a cada 15 min e realizado a leitura da absorvância a $\lambda = 470$ nm. Esse procedimento foi repetido até completar 120 min. Em uma amostra controle (álcool etílico e emulsão de β -caroteno/ácido linoleico), foi realizado o mesmo procedimento. Os resultados foram expressos em porcentagem, sendo determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[1 - (A_{01} - A_{02}) / (A_{11} - A_{12})] \times 100$, onde A_{01} representa a absorvância da amostra controle inicial, A_{02} amostra controle após 120 min, A_{11} a absorvância da amostra inicial e A_{12} a absorvância da amostra após 120 min.

3.3. Análise estatística

O experimento foi realizado no delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (tratamentos x tempos). Foi realizado apenas delineamento inteiramente casualizado quando havia dados não detectados. Os resultados obtidos das determinações analíticas, em triplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

4. Resultados e discussões

4.1. Propriedades físico-químicas

O processo de termoxidação visa submeter óleos e gorduras a elevadas temperaturas, semelhante ao processo de fritura, porém sem a presença do alimento. As análises de variância para os ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de p-anisidina, totox, ácidos dienóicos conjugados, compostos polares totais e estabilidade oxidativa dos óleos termoxidados estão apresentadas no Apêndice 1. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 2.

Os ácidos graxos livres são mais susceptíveis à oxidação do que os ácidos graxos ligados ao glicerol. No Brasil, para óleos de fritura é recomendado que a quantidade de ácidos graxos livres não seja superior a 0,9%, porém vários outros países, como o Chile, Estados Unidos e alguns Europeus adotam o valor máximo de 2,5% (FIRESTONE; STIER; BLUMENTHAL, 1991; BRASIL, 2004). No óleo de soja não foi detectado ácidos graxos livres até 15 h, devido ser um óleo refinado.

Tabela 2. Ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de p-anisidina (IpA), valor totox (Totox), ácidos dienóicos conjugados (ADC), compostos polares totais (CPT) e estabilidade oxidativa a 110°C (EO) dos óleos termoxidados. (continua)

Determinações	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
AGL (%)	0	nd	5,52 ± 0,44 ^{aB}	1,42 ± 0,05 ^{bC}	0,68 ± 0,01 ^{dA}	0,23 ± 0,02 ^{eA}	1,11 ± 0,07 ^{cA}
	5	nd	5,89 ± 0,05 ^{aA}	1,99 ± 0,01 ^{bB}	0,62 ± 0,001 ^{dA}	0,42 ± 0,01 ^{dA}	0,95 ± 0,01 ^{cAB}
	10	nd	4,95 ± 0,01 ^{aD}	1,33 ± 0,01 ^{bC}	0,54 ± 0,002 ^{dA}	0,29 ± 0,02 ^{eA}	0,80 ± 0,01 ^{cB}
	15	nd	5,16 ± 0,03 ^{aC}	2,78 ± 0,02 ^{bA}	0,63 ± 0,01 ^{dA}	0,40 ± 0,01 ^{eA}	0,95 ± 0,02 ^{cAB}
	20	0,21 ± 0,01	5,55 ± 0,02 ^{aB}	1,98 ± 0,07 ^{bB}	0,69 ± 0,01 ^{dA}	0,40 ± 0,001 ^{eA}	1,13 ± 0,02 ^{cA}
IP (meq O₂/kg)	0	3,15 ± 0,09 ^{aD}	nd	1,24 ± 0,02 ^{cB}	1,27 ± 0,04 ^{cB}	2,68 ± 0,03 ^{bA}	1,04 ± 0,04 ^{dA}
	5	2,35 ± 0,01 ^{aE}	nd	1,27 ± 0,05 ^{bB}	0,79 ± 0,02 ^{cD}	0,81 ± 0,01 ^{cE}	0,79 ± 0,01 ^{cB}
	10	4,16 ± 0,01 ^{aC}	nd	1,39 ± 0,04 ^{dA}	1,56 ± 0,05 ^{cA}	2,05 ± 0,03 ^{bB}	0,79 ± 0,01 ^{eB}
	15	5,15 ± 0,02 ^{aA}	nd	1,38 ± 0,04 ^{bA}	0,79 ± 0,02 ^{dD}	0,99 ± 0,02 ^{cD}	0,81 ± 0,01 ^{dB}
	20	4,40 ± 0,04 ^{aB}	nd	1,28 ± 0,02 ^{bB}	0,88 ± 0,05 ^{dC}	1,10 ± 0,01 ^{cC}	0,79 ± 0,001 ^{eB}
IpA	0	3,91 ± 0,12 ^{aD}	1,42 ± 0,14 ^{cC}	0,85 ± 0,02 ^{cdD}	2,82 ± 0,02 ^{bC}	2,61 ± 0,01 ^{bcE}	0,69 ± 0,01 ^{eD}
	5	43,40 ± 0,57 ^{aC}	4,16 ± 0,17 ^{eB}	13,22 ± 0,35 ^{dB}	15,65 ± 0,24 ^{cB}	23,11 ± 0,31 ^{bC}	15,31 ± 0,74 ^{cB}
	10	54,23 ± 0,74 ^{aA}	2,14 ± 0,001 ^{fC}	15,47 ± 0,21 ^{eA}	25,51 ± 0,39 ^{cA}	31,24 ± 1,35 ^{bA}	18,21 ± 0,17 ^{dA}
	15	49,90 ± 3,22 ^{aB}	7,29 ± 0,50 ^{eA}	11,35 ± 2,22 ^{dBC}	25,11 ± 0,60 ^{bA}	26,16 ± 0,25 ^{bB}	17,43 ± 0,18 ^{cA}
	20	51,70 ± 0,001 ^{aB}	4,93 ± 0,51 ^{fB}	9,95 ± 0,002 ^{dC}	15,71 ± 0,24 ^{cB}	20,43 ± 0,40 ^{bD}	7,00 ± 0,38 ^{eC}
Totox	0	10,21 ± 0,24 ^{aD}	1,42 ± 0,14 ^{dC}	3,33 ± 0,05 ^{dD}	5,36 ± 0,19 ^{cD}	7,97 ± 0,07 ^{bE}	2,78 ± 0,04 ^{dD}
	5	48,10 ± 0,55 ^{aC}	4,16 ± 0,17 ^{dB}	15,76 ± 0,45 ^{cB}	17,23 ± 0,21 ^{cC}	24,73 ± 0,33 ^{bC}	16,89 ± 0,72 ^{cB}
	10	62,55 ± 0,75 ^{aA}	2,14 ± 0,001 ^{eC}	18,25 ± 0,28 ^{dA}	28,61 ± 0,46 ^{cA}	35,34 ± 1,39 ^{bA}	19,8 ± 0,18 ^{dA}
	15	60,20 ± 3,25 ^{aB}	7,29 ± 0,48 ^{eA}	14,11 ± 2,17 ^{dB}	26,69 ± 0,53 ^{bB}	28,14 ± 0,29 ^{bB}	19,05 ± 0,16 ^{cA}
	20	60,50 ± 0,07 ^{aB}	4,93 ± 0,51 ^{fB}	12,51 ± 0,04 ^{dC}	17,47 ± 0,33 ^{cC}	22,63 ± 0,39 ^{bD}	8,58 ± 0,38 ^{eC}

Tabela 2. Ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de ρ -anisidina (IpA), valor totox (Totox), ácidos dienóicos conjugados (ADC), compostos polares totais (CPT) e estabilidade oxidativa a 110°C (EO) dos óleos termoxidados. (conclusão)

Determinações	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
ADC (%)	0	0,41 ± 0,001 ^{dE}	0,25 ± 0,001 ^{eE}	0,96 ± 0,004 ^{aE}	0,39 ± 0,004 ^{dE}	0,53 ± 0,001 ^{bE}	0,48 ± 0,003 ^{cE}
	5	0,69 ± 0,004 ^{cD}	0,56 ± 0,002 ^{fD}	1,00 ± 0,003 ^{aD}	0,61 ± 0,002 ^{eD}	0,68 ± 0,003 ^{dD}	0,76 ± 0,003 ^{bD}
	10	1,57 ± 0,01 ^{aC}	0,75 ± 0,01 ^{fC}	1,15 ± 0,01 ^{bC}	0,81 ± 0,01 ^{eC}	0,93 ± 0,004 ^{cB}	0,90 ± 0,004 ^{dC}
	15	1,85 ± 0,01 ^{aB}	0,81 ± 0,01 ^{fB}	1,61 ± 0,02 ^{bA}	0,83 ± 0,004 ^{eB}	0,90 ± 0,01 ^{dC}	0,99 ± 0,004 ^{cB}
	20	2,80 ± 0,02 ^{aA}	1,03 ± 0,001 ^{dA}	1,18 ± 0,003 ^{bB}	1,09 ± 0,003 ^{cA}	1,01 ± 0,004 ^{eA}	1,18 ± 0,002 ^{bA}
CPT (%)	0	10,50	16,00	15,00	11,50	11,00	12,50
	5	12,00	16,00	16,00	11,50	12,00	12,50
	10	18,50	16,00	16,00	12,00	13,00	12,50
	15	23,50	17,50	18,00	12,50	13,50	13,50
	20	29,00	18,00	18,50	13,50	14,00	14,50
EO (h)	0	6,65 ± 0,35 ^{dA}	17,33 ± 0,46	13,70 ± 0,42 ^{aA}	9,29 ± 0,11 ^{bcB}	8,83 ± 0,30 ^{CA}	9,55 ± 0,36 ^{bA}
	5	6,73 ± 0,36 ^{bA}	nd	1,85 ± 0,04 ^{dCD}	9,48 ± 0,26 ^{aB}	5,45 ± 0,06 ^{cD}	6,27 ± 0,34 ^{bc}
	10	3,99 ± 0,27 ^{cB}	nd	4,03 ± 0,10 ^{cB}	7,82 ± 0,12 ^{aD}	7,25 ± 0,17 ^{bB}	6,93 ± 0,17 ^{bB}
	15	3,73 ± 0,33 ^{cBC}	nd	1,40 ± 0,08 ^{dD}	8,67 ± 0,12 ^{aC}	5,70 ± 0,09 ^{bCD}	5,65 ± 0,40 ^{bD}
	20	3,21 ± 0,05 ^{cC}	nd	2,04 ± 0,17 ^{dC}	10,36 ± 0,22 ^{aA}	6,04 ± 0,39 ^{bC}	6,60 ± 0,09 ^{bBC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado.

Nos óleos compostos SMA, SMe e SMaMe as porcentagens de ácidos graxos livres apresentaram-se dentro do limite estabelecido por alguns países (0,9-2,5%) e constantes perante o aumento do tempo de aquecimento, podendo ser considerados óleos com baixa degradação hidrolítica. O óleo de mamão apresentou elevados valores do início ao fim da termoxidação, provavelmente devido a má qualidade da matéria-prima.

Dentre os produtos primários de oxidação lipídica têm-se os hidroperóxidos. Estes são medidos por meio do índice de peróxidos, que representa a diferença entre a formação e a decomposição de hidroperóxidos. Os peróxidos são incolores, inodoros e altamente instáveis a elevadas temperaturas (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

No óleo de soja, inicialmente, foi constatado elevado índice de peróxidos, quando comparado aos outros. Segundo Nawar (2007), o índice de peróxidos varia conforme a temperatura, disponibilidade de oxigênio, quantidade de óleo ou proporção superfície/volume. Com exceção dos óleos de mamão e SMaMe, que se mostraram resistentes a degradação oxidativa, os óleos apresentaram oscilações nos valores de índice de peróxidos ao longo do aquecimento, provavelmente devido a decomposição dos hidroperóxidos, formação de hidrocarbonetos, ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis, ou reações com compostos antioxidantes naturais presentes.

Todos os produtos oriundos da oxidação inicial podem ser degradados ou polimerizados, formando produtos secundários de oxidação. Quando o valor do índice de *p*-anisidina, que mede os produtos secundários, é inferior a 10 considera-se um óleo bom (GUILLÉN; CABO, 2002). Assim, observou-se que no tempo 0 h todos os óleos podem ser considerados bons, destacando-se o óleo de melão (0,85) e SMaMe (0,69) com menores valores. Porém, com o aquecimento, todos os óleos atingiram valores maiores que 10, com exceção do óleo de mamão em 15 h de aquecimento (7,29).

O totox permite correlacionar o nível de peróxidos com os aldeídos formados, ou seja, o potencial de degradação da qualidade organoléptica com o estado de deterioração efetivo. Também para ser considerado bem conservado, o óleo deve apresentar um valor totox inferior a 10 (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). Como mostrado na Tabela 2, primeiramente, os óleos apresentaram bom estado de conservação, com exceção do óleo de soja (10,21). Porém, com o

decorrer do aquecimento, houve um aumento e variações no valor totox dos . Somente o óleo de mamão (7,29) manteve-se bom, indicando ser um óleo mais estável.

Os ácidos dienólicos conjugados são formados a partir do deslocamento das duplas ligações que passam de uma posição malônica para uma conjugada (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). O acompanhamento da formação de ácidos dienólicos conjugados nos óleos fornece indicação das alterações que ocorrem durante o processo oxidativo, visto que os peróxidos são rapidamente formados e quebrados em compostos menores, enquanto os ácidos dienólicos conjugados que se formam concomitantemente permanecem nos óleos (CELLA; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2002).

Como mostra a Tabela 2, o óleo de melão exibiu elevada quantidade de ácidos dienólicos conjugados. Porém, em todos os óleos houve um aumento significativo nos ácidos dienólicos conjugados, com o decorrer do processo de aquecimento, sendo que em 20 h o óleo de soja destacou-se com maior quantidade (2,8%). Verificou-se também, ao comparar os óleos compostos, que o óleo SMe apresentou a menor formação de ácidos dienólicos conjugados durante o processo de aquecimento, possivelmente devido ao efeito sinérgico entre os compostos presentes no óleo de soja e melão, que resultaram em menor formação.

Observou-se que o óleo de soja no tempo 0 h apresentava menor formação de compostos polares totais. Porém, com o transcorrer da termoxidação a quantidade de compostos polares elevou-se em todos os óleos, principalmente no óleo de soja (29%). Considerando o limite de descarte (24-27%) adotado por alguns países, como Bélgica, Chile e França (PAUL; MITTAL, 1997), com exceção do óleo de soja, todos mostraram valores menores em 20 h de aquecimento, principalmente o óleo composto SMa. Lin et al. (1997) demonstraram que óleos com elevado teor de compostos polares provocam severas irritações no trato gastrointestinal, diarreia, redução no crescimento e alterações no sistema imunológico.

Os óleos são bastante susceptíveis à oxidação, devido a determinadas características químicas dos ácidos graxos que compõem o triacilglicerol. A presença de insaturações na cadeia hidrocarbônica diminui a energia necessária para a cisão homolítica das ligações C-H na posição alílica, viabilizando a oxidação e, conseqüentemente, diminuindo a estabilidade oxidativa. Essa susceptibilidade à oxidação limita a utilização dos óleos em alimentos (GUNSTONE, 2009).

Em 0 h, verificou-se que o óleo de mamão apresentou maior estabilidade oxidativa a 110°C (17,33 h), porém com o decorrer do aquecimento não foi possível detectar a estabilidade oxidativa deste óleo. Por ser um óleo bruto, pode ter ocorrido à formação de outros compostos, no aquecimento, que prejudicaram a detecção da estabilidade oxidativa. Com o decorrer da termoxidação, embora tenha ocorrido oscilações, o óleo composto SMA apresentou maior estabilidade em 20 h. Somente no óleo de soja houve uma diminuição da estabilidade oxidativa com o aumento do tempo de aquecimento. Esse fato se deve principalmente pelo óleo de soja ser refinado, e assim, não possuir quantidades significativas de compostos interferentes, como sabões, fosfolipídios e pigmentos.

Os coeficientes de correlação entre as propriedades físico-químicas relacionadas aos produtos de oxidação nos óleos termoxidados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes de correlação.

	AGL	IP	IpA	Totox	ADC	CPT
AGL	1,0					
IP	0,7**	1,0				
IpA	- 0,4	0,7**	1,0			
Totox	- 0,5*	0,8**	1,0**	1,0		
ADC	- 0,3	0,5*	0,8**	0,8**	1,0	
CPT	0,2	0,4	0,6*	0,6*	0,9**	1,0

*significativo ($p \leq 0,05$). **significativo ($p \leq 0,01$).

As correlações foram significativamente positiva, com exceção da correlação entre o ácido graxo livre e o valor totox (- 0,5), que mostrou ser negativa, indicando que os ácidos graxos livres diminuem com o aumento do valor totox. Verificou-se maior correlação entre o índice de p-anisidina e o valor totox (1,0). Também houve elevada correlação entre ácidos dienóicos conjugados e compostos polares totais (0,9). Os ácidos dienóicos conjugados e compostos polares são compostos originários da oxidação dos óleos, por isso uma elevada correlação.

As análises de variância para a composição de ácidos graxos dos óleos termoxidados estão apresentadas nos Apêndices 2, 3 e 4. Como observado, o teste

F foi significativo ($p \leq 0,01$) para a composição de ácidos graxos. Os resultados encontram-se na Tabelas 4, 5 e 6.

Foram encontrados 11 diferentes tipos de ácidos graxos. Dentre os ácidos graxos saturados (Tabela 4), o palmítico apresentou maiores quantidades durante todo o processo de termoxidação. Quanto aos insaturados (Tabela 5), a maior porcentagem encontrada foi de ácido linoleico, com exceção do óleo de mamão, que apresentou elevada quantidade de ácido oleico (64,85-70,90%).

A presença de ácidos graxos essenciais, como linoleico, faz com que os óleos se tornem interessantes do ponto de vista nutricional, visto que esse ácido graxo não é produzido pelo ser humano, porém é necessário para a formação de membranas celulares, vitamina D e vários hormônios (FRUHWIRTH; HERMETTER, 2007). Em contrapartida, a elevada quantidade de ácido oleico e baixa porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados está relacionada com elevada resistência à alteração termoxidativa (JORGE; GONÇALVES, 1998). Assim, pode-se verificar que o óleo composto SMaMe, quando comparado ao óleo de soja, é mais resistente às alterações termoxidativas, visto que apresentou uma variação de 43-35% a mais de ácido oleico e 17-12% a menos de ácido linoleico, durante o processo.

Na composição dos ácidos graxos (Tabela 6), verificou-se que o óleo de mamão em 0 h apresentou maiores quantidades de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, enquanto o de melão mostrou de maior quantidade de ácidos graxos poli-insaturados.

Os ácidos graxos saturados aumentaram significativamente em todos os óleos, durante a termoxidação, com destaque para o óleo de mamão, que formou 38,32% de ácidos graxos saturados em 20 h de termoxidação. Quanto aos ácidos graxos monoinsaturados, o óleo de mamão apresentou uma queda na quantidade (8,26%) em 20 h de aquecimento. Além disso, o óleo de mamão também apresentou maior redução de ácidos graxos poli-insaturados (44,76%) em 20 h de aquecimento, podendo inferir que o aumento de temperatura ocasiona a quebra das ligações duplas presentes nos ácidos graxos insaturados, transformando-os em saturados.

Tabela 4. Perfil de ácidos graxos saturados dos óleos termoxidados.

Ácidos graxos (%)	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Mirístico (C14:0)	0	nd	0,25 ± 0,004 ^B	nd	nd	nd	nd
	10	nd	0,26 ± 0,004 ^B	nd	nd	nd	nd
	20	nd	0,32 ± 0,01 ^A	0,08 ± 0,001	0,13 ± 0,001	0,13 ± 0,002	0,14 ± 0,001
Palmítico (C16:0)	0	11,39 ± 0,05 ^{cC}	16,82 ± 0,03 ^{aC}	10,81 ± 0,01 ^{dC}	12,53 ± 0,04 ^{bC}	11,35 ± 0,01 ^{cB}	12,49 ± 0,02 ^{bC}
	10	12,01 ± 0,04 ^{cB}	19,38 ± 0,04 ^{aB}	10,93 ± 0,03 ^{eB}	13,03 ± 0,04 ^{bB}	11,45 ± 0,01 ^{dA}	12,99 ± 0,03 ^{bB}
	20	13,06 ± 0,01 ^{cA}	23,22 ± 0,02 ^{aA}	11,15 ± 0,01 ^{eA}	13,17 ± 0,03 ^{bA}	11,52 ± 0,06 ^{dA}	13,10 ± 0,06 ^{cA}
Esteárico (C18:0)	0	4,29 ± 0,01 ^{dC}	4,72 ± 0,004 ^{bC}	4,87 ± 0,004 ^{aA}	4,40 ± 0,004 ^{cB}	4,34 ± 0,01 ^{dB}	4,45 ± 0,01 ^{cC}
	10	4,46 ± 0,01 ^{eB}	5,54 ± 0,02 ^{aB}	4,93 ± 0,01 ^{bA}	4,57 ± 0,03 ^{dA}	4,46 ± 0,01 ^{eA}	4,73 ± 0,02 ^{cB}
	20	4,83 ± 0,02 ^{cA}	6,61 ± 0,01 ^{aA}	4,95 ± 0,01 ^{bA}	4,55 ± 0,02 ^{dA}	4,50 ± 0,004 ^{eA}	4,81 ± 0,01 ^{cA}
Araquídico (C20:0)	0	0,38 ± 0,004 ^{aA}	0,37 ± 0,004 ^{aB}	0,25 ± 0,004 ^{cA}	0,38 ± 0,004 ^{aA}	0,34 ± 0,004 ^{aA}	0,32 ± 0,02 ^{bB}
	10	0,40 ± 0,004 ^{aA}	0,44 ± 0,004 ^{aB}	0,26 ± 0,004 ^{bA}	0,37 ± 0,02 ^{aA}	0,36 ± 0,004 ^{aA}	0,36 ± 0,01 ^{aA}
	20	0,41 ± 0,004 ^{bA}	0,51 ± 0,004 ^{aA}	0,26 ± 0,02 ^{cA}	0,36 ± 0,01 ^{bA}	0,31 ± 0,01 ^{cB}	0,20 ± 0,03 ^{dC}
Behênico (C22:0)	0	0,42 ± 0,01 ^{aB}	0,24 ± 0,004 ^{eC}	nd	0,38 ± 0,004 ^{bA}	0,32 ± 0,01 ^{cB}	0,29 ± 0,004 ^{dB}
	10	0,45 ± 0,01 ^{aA}	0,28 ± 0,004 ^{eB}	nd	0,39 ± 0,01 ^{bA}	0,35 ± 0,004 ^{cA}	0,33 ± 0,004 ^{dA}
	20	0,46 ± 0,004 ^{aA}	0,32 ± 0,01 ^{dA}	nd	0,40 ± 0,01 ^{bA}	0,35 ± 0,004 ^{cA}	0,35 ± 0,004 ^{cA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05). nd não detectado.

Tabela 5. Perfil de ácidos graxos insaturados dos óleos termoxidados.

Ácidos graxos (%)	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Palmitoleico (C16:1)	0	nd	0,40 ± 0,004 ^A	nd	nd	nd	nd
	10	nd	0,34 ± 0,01 ^C	nd	nd	nd	nd
	20	nd	0,38 ± 0,004 ^B	0,13 ± 0,001	0,15 ± 0,00	nd	0,15 ± 0,00
Eicosenoico (C20:1)	0	0,71 ± 0,01 ^{aA}	0,38 ± 0,004 ^{cC}	nd	0,45 ± 0,03 ^{bC}	0,33 ± 0,01 ^{dC}	0,26 ± 0,01 ^{eC}
	10	0,66 ± 0,01 ^{cB}	0,46 ± 0,004 ^{dB}	nd	0,92 ± 0,004 ^{aA}	0,63 ± 0,01 ^{cA}	0,75 ± 0,01 ^{bA}
	20	0,45 ± 0,004 ^{cC}	0,53 ± 0,01 ^{bA}	0,4 ± 0,004	0,62 ± 0,03 ^{aB}	0,46 ± 0,02 ^{cB}	0,59 ± 0,004 ^{aB}
Oleico (C18:1n9c)	0	22,32 ± 0,01 ^{dC}	70,90 ± 0,06 ^{aA}	21,90 ± 0,01 ^{fB}	31,45 ± 0,01 ^{cC}	22,14 ± 0,03 ^{eB}	32,04 ± 0,02 ^{bB}
	10	23,44 ± 0,01 ^{dB}	69,53 ± 0,05 ^{aB}	22,50 ± 0,02 ^{eA}	33,02 ± 0,004 ^{bA}	22,58 ± 0,03 ^{eA}	31,59 ± 0,05 ^{cC}
	20	23,88 ± 0,01 ^{dA}	64,85 ± 0,04 ^{aC}	22,03 ± 0,02 ^{eB}	31,76 ± 0,03 ^{cB}	22,18 ± 0,07 ^{eB}	32,29 ± 0,20 ^{bA}
Linoleico (C18:2n6c)	0	53,94 ± 0,03 ^{cA}	5,58 ± 0,01 ^{fA}	61,80 ± 0,02 ^{aA}	45,28 ± 0,05 ^{eA}	56,01 ± 0,02 ^{bA}	46,17 ± 0,03 ^{dA}
	10	52,69 ± 0,02 ^{cB}	3,75 ± 0,01 ^{fB}	61,01 ± 0,02 ^{aB}	42,85 ± 0,04 ^{eC}	55,07 ± 0,04 ^{bC}	45,43 ± 0,04 ^{dB}
	20	51,41 ± 0,02 ^{cC}	3,27 ± 0,02 ^{fC}	60,95 ± 0,01 ^{aB}	44,05 ± 0,02 ^{eB}	55,38 ± 0,08 ^{bB}	45,04 ± 0,004 ^{dC}
α-linolênico (C18:3n3)	0	5,97 ± 0,02 ^{aA}	0,34 ± 0,004	0,38 ± 0,004	4,67 ± 0,02 ^{bA}	4,71 ± 0,01 ^{bA}	3,63 ± 0,04 ^{cA}
	10	5,33 ± 0,004 ^{aB}	nd	0,38 ± 0,004	4,23 ± 0,02 ^{cB}	4,60 ± 0,01 ^{bB}	3,30 ± 0,01 ^{dB}
	20	4,74 ± 0,03 ^{aC}	nd	nd	4,15 ± 0,01 ^{cC}	4,50 ± 0,02 ^{bC}	2,95 ± 0,004 ^{dC}
γ-linoleico (C18:3n6)	0	0,57 ± 0,004 ^{aA}	nd	nd	0,46 ± 0,004 ^{bC}	0,46 ± 0,004 ^{bC}	0,34 ± 0,004 ^{cC}
	10	0,57 ± 0,004 ^{bA}	nd	nd	0,63 ± 0,03 ^{aB}	0,51 ± 0,004 ^{cB}	0,52 ± 0,004 ^{cB}
	20	0,54 ± 0,01 ^{bA}	nd	nd	0,67 ± 0,01 ^{aA}	0,55 ± 0,01 ^{bA}	0,57 ± 0,01 ^{bA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

Tabela 6. Composição dos ácidos graxos dos óleos termoxidados.

Ácidos graxos (%)	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Saturados	0	16,48 ± 0,04 ^{dC}	22,39 ± 0,05 ^{aC}	15,93 ± 0,01 ^{eC}	17,70 ± 0,03 ^{bC}	16,35 ± 0,01 ^{dC}	17,56 ± 0,02 ^{cC}
	10	17,32 ± 0,02 ^{cB}	25,91 ± 0,05 ^{aB}	16,26 ± 0,12 ^{eB}	18,36 ± 0,01 ^{bB}	16,61 ± 0,02 ^{dB}	18,41 ± 0,03 ^{bB}
	20	18,97 ± 0,01 ^{bA}	30,97 ± 0,02 ^{aA}	16,44 ± 0,02 ^{eA}	18,61 ± 0,01 ^{cA}	16,81 ± 0,06 ^{dA}	18,59 ± 0,04 ^{cA}
Monoinsaturados	0	23,04 ± 0,02 ^{dC}	71,68 ± 0,05 ^{aA}	21,90 ± 0,01 ^{fB}	31,90 ± 0,05 ^{cC}	22,47 ± 0,03 ^{eB}	32,31 ± 0,01 ^{bB}
	10	24,10 ± 0,01 ^{dB}	70,33 ± 0,04 ^{aB}	22,50 ± 0,02 ^{fA}	33,94 ± 0,00 ^{bA}	23,21 ± 0,05 ^{eA}	32,34 ± 0,06 ^{cB}
	20	24,33 ± 0,01 ^{cA}	65,76 ± 0,03 ^{aC}	22,60 ± 0,03 ^{dA}	32,53 ± 0,03 ^{bB}	22,64 ± 0,06 ^{dB}	33,04 ± 0,21 ^{bA}
Poli-insaturados	0	60,49 ± 0,02 ^{cA}	5,92 ± 0,02 ^{fA}	62,17 ± 0,02 ^{aA}	50,41 ± 0,03 ^{dA}	61,18 ± 0,02 ^{bA}	50,14 ± 0,02 ^{eA}
	10	58,58 ± 0,02 ^{cB}	3,75 ± 0,01 ^{fB}	61,39 ± 0,02 ^{aB}	47,70 ± 0,02 ^{eC}	60,18 ± 0,03 ^{bC}	49,25 ± 0,05 ^{dB}
	20	56,69 ± 0,02 ^{cC}	3,27 ± 0,02 ^{fC}	60,95 ± 0,01 ^{aC}	48,87 ± 0,02 ^{dB}	60,43 ± 0,09 ^{bB}	48,56 ± 0,01 ^{eC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Em relação aos óleos compostos, destacou-se o SMe, com menor formação de ácidos graxos saturados (2,81%) e conseqüentemente, menor redução de ácidos graxos mono (0,76%) e poli-insaturados (1,23%). Porém, vale ressaltar também que o óleo composto SMaMe, foi o único a apresentar aumento na quantidade de ácidos graxos monoinsaturados (2,26%) em 20 h de aquecimento.

Com base no perfil de ácidos graxos, foi traçado o perfil de triacilgliceróis, como mostra a Tabela 7. No tempo 0 h, nota-se a presença de 10 diferentes tipos de triacilgliceróis, dos quais quatro apareceram somente no óleo de mamão (POP, POO, SOO, OOO). Observa-se que os óleos de soja e melão possuem perfis de triacilgliceróis semelhantes, possivelmente devido ao perfil de ácidos graxos de ambos também possuir uma similaridade, principalmente nas porcentagens de ácidos graxos palmítico, linoleico e oleico. O óleo de mamão foi o único que não apresentou os triacilgliceróis PLO, PLL, OLL e LLL.

O triacilglicerol OLL destacou-se nos óleos, com exceção do óleo de mamão, que apresentou elevada quantidade de OOO, devido ser um óleo bastante monoinsaturado e com baixa quantidade de ácido linoleico.

A perda quantitativa dos triacilgliceróis depende do grau de insaturação, sendo mais elevada em triacilgliceróis que contêm duas ou três moléculas de ácido linoleico. Assim, com o decorrer da termoxidação, todos os óleos mostraram-se bastante vulnerável a modificações de triacilgliceróis.

As análises de variância para os carotenoides, compostos fenólicos totais, perfil de fitosteróis e tocoferóis dos óleos termoxidados estão apresentadas nos Apêndices 5 a 8. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas. Os resultados dos carotenoides e compostos fenólicos totais estão apresentados na Tabela 8.

Verifica-se que em 0 h o óleo composto SMaMe apresentou maior quantidade de carotenoides (52,11 $\mu\text{g/g}$), mostrando que os óleos de mamão e de melão contribuíram para aumentar em quatro vezes a quantidade de carotenoides totais iniciais do óleo de soja (14,43 $\mu\text{g/g}$). Também constatou-se que o óleo de melão, embora inicialmente tenha menor quantidade de carotenoides totais, 31,33 $\mu\text{g/g}$, acabou cooperando no aumento da porcentagem de carotenoides totais, visto que o óleo composto SMe apresentou 19,83 $\mu\text{g/g}$, enquanto que o SMa forneceu apenas 13,92 $\mu\text{g/g}$.

Tabela 7. Perfil de triacilgliceróis dos óleos termoxidados.

Triacilgliceróis (%)	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
POP (50:1)	0	-	7,3	-	-	-	-
	10	-	9,5	-	-	-	-
	20	-	12,9	-	-	-	-
POO (52:2)	0	-	30,7	-	-	-	-
	10	-	33,9	-	-	-	-
	20	-	36,0	-	-	-	-
PLO (52:3)	0	12,2	-	10,4	17,7	12,8	17,4
	10	14,4	-	10,7	18,9	13,2	18,1
	20	15,7	-	10,8	18,7	13,1	18,3
PLL (52:4)	0	14,8	-	14,7	12,7	16,2	12,6
	10	16,2	-	14,6	12,3	16,1	13,0
	20	16,9	-	14,9	12,9	16,4	12,8
SOO (54:2)	0	-	8,6	-	-	-	-
	10	-	9,6	-	-	-	-
	20	-	10,2	-	-	-	-
OOO (54:3)	0	-	43,2	-	-	-	-
	10	-	40,4	-	-	-	-
	20	-	33,5	-	-	-	-
SLL (54:4)	0	-	-	6,7	-	-	-
	10	-	-	6,4	-	-	-
	20	-	-	6,7	-	-	-
OLO (54:4)	0	11,9	10,2	10,5	22,2	12,5	22,3
	10	14,0	6,6	11,1	24,1	13,1	22,0
	20	14,4	-	10,7	22,6	12,7	22,6
OLL (54:5)	0	28,9	-	29,7	32,0	31,7	32,2
	10	31,6	-	30,1	31,2	31,8	31,6
	20	30,9	-	29,6	31,2	31,6	31,5
LLL (54:6)	0	23,4	-	27,9	15,4	26,8	15,5
	10	23,7	-	27,2	13,5	25,9	15,2
	20	22,1	-	27,3	14,4	26,3	14,7

P palmítico, O oleico, L linoleico, S esteárico.

Tabela 8. Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos termoxidados.

Determinações	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Carotenoides totais (µg/g)	0	14,43 ± 1,05 ^d	33,51 ± 0,57 ^{bA}	31,33 ± 2,09 ^b	13,92 ± 0,37 ^d	19,83 ± 0,56 ^c	52,11 ± 0,28 ^a
	10	3,33 ± 0,10 ^e	27,03 ± 0,67 ^{aB}	23,31 ± 0,47 ^b	12,85 ± 0,25 ^d	nd	18,36 ± 0,71 ^c
	20	nd	24,66 ± 1,21 ^C	nd	nd	nd	nd
Fenólicos totais (mg/kg)	0	81,73 ± 1,76 ^{deC}	119,73 ± 3,33 ^{bC}	145,29 ± 1,39 ^{aC}	73,73 ± 5,33 ^{eC}	102,84 ± 2,69 ^{cC}	90,40 ± 2,00 ^{dC}
	10	111,96 ± 1,02 ^{dB}	185,29 ± 3,67 ^{bB}	195,73 ± 5,93 ^{aB}	167,73 ± 3,06 ^{cB}	166,84 ± 4,07 ^{cB}	193,51 ± 7,00 ^{abB}
	20	245,07 ± 6,11 ^{bA}	237,51 ± 6,05 ^{bA}	279,07 ± 1,33 ^{aA}	207,29 ± 2,34 ^{cdA}	202,62 ± 2,04 ^{dA}	213,73 ± 2,31 ^{ca}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

Estudos revelam que temperaturas acima de 40°C contribuem para a degradação de pigmentos. A isomerização dos carotenoides é a primeira reação que acontece durante a oxidação térmica (ZEB; MURKOVIC, 2011). Essa reação resulta na descoloração dos pigmentos, perda da atividade biológica e formação de produtos de degradação, como apocarotenoides (β -apo-12-carotenal; β -apo-10-carotenal e β -apo-8-carotenal), epoxicarotenoides e compostos voláteis (AZEVEDO-MELEIRO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2005). Além disso, em condições aeróbicas, os carotenoides também são oxidados (YI; ANDERSEN; SKIBSTED, 2011).

Assim, durante a termoxidação houve decaimento significativo nos teores de carotenoides totais. Com 10 h de termoxidação, o SMe já não apresentava carotenoides totais. Nos demais óleos, os carotenoides foram totalmente perdidos com 20 h de aquecimento, com exceção do óleo de mamão que ainda apresentou 24,66 $\mu\text{g/g}$. Esta maior retenção de carotenoides totais no óleo de mamão pode estar atribuída à elevada presença de ácidos graxos monoinsaturados.

Observa-se na Tabela 8, que o óleo de melão apresentou maior quantidade de compostos fenólicos totais, 145,29 mg/kg, no tempo 0 h. Ao longo do processo de termoxidação houve um aumento nos teores de compostos fenólicos totais, destacando o óleo de soja e os óleos compostos SMa e SMaMe. Este aumento pode ter ocorrido devido à reação do reagente de Folin-Ciocalteu com grupos fenóis provindos da degradação de tocoferóis, visto que a presença destes compostos, facilmente oxidáveis, resultam na formação de complexos azuis, causando uma superestimação dos compostos fenólicos totais (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005).

Foram encontrados quatro diferentes fitosteróis (Tabela 9): campesterol, estigmasterol, β -sitosterol e estigmastanol. Dentre os óleos analisados inicialmente, o de soja apresentou maiores quantidades de campesterol (16,73 mg/100 g) e estigmasterol (22,82 mg/100 g), enquanto que no óleo de melão se destacaram o estigmastanol (60,44 mg/100 g) e o β -sitosterol (797,10 mg/100 g). É possível verificar que o óleo de melão e os óleos compostos SMe e SMaMe foram os únicos a apresentarem o estigmastanol. Este é um fitosterol saturado, que embora esteja menos sujeito à degradação oxidativa, possui carbonos terciários, que o torna propenso à degradação e formação de uma variedade de derivados oxidados com potencial efeito maléfico à saúde (RUDZINSKA; PRZYBYLSKI; WASOWICZ, 2014).

Tabela 9. Perfil de fitosteróis dos óleos termoxidados.

Fitosteróis (mg/100 g)	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Campesterol	0	16,73 ± 0,12 ^{aA}	15,27 ± 0,10 ^{bA}	nd	13,73 ± 0,10 ^{cA}	13,34 ± 0,18 ^{dA}	13,55 ± 0,14 ^{cdA}
	10	16,15 ± 0,12 ^{aB}	9,33 ± 0,13 ^{dB}	nd	11,66 ± 0,12 ^{bB}	10,73 ± 0,14 ^{cB}	9,62 ± 0,18 ^{dB}
	20	15,87 ± 0,14 ^{aC}	8,20 ± 0,06 ^{eC}	nd	11,12 ± 0,11 ^{bC}	10,11 ± 0,11 ^{cC}	8,84 ± 0,17 ^{dC}
Estigmasterol	0	22,82 ± 0,07 ^{aA}	9,38 ± 0,13 ^{dA}	nd	15,15 ± 0,12 ^{bA}	12,85 ± 0,16 ^{cA}	13,00 ± 0,03 ^{cA}
	10	22,48 ± 0,18 ^{aB}	8,82 ± 0,03 ^{eB}	nd	12,17 ± 0,05 ^{bB}	11,40 ± 0,10 ^{cB}	10,35 ± 0,17 ^{dB}
	20	16,79 ± 0,20 ^{aC}	7,52 ± 0,01 ^{eC}	nd	11,69 ± 0,24 ^{bC}	10,33 ± 0,05 ^{cC}	8,32 ± 0,11 ^{dC}
Estigmastanol	0	nd	nd	60,44 ± 0,06 ^{aA}	nd	14,40 ± 0,07 ^{cA}	15,79 ± 0,06 ^{bA}
	10	nd	nd	58,60 ± 0,06 ^{aB}	nd	12,64 ± 0,41 ^{cB}	14,12 ± 0,04 ^{bB}
	20	nd	nd	57,49 ± 0,16 ^{aC}	nd	11,76 ± 0,31 ^{bC}	11,44 ± 0,23 ^{bC}
β-sitosterol	0	334,72 ± 0,09 ^{eA}	634,36 ± 0,12 ^{bA}	797,10 ± 0,08 ^{aA}	310,50 ± 0,05 ^{fA}	350,75 ± 0,03 ^{dA}	423,84 ± 0,09 ^{cA}
	10	325,10 ± 0,09 ^{dB}	574,78 ± 0,05 ^{bB}	735,65 ± 0,09 ^{aB}	271,75 ± 0,15 ^{fB}	296,10 ± 0,03 ^{eB}	350,50 ± 0,03 ^{cB}
	20	285,45 ± 0,17 ^{dC}	552,58 ± 0,11 ^{bC}	715,26 ± 0,08 ^{aC}	267,29 ± 0,15 ^{eC}	285,61 ± 0,16 ^{dC}	346,10 ± 0,06 ^{cC}
Total	0	374,27 ± 0,07 ^{eA}	659,02 ± 0,13 ^{bA}	857,53 ± 0,11 ^{aA}	339,38 ± 0,12 ^{fA}	391,36 ± 0,13 ^{dA}	466,19 ± 0,27 ^{cA}
	10	363,74 ± 0,06 ^{dB}	592,94 ± 0,12 ^{bB}	794,25 ± 0,14 ^{aB}	295,58 ± 0,22 ^{fB}	330,89 ± 0,41 ^{eB}	384,58 ± 0,28 ^{cB}
	20	318,12 ± 0,48 ^{dC}	568,30 ± 0,11 ^{bC}	772,76 ± 0,10 ^{aC}	290,08 ± 0,40 ^{eC}	317,81 ± 0,52 ^{dC}	374,69 ± 0,42 ^{cC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

Houve redução de fitosteróis totais de 10 a 20% ao longo do processo de termoxidação. No entanto, no final do processo, o óleo de melão se sobressaiu com 772,76 mg/100 g de fitosteróis totais, correspondendo a 90% de retenção. Nos óleos compostos foi possível verificar que os óleos de mamão e melão contribuíram na retenção da quantidade de fitosteróis, visto que o óleo composto SMaMe apresentou 17% a mais de fitosteróis totais em relação ao óleo de soja em 20 h de aquecimento. De acordo com Ferrari et al. (1996), a susceptibilidade dos fitosteróis à oxidação por espécies reativas de oxigênio, luz, íons metálicos e elevadas temperaturas depende do grau de insaturação dos mesmos.

Foram detectados os isômeros α -, γ - e δ -tocoferol nos óleos termoxidados (Tabela 10). Em relação aos isômeros, todos os óleos apresentaram maiores quantidades de γ -tocoferol, com exceção do óleo de mamão. O isômero δ -tocoferol não foi detectado no óleo de melão, além de ter sido totalmente degradado no óleo de mamão a partir de 10 h de termoxidação. O isômero que mais resistiu perante o aquecimento foi o α -tocoferol.

Em relação aos óleos, o de mamão apresentou menor teor de γ -tocoferol, possivelmente devido a maior presença de outros compostos antioxidantes, como carotenoides e/ou de ácidos graxos monoinsaturados, que promovem a proteção oxidativa deste óleo. Verificando os tocoferóis totais, o óleo de soja no tempo 0 h apresentou maior quantidade (550,97 mg/kg), porém em 20 h o óleo composto SMe se destacou com 422,93 mg/kg.

Ao longo da termoxidação, nos óleos compostos, principalmente SMaMe, houve oscilações nos teores de tocoferóis, provavelmente pela presença de substâncias regeneradoras. O ascorbato, ácido úrico e/ou glutatona reduzida são substâncias capazes de regenerar os tocoferóis (FREEDBERG et al., 2003). Ao final do processo de termoxidação, observaram-se maiores retenções de tocoferóis totais nos óleos compostos SMa (76%) e SMe (85%), provavelmente pelo efeito sinérgico com carotenoides e compostos fenólicos.

Tabela 10. Perfil de tocoferóis dos óleos termoxidados.

	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
α-tocoferol	0	57,60 ± 0,10 ^{aA}	52,13 ± 0,70 ^{cA}	39,77 ± 0,21 ^{eA}	53,60 ± 0,61 ^{bA}	51,07 ± 0,51 ^{cC}	43,33 ± 0,32 ^{dB}
	10	33,03 ± 0,55 ^{dB}	27,73 ± 0,35 ^{eB}	34,87 ± 0,58 ^{cB}	43,47 ± 0,42 ^{bC}	55,03 ± 0,25 ^{aB}	43,60 ± 0,30 ^{bB}
	20	11,93 ± 0,55 ^{fC}	26,37 ± 0,47 ^{eC}	29,40 ± 0,30 ^{dC}	45,57 ± 0,50 ^{cB}	58,33 ± 0,06 ^{bA}	60,10 ± 0,79 ^{aA}
γ-tocoferol	0	383,47 ± 0,35 ^{bA}	29,83 ± 0,40	467,70 ± 0,40 ^{aA}	304,70 ± 0,44 ^{dA}	363,10 ± 0,82 ^{cA}	278,67 ± 0,31 ^{eA}
	10	202,70 ± 0,96 ^{eB}	nd	295,70 ± 0,30 ^{bB}	218,67 ± 0,21 ^{dC}	345,33 ± 0,29 ^{aB}	250,77 ± 0,97 ^{cB}
	20	66,33 ± 0,25 ^{eC}	nd	173,43 ± 0,59 ^{dC}	227,43 ± 0,45 ^{cB}	289,63 ± 0,15 ^{aC}	278,40 ± 0,46 ^{bA}
δ-tocoferol	0	109,90 ± 0,30 ^{aA}	10,6 ± 0,60	nd	90,87 ± 0,35 ^{bA}	83,70 ± 0,17 ^{cA}	61,33 ± 0,65 ^{dA}
	10	89,83 ± 0,55 ^{aB}	nd	nd	71,30 ± 0,26 ^{cB}	84,17 ± 0,21 ^{bA}	59,60 ± 0,44 ^{dB}
	20	61,30 ± 0,52 ^{cC}	nd	nd	68,83 ± 0,32 ^{bC}	74,97 ± 0,65 ^{aB}	61,93 ± 0,57 ^{cA}
Total	0	550,97 ± 0,47 ^{aA}	92,57 ± 1,66 ^{fA}	507,47 ± 0,49 ^{bA}	449,17 ± 0,74 ^{dA}	497,87 ± 0,83 ^{cA}	383,33 ± 1,27 ^{eB}
	10	325,57 ± 1,82 ^{dB}	27,73 ± 0,35 ^{eB}	330,57 ± 0,65 ^{dB}	333,43 ± 0,81 ^{cC}	484,53 ± 0,15 ^{aB}	353,97 ± 1,17 ^{bC}
	20	139,57 ± 0,21 ^{eC}	26,37 ± 0,47 ^{fB}	202,83 ± 0,87 ^{dC}	341,83 ± 0,40 ^{cB}	422,93 ± 0,50 ^{aC}	400,43 ± 1,32 ^{bA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

4.2. Atividade antioxidante

A medida da atividade antioxidante nos sistemas alimentares se trata de avaliar a eficiência dos antioxidantes no sentido de proteger os alimentos da oxidação (TSAO; DENG, 2004). Porém, os antioxidantes podem apresentar efeitos sinérgicos ou não, além de agirem por meio de transferência de átomo de hidrogênio e/ou de um elétron. Sendo assim, há diversos e diferentes métodos para avaliação da capacidade antioxidante.

As análises de variância para as atividades antioxidantes dos óleos termoxidados estão apresentadas no Apêndice 9. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 11.

No método de DPPH' mede-se a captação de um radical por meio da diminuição da absorvância, que acontece devido a redução de um antioxidante ou por reação com radicais. No início do processo sobressaiu o óleo de soja (94,60%), seguido pelo óleo composto SMe (85,47%). Com o decorrer da termoxidação, apenas no óleo de soja, a atividade antioxidante diminuiu, atingindo o menor valor em 20 h. Nos demais óleos foram detectadas oscilações, possivelmente ocasionadas pela existência de compostos interferentes, que superestimam o valor da porcentagem de remoção do DPPH', visto que o próprio apresenta absorvância máxima na mesma região espectral de outros compostos (HUANG; OU; PRIOR, 2005). Também por causa da estequiometria de reação do DPPH' que difere com o tipo de antioxidante, ou seja, pode ser de 2:1 ou 3:1 (radical/antioxidante), dependendo da quantidade de grupos hidroxilas (ARNAO, 2000).

Quanto à atividade antioxidante pelo método ABTS^{•+}, o óleo de mamão apresentou 31,31 μM trolox/100 g no início do processo de termoxidação. Ao final do processo houve uma diminuição na atividade antioxidante dos óleos compostos SMe e SMaMe, atingindo 4,47 μM trolox/100 g, cujas reduções foram de 16 e 23%, respectivamente. Porém, os demais óleos apresentaram oscilações durante a termoxidação. Essas oscilações podem ter ocorrido porque o radical ABTS^{•+} reage com os compostos fenólicos em duas etapas. Em primeiro lugar, uma molécula do radical isola um elétron ou átomo de hidrogênio a partir do composto fenólico, formando um radical semiquinona e regenerando-se em ABTS. Em segundo lugar, o radical semiquinona reage com outra molécula de radical ABTS^{•+}, formando um produto instável que é facilmente degradado em outros compostos.

Tabela 11. Atividade antioxidante dos óleos termoxidados.

Medidas	Tempos (h)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
DPPH[·] (%)	0	94,60 ± 1,19 ^{aA}	67,25 ± 0,37 ^{dB}	61,33 ± 0,19 ^{eC}	79,04 ± 0,63 ^{cC}	85,47 ± 0,41 ^{bC}	79,18 ± 0,41 ^{cB}
	10	82,87 ± 1,20 ^{cB}	71,84 ± 0,22 ^{dA}	81,00 ± 2,06 ^{cA}	86,32 ± 0,13 ^{bB}	92,11 ± 0,53 ^{aA}	85,61 ± 1,05 ^{bA}
	20	62,23 ± 0,18 ^{fC}	68,48 ± 0,71 ^{eB}	74,95 ± 0,64 ^{dB}	91,55 ± 0,13 ^{aA}	89,06 ± 0,22 ^{bB}	86,29 ± 0,21 ^{cA}
ABTS^{·+} (μ M trolox/100 g)	0	13,20 ± 0,33 ^{dA}	31,31 ± 0,51 ^{aA}	8,42 ± 0,51 ^{eC}	9,87 ± 0,58 ^{eC}	28,53 ± 1,33 ^{bA}	19,64 ± 1,68 ^{cA}
	10	5,02 ± 0,51 ^{eB}	7,13 ± 0,88 ^{dC}	11,20 ± 1,00 ^{bcB}	11,53 ± 0,67 ^{bB}	20,53 ± 0,67 ^{aB}	9,42 ± 1,17 ^{cB}
	20	5,47 ± 0,33 ^{dB}	10,02 ± 0,84 ^{cB}	17,47 ± 0,67 ^{bA}	43,91 ± 0,84 ^{aA}	4,47 ± 0,33 ^{dC}	4,47 ± 0,004 ^{dC}
FRAP (μ M trolox/100 g)	0	76,12 ± 3,47 ^{eC}	118,21 ± 3,89 ^{dA}	185,99 ± 4,92 ^{aA}	110,12 ± 0,32 ^{dA}	137,15 ± 3,28 ^{cA}	148,84 ± 1,61 ^{bA}
	10	125,97 ± 3,25 ^{aA}	116,16 ± 2,54 ^{bA}	126,58 ± 0,79 ^{aB}	73,47 ± 5,50 ^{dB}	119,47 ± 6,50 ^{abB}	96,13 ± 1,71 ^{cB}
	20	114,52 ± 4,96 ^{bB}	103,22 ± 4,75 ^{cB}	106,88 ± 3,33 ^{cbC}	80,41 ± 5,96 ^{dB}	110,88 ± 3,13 ^{bcC}	143,38 ± 4,08 ^{aA}
β-caroteno/ác. linoleico (%)	0	70,54 ± 1,01 ^{aA}	41,80 ± 0,22 ^{cA}	61,50 ± 0,90 ^{bA}	43,56 ± 1,39 ^{cB}	46,70 ± 4,06 ^{cB}	46,33 ± 3,42 ^{cC}
	10	29,84 ± 1,73 ^{dB}	11,17 ± 0,86 ^{eC}	34,96 ± 3,84 ^{dC}	70,97 ± 4,23 ^{bA}	61,01 ± 0,56 ^{cA}	82,53 ± 2,11 ^{aA}
	20	73,54 ± 0,22 ^{aA}	22,93 ± 1,44 ^{eB}	51,11 ± 0,72 ^{cB}	11,75 ± 0,004 ^{fC}	37,99 ± 0,60 ^{dC}	56,49 ± 2,15 ^{bB}

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

Assim, é possível comprovar as alterações de concentração do radical ABTS^{•+} que desaparece no sistema de medição devido à sua redução e degradação (OSMAN; WONG; FERNYHOUGH, 2006).

No método FRAP, o óleo de melão obteve no início do processo 185,99 μM trolox/100 g, porém, o óleo de mamão e o óleo composto SMA demonstraram maior estabilidade ao longo da termoxidação, visto que se apresentaram praticamente constantes durante o aquecimento. Isso pode ter ocorrido devido ao óleo de mamão apresentar elevada quantidade de compostos antioxidantes. Somente o óleo de soja e os óleos compostos SMA e SMAme mostraram oscilações durante o processo termoxidativo, possivelmente devido à alta concentração de compostos pró-oxidantes, como os carotenoides e tocoferóis, especialmente quando a concentração de oxigênio no meio é elevada, pois a energia luminosa absorvida por esses pigmentos pode ser transferida para o oxigênio tripleto, transformando-o em singleto, que é um agente oxidante mais reativo (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Além disso, pode também ter ocorrido efeito antagônico entre os efeitos de proteção do β -caroteno e tocoferol, visto que a presença de carotenoides implica em menor ação do tocoferol em proteger o óleo da oxidação (SMYK, 2015).

Na análise de β -caroteno/ácido linoleico, o óleo de soja obteve maior atividade antioxidante. Com o decorrer da termoxidação, todos os óleos mostraram oscilações na atividade antioxidante, provavelmente devido à presença de metais (cobre, ferro e zinco) e razão entre β -caroteno, ácido linoleico e água no preparo da emulsão (DAWIDOWICZ; OLSZOWY, 2010). Além disso, esta análise mede antioxidantes lipofílicos e os carotenoides podem ter agido como pró-oxidantes inicialmente, visto que após a termoxidação a concentração diminuiu (KIOKIAS; VARZAKAS; OREOPOULOU, 2008).

5. Conclusão

Foi possível confirmar que os óleos são degradados quando permanecem em elevadas temperaturas por longos períodos de tempo, visto que aumentaram as quantidades de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de p -anisidina, totox e compostos polares. Porém, verificou-se que a formação de compostos termodegradados foi menor no óleo de mamão e no óleo composto SMAme. Quanto ao perfil de ácidos graxos, o palmítico e o linoleico se sobressaíram em todos os óleos, com exceção do óleo de mamão que mostrou ser alto oleico. Com o

processo de termoxidação, houve um aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e/ou monoinsaturados e diminuição dos poli-insaturados.

As substâncias benéficas, são normalmente reduzidas quando os óleos permanecem em elevadas temperaturas por longos períodos de tempo, principalmente os teores de carotenoides, fitosteróis e tocoferóis. Os carotenoides foram totalmente degradados em 20 h de aquecimento, com exceção do óleo de mamão que reteve 73,59%. Já quanto aos fitosteróis totais, o óleo de melão apresentou 90% de retenção ao final da termoxidação. Os óleos de mamão e melão enriqueceram o óleo de soja e auxiliaram na retenção também dos tocoferóis, visto que os óleos compostos SMa e SMe apresentaram 76 e 85% de retenção de tocoferóis totais em 20 h de termoxidação. Os óleos termoxidados mostraram significativa atividade antioxidante, com destaque para o óleo composto SMaMe, que apresentou 143,38 μM trolox/100 g pelo método FRAP em 20 h de termoxidação.

Por meio da caracterização dos óleos, conclui-se que o óleo de sementes de mamão e melão podem ser empregados em formulações de óleos compostos, valorizando esses resíduos agroindustriais. Além disso, por meio da termoxidação, verifica-se que os óleos compostos auxiliaram no aumento da estabilidade oxidativa e valor nutricional do óleo de soja, com retenção de fitosteróis e tocoferóis. Porém, ainda é necessário estudos a respeito da presença ou não de elementos que prejudicam o organismo humano, como a carpaina, um alcaloide presente no mamão, que pode causar paralisia e diminuição da frequência cardíaca; taninos; etc.

6. Referências bibliográficas

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Chicago, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends Food Science and Technology**, Norwich, v. 11, n. 1, p. 419-421, 2000.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of kale as influenced by maturity, season and minimal processing. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, n. 1, p. 591-597, 2005.

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

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Informe Técnico n. 11, de 05 de outubro de 2004. Óleos e gorduras utilizados em frituras. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 05 outubro 2004.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 22 setembro 2005, Seção 5, p. 8.

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.

CELLA, R. C. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 111-116, 2002.

COIMBRA, M. C. et al. Aplicação de extrato de alecrim em óleo de soja e sua relação com o perfil lipídico *in vivo*. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 309-314, 2007.

DAWIDOWICZ, A. L.; OLSZOWY, M. Influence of some experimental variables and matrix components in the determination of antioxidant properties by β -carotene bleaching assay: experiments with BHT used as standard antioxidant. **European Food Research and Technology**, Campinas, v. 231, n. 6, p. 835-840, 2010.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E. et al. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends a raw material. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

FERRARI, R. A. et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 5, p. 587-592, 1996.

FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991.

FREEDBERG, I. M. et al. **Fitzpatrick's dermatology in general medicine**. 6^o ed., v. 1, Boston: MacGrow Hill, 2003. 3328 p.

FRUHWIRTH, G. O.; HERMETTER, A. Seeds and oil of the Styrian oil pumpkin: components and biological activities. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n 11, p. 1128-1140, 2007.

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

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology**: composition, properties and uses. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011, 376 p.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 1, p. 475-476, 1973.

HUANG, D; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 6, p. 1841-1856, 2005.

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. Comportamento do óleo de girassol com alto teor de ácido oleico em termoxidação e fritura. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 18, n. 3, p. 1-15, 1998.

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

KARPINSKA, M.; BOROWSKI, J.; DANOWSKA-OZIEWICZ, M. The use of natural antioxidants in ready-to-serve-food. **Food Chemistry**, London, v. 72, n. 1, p. 5-9, 2001.

KIOKIAS, S.; VARZAKAS, T.; OREOPOULOU, V. *In vitro* activity of vitamins, flavonoids and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil-based systems. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 48, n. 1, p. 78-93, 2008.

LIN, B. F. et al. Effects of dietary oxidized frying oil on immune responses of spleen cells in rats. **Nutrition Research**, Cambridge, v. 17, n. 4, p. 729-740, 1997.

MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 45, n. 9, p. 594-598, 1968.

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

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food chemistry**. 4. ed. New York: M. Dekker, 2007. p. 225-319.

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

OSMAN, A. M.; WONG, K. K. Y.; FERNYHOUGH, A. ABTS radical driven oxidation of polyphenols: isolation and structural elucidation of covalent adducts. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Padua, v. 346, n. 1, p. 321-329, 2006.

PARRY, J. W. 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.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 37, n. 7, p. 635-662, 1997.

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.

RE et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, Los Angeles, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RODRIGUES, N. et al. Influence of spike lavender (*Lavandula latifolia* Med.) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating. **Food and Chemical Toxicology**, Catalonia, v. 50, n. 8, p. 2894-2901, 2012.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. 1. ed. Washington:ILSI Press, 2001. 64 p.

RUDZINSKA, M.; PRZYBYLSKI, R.; WASOWICZ, E. Degradation of phytosterols during storage of enriched margarines. **Food Chemistry**, London, v. 142, n. 1, p. 294-298, 2014.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

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

STEENSON, D. F.; MIN, D. B. Effects of β -carotene and lycopene thermal degradation products on the oxidative stability of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, n. 11, p. 1153-1160, 2000.

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

TSAO, R.; DENG, Z. Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. **Journal of Chromatography B**, Netherlands, v. 812, p. 85-99, 2004.

YI, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Interactions between tocopherols, tocotrienols and carotenoids during autoxidation of mixed palm olein and fish oil. **Food Chemistry**, London, v. 127, n. 4, p. 1792-1797, 2011.

ZEB, A.; MURKOVIC, M. Carotenoids and triacylglycerols interactions during thermal oxidation of refined olive oil. **Food chemistry**, London, v. 127, n. 4, p. 1584-1593, 2011.

APÊNDICES

Apêndice 1. Análises de variância para ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), estabilidade oxidativa (EO), índice de ρ -anisidina (IpA), Valor totox (Totox) e ácidos dienoicos conjugados (ADC) dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	QM			G.L.	QM		
		AGL	IP	EO		IpA	Totox	ADC
Tratamentos	4	64,4363**	22,144**	50,3054**	5	2452,2182**	3503,9924**	1,377**
Tempos	4	0,4449**	1,4018**	48,8573**	4	1518,3032**	1428,1037**	2,2159**
Tratamentos x tempos	16	0,2649**	1,1366**	13,9015**	20	153,2769**	174,089**	0,3015**
Resíduo	50	0,0087	0,0011	0,0613	60	0,6777	0,6905	0
Desvio padrão		0,0933	0,0326	0,2476		0,8232	0,8310	0,0069
Coef. de variação (%)		5,02	1,89	3,84		4,77	4,11	0,72

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 2. Análises de variância fatorial para o perfil de ácidos graxos dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	QM					G.L.	QM		G.L.	QM	
		C16:0	C18:0	C18:1n9	C18:2n6	C20:0		C18:3n3	C18:3n6		C20:1	C22:0
Tratamentos	5	95,195**	1,804**	2855,105**	3764,515**	0,042**	3	6,5002**	0,023**	4	0,0685**	0,0354**
Tempos	2	12,114**	1,269**	4,116**	11,649**	0,003**	2	1,3171**	0,0548**	2	0,249**	0,0072**
Tratamentos x tempos	10	4,377**	0,364**	6,164**	0,881**	0,007**	6	0,1479**	0,0119**	8	0,062**	0,0005**
Resíduo	36	0,002	0,000	0,005	0,002	0,002	24	0,0007	0,0002	30	0,0004	0,0001
Desvio padrão		0,044	0,019	0,074	0,044	0,015		0,0273	0,0147		0,0195	0,0083
Coef. de variação (%)		0,33	0,42	0,22	0,10	4,38		0,62	2,77		3,56	2,34

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios. C16:0 palmítico; C18:0 esteárico; C18:1n9 oleico; C18:2n6 linoleico; C20:0 araquídico; C18:3n3 α -linolênico; C18:3n6 γ -linoleico; C20:1 eicosenoico; C22:0 behênico.

Apêndice 3. Análises de variância casualizada para o perfil de ácidos graxos dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
		C14:0	C16:1
Tratamentos	2	0,0049**	0,0024**
Resíduo	6	0,0001	0,0001
Desvio padrão		0,0082	0,0075
Coef. de variação (%)		2,94	2,01

**significativo ($p \leq 0,01$). C14:0 mirístico; C16:1 palmitoleico.

Apêndice 4. Análises de variância para composição do ácidos graxos dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		Saturados	Monoinsaturados	Poli-insaturados
Tratamentos	5	129,4135**	2903,1398**	4249,0763**
Tempos	2	24,4649**	4,2943**	18,8925**
Tratamentos x tempos	10	7,6199**	6,0671**	1,4499**
Resíduo	17	0,0031	0,0074	0,0018
Desvio padrão	36	0,0561	0,0858	0,0429
Coef. de variação (%)		0,29	0,23	0,09

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 5. Análises de variância para os carotenoides totais dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	QM	G.L.	QM	G.L.	QM
		Tempo 0		Tempo 10		Ma
Tratamentos	5	642,2571**	4	259,8642**	2	62,8764**
Resíduo	12	1,0528	10	0,2484	6	0,7419
Desvio padrão		1,0261		0,4984		0,8613
Coef. de variação (%)		3,73		2,94		3,03

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 6. Análises de variância para os compostos fenólicos totais dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios
Tratamentos	5	4662,2841**
Tempos	2	74491,8385**
Tratamentos x tempos	10	1443,276**
Resíduo	36	15,0625
Desvio padrão		3,8810
Coef. de variação (%)		2,31

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 7. Análises de variância para o perfil de fitosteróis dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	QM		G.L.	QM	G.L.	QM	
		Campesterol	Estigmasterol		Estigmastanol		β-sitosterol	Total
Tratamentos	4	47,1697**	195,6130**	2	6207,6579**	5	321486,1818**	345753,5665**
Tempos	2	58,1941**	52,0868**	2	24,7478**	2	21493,8149**	26624,2359**
Tratamentos x tempos	8	4,8464**	4,2724**	4	0,9040**	10	489,0831**	569,9406**
Resíduo	30	0,0175	0,0151	18	0,0391	36	0,0102	0,0729
Desvio padrão		0,1323	0,1231		0,1976		0,101	0,2699
Coef. de variação (%)		1,08	0,96		0,69		0,02	0,06

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 8. Análises de variância para os tocoferóis dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	QM		G.L.	QM	
		α -tocol	Total		γ -tocol	δ -tocol
Tratamentos	5	719,7287**	185217,70779**	4	19481,7174**	3 1116,343**
Tempos	2	661,508**	116039,7591**	2	89320,8649**	2 1163,8603**
Tratamentos x tempos	10	403,8171**	20945,6666**	8	16017,0738**	6 382,5677**
Resíduo	36	0,2152	0,8417	30	0,2780	24 0,1994
Desvio padrão		0,4639	0,9174		0,5273	0,4460
Coef. de variação (%)		1,09	0,28		0,19	0,58

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 9. Análises de variância para atividades antioxidantes dos óleos termoxidados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios			
		DPPH'	FRAP	ABTS**	β -caroteno/ác. linoleico
Tratamentos	5	537,1696**	3052,1097**	226,7187**	1511,7949**
Tempos	2	154,2926**	2316,1094**	266,8172**	412,4521**
Tratamentos x tempos	10	234,1503**	1842,2753**	423,9372**	1342,8763**
Resíduo	36	0,5837	15,4481	0,6618	4,4809
Desvio padrão		0,7640	3,9304	0,8135	2,1168
Coef. de variação (%)		0,96	3,38	5,59	4,46

**significativo ($p \leq 0,01$).

Capítulo 4

**Estocagem à temperatura ambiente de óleos compostos obtidos de sementes
de mamão e melão**

Resumo

Os óleos vegetais são susceptíveis à oxidação lipídica, devido a sua composição química, em particular a presença de compostos como carotenoides, compostos fenólicos, tocoferóis e fitosteróis que podem sofrer reações de degradação. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade de óleos compostos não convencionais submetidos a estocagem à temperatura ambiente. Foram estudados os óleos de soja (S), mamão (Ma) e melão (Me) para a obtenção dos óleos compostos SMA (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p) e SMaMe (60:20:20 p/p/p) sob estocagem à temperatura ambiente (0, 3, 6, 9 e 12 meses), e foram analisadas as propriedades físico-químicas e a atividade antioxidante. Todos os óleos se deterioraram lentamente, visto que os ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de p -anisidina e valor totox aumentaram nos 12 meses de estocagem à temperatura ambiente, todavia esse aumento foi menor nos óleos compostos, principalmente no SMaMe. A quantidade de carotenoides totais decresceu ao longo da estocagem, porém, em 12 meses, o óleo composto SMaMe, ainda reteve 82% de carotenoides totais. O β -sitosterol foi o esteroide encontrado em maior quantidade em todos os óleos, durante todo o processo de estocagem. Porém, com o decorrer da estocagem, as quantidades de todos os tipos de fitosteróis diminuíram, no entanto, o estigmasterol se mostrou bastante estável, com destaque para o óleo de soja e os óleos compostos SMA, SMe e SMaMe, que retevem 84; 76; 82 e 74%, respectivamente, no final do processo. Dos isômeros de tocoferóis encontrados nos óleos estudados, destacou-se a presença de γ -tocoferol, exceto no de mamão, que apresentou maior quantidade de α -tocoferol. Ao final do processo de estocagem, observaram-se maiores retenções de tocoferóis totais nos óleos compostos SMA (97%) e SMaMe (98%). Os óleos estocados à temperatura ambiente mostraram significativa atividade antioxidante, embora com oscilações, possivelmente devido a presença de alguns compostos, como carotenoides e tocoferóis que podem ter agido como pró-oxidantes devido a elevada concentração inicial. Pode-se concluir que os óleos compostos mostraram boa qualidade físico-química e são estáveis para armazenamento à temperatura ambiente até 12 meses. Além disso, o uso das sementes de mamão e melão para a extração de óleos minimiza o impacto ambiental causado pelos resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: ambiente, óleos compostos, composição química.

Abstract

Vegetable oils are susceptible to lipid oxidation, due to their chemical composition, especially the presence of unsaturated compounds, such as carotenoids, phenolic compounds, tocopherols, and phytosterols, which can suffer degradation reactions. Thus, this study aimed at evaluating the quality of non-conventional compound oils subjected to storage at room temperature. Soybean (S), papaya (Pa), and melon (Me) oils were used, in order to obtain the composed oils SPa (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p), and SPaMe (60:20:20 p/p/p), stored at room temperature (0, 3, 6, 9, and 12 months), and their physico-chemical properties and antioxidant activity were analysed. All the oils deteriorated slowly, since the level of free fatty acids, peroxide value, *p*-anisidine value, and totox value increased in the 12 months of storage at room temperature. However, such increase was lower in the compound oils, especially in SPaMe. The amount of total carotenoids decreased during storage, although, in 12 months, compound oil SPaMe still retained 82% of total carotenoids. β -sitosterol was the sterol found in higher quantity in all oils during the storage process. Nevertheless, in the course of storage, the amounts of all types of phytosterols decreased, while stigmasterol was rather stable, especially in soybean oil and the compound oils SPa, SMe, and SPaMe, which retained 84, 76, 82, and 74%, respectively, by the end of the process. Among the tocopherol isomers found in the oils studied, γ -tocopherol stood out, except in papaya oil, which presented higher quantity of α -tocopherol. At the end of the storage process, higher retentions of total tocopherols were observed in the compound oils SPa (97%) and SPaMe (98%). The oils stored at room temperature showed significant antioxidant activity, despite oscillations, possibly due to the presence of some compounds, such as carotenoids and tocopherols, that could have acted as pro-oxidants, because of high initial concentration. It is possible to conclude that the compound oils showed good physico-chemical quality and are stable for storage at room temperature up to 12 months. Besides, the use of papaya and melon seeds for oil extraction minimizes the environmental impact caused by agroindustrial waste.

Keywords: environment, oil compounds, chemical composition

1. Introdução

Os óleos comestíveis são produtos obtidos de espécies vegetais constituídos, principalmente de glicerídios de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres (BRASIL, 2005). São fontes energéticas para os seres humanos, contribuindo com 30-40% do total de energia consumida. Além disso, fornecem ácidos graxos essenciais e transportam vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides e esteróis (O'BRIEN, 2008).

Porém, os óleos vegetais são bastante susceptíveis a oxidação lipídica, devido a sua composição, em particular a presença de moléculas insaturadas, que podem sofrer reações de degradação, levando a perdas nutricionais e formação de compostos tóxicos para a saúde humana. Essa degradação, embora de maneira relativamente lenta, pode ocorrer durante a estocagem do produto final, afetando a sua vida de prateleira (CASAL et al., 2010).

A estocagem à temperatura ambiente pode ser influenciada por agentes catalisadores e cromóforos, que desencadeiam as reações de autooxidação e fotooxidação. Os mecanismos dessas reações se diferenciam, sendo que a autooxidação se inicia na fase de indução, em que os radicais livres são formados pela retirada de um átomo de hidrogênio do carbono adjacente à dupla ligação do ácido graxo insaturado, enquanto que a fotooxidação é a reação direta da luz ativada e do oxigênio singlete com ácidos graxos insaturados formando hidroperóxidos (POKORNY; YANISHLIEVA; GORDON, 2001). Para evitar tais problemas e aumentar a estabilidade dos óleos, é necessário excluir a presença de traços de metais como ferro, cobre e cromo; impedir o contato com oxigênio e elevadas temperaturas; eliminar as substâncias pró-oxidantes e bloquear a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam inibindo ou retardando o processo de oxidação dos lipídios (CHOE; LEE; MIN, 2005).

A formulação de óleos compostos também surgiu como uma alternativa para aumentar a estabilidade, além de elevar o valor nutricional dos óleos vegetais. Porém, esta área de pesquisa emergente, ainda é pouco explorada. Neste contexto, alguns resíduos agroindustriais, como as sementes de mamão e melão, possuem um excelente perfil nutricional, podendo ser utilizadas como matéria-prima para

extração de óleos, e estes podem ser aplicados em formulação de óleos compostos, a fim de aumentar a vida de prateleira de óleos convencionais.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento dos óleos de soja, mamão, melão e os óleos compostos (soja + mamão; soja + melão; soja + mamão + melão) estocados à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C/12 meses) quanto às propriedades físico-químicas e atividade antioxidante, a fim de verificar a contribuição no aumento do valor nutricional do óleo de soja estocado.

3. Material e métodos

3.1. Material

3.1.1. Sementes

Foram utilizadas sementes de mamão (*Carica papaya* L.), variedade *Formosa* (cultivar mamão-formosa) e melão (*Cucumis melo* L.), variedade *Inodorus* (cultivar amarelo). As sementes de mamão-formosa foram cedidas pela empresa de polpas de frutos DeMarchi (Jundiaí, São Paulo, Brasil), sendo os frutos originários do estado da Bahia. As sementes de melão amarelo foram obtidas de frutos adquiridos no Centro Estadual de Abastecimento de São José do Rio Preto-SP, porém provenientes da região Nordeste brasileira. Foram retiradas 10 kg sementes de frutos colhidos mensalmente de setembro a agosto da safra de 2011/2012. As sementes foram secas em estufa com circulação de ar forçado a $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 48 h e armazenadas à temperatura ambiente em recipientes de vidro. No momento das análises, as sementes foram trituradas em moinho de faca (Modelo MA340, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

3.1.2. Óleos

Os processo de laminação e extração foram realizados no Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas, São Paulo, Brasil). Para a extração dos óleos, 10 kg de sementes de mamão e melão foram laminadas em mini prensa (MPE 40, Ecirtec, Bauru, São Paulo, Brasil). Após a laminação foi realizada a extração por solvente em quatro etapas. Foram utilizados 20 L de hexano em temperatura de 45-50°C em cada etapa. Na primeira o hexano circulou por 20 min., na segunda e terceira por 15 min. e na última por 10 min. Depois da extração, o solvente foi

removido com aplicação de vapor direto e indireto, além de vácuo de 200 mmHg/3 h. Os óleos foram armazenados em vidro âmbar para serem transportados ao laboratório.

Além desses óleos, foi utilizado o óleo de soja refinado sem adição de antioxidante sintético fornecido pela empresa Triângulo Alimentos® localizada em Itápolis, São Paulo, Brasil, para a formulação dos óleos compostos. O óleo de soja foi empregado devido ser bastante consumido e acessível no Brasil. A partir desses óleos foram formulados os óleos compostos, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Formulação dos óleos.

Abreviações	Óleos	Proporção
S	Soja	100%
Ma	Mamão	100%
Me	Melão	100%
SMa	Soja, mamão	80:20 p/p
SMe	Soja, melão	80:20 p/p
SMaMe	Soja, mamão, melão	60:20:20 p/p/p

3.1.3. Estocagem à temperatura ambiente

Os óleos apresentados na Tabela 1 foram estocados à temperatura ambiente. 100 mL de todos os óleos foram colocados em frascos âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso e analisados em 0, 3, 6, 9 e 12 meses de estocagem à temperatura ambiente ($\pm 25,2^{\circ}\text{C}$).

3.2. Métodos

3.2.1. Propriedades físico-químicas

- Ácidos graxos livres, realizado em titulador potenciométrico (Modelo 794, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), segundo o método Ca 5a-40 da AOCS (2009), expressos em % de ácido oleico;
- Índice de peróxidos, realizado em titulador potenciométrico (Modelo 794, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), segundo o método Cd 8b-90 proposto pela AOCS (2009), expresso em meq O_2/kg ;

- Índice de p-anisidina (IpA), determinado em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) a 350 nm, conforme o método Cd 18-90 da AOCS (2009);
- Valor total de oxidação (Totox), calculado pela relação existente entre o valor do índice de peróxidos (IP) e p-anisidina (IpA), por meio da equação: $Totox = 2 (IP) + (IpA)$ (SHAHIDI, 2005);
- Ácidos dienóicos conjugados, realizado em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão, Modelo UV-VIS mini 1240) a 233 nm, de acordo com o método Ti 1a-64 proposto pela AOCS (2009), expressos em porcentagem de ácidos dienóicos conjugados;
- Índice de estabilidade oxidativa, determinado utilizando o instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) a 110°C, com fluxo de ar de 20L/h, segundo o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), expresso em horas;
- Perfil de ácidos graxos, realizado por cromatografia gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método descrito por Hartman e Lago (1973). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, Microsorb, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) de 60 m de comprimento, 0,20 µm de espessura de filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 90°C/10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrão composto por 37 ésteres metílicos de ácidos graxos de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9% (Supelco, Bellefonte, USA);
- 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;
- Carotenoides totais, realizados por espectrofotometria de varredura (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão), segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvidade

de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação: concentração ($\mu\text{g/g}$ de óleo) = $[(\text{Abs} \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$, onde Abs representa a absorvância da amostra em $\lambda = 450\text{-}477$ nm, e P é o peso da amostra de óleo;

- Compostos fenólicos totais, com a extração realizada de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005). A quantificação foi determinada conforme a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e detectados a $\lambda = 765$ nm em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). Foi utilizado ácido gálico (0-500 mg/L) para plotar a curva padrão. Os resultados foram expressos mg/kg;
- Perfil de fitosteróis, determinados por cromatografia em fase gasosa a partir da matéria insaponificável. A saponificação foi realizada conforme a metodologia publicada por Duchateau et al. (2002). Para a determinação do teor de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção *split* e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). A temperatura do forno foi mantida em isoterma a 300°C por 12 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C , respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio. Os fitosteróis foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrões de pureza de 95-98% (Supelco, Bellefonte, USA), analisadas nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada um dos isômeros foi efetuada por normalização interna (5α -cholestano- 3β -ol), com base nas áreas dos picos, sendo expressos em mg/100 g;
- Teores de tocoferóis, determinados pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, CA, USA), com detector de fluorescência, coluna de aço inox empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, CA, USA) e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg.

3.2.2. Atividade antioxidante

Foi determinada por quatro metodologias distintas, sendo todas realizadas em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão).

- Capacidade de eliminação do radical DPPH[•], determinada conforme a metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v) e 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH (40 µg/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vortex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso à 25°C no escuro por 30 min. Então, foi medida a absorvância a $\lambda = 517$ nm em espectrofotômetro. Além, disso, foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH nas mesmas condições. A capacidade em sequestrar o radical DPPH foi determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[(A_0 - A_1)/A_0] \times 100$, onde A_0 representa a absorvância da amostra controle e A_1 a absorvância da amostra;
- Atividade captadora de radicais livres ABTS^{•+}, realizada pela metodologia descrita por Re et al. (1999) que é baseada na habilidade dos antioxidantes moleculares tanto lipofílicos, quanto hidrofílicos, em reduzir o radical ABTS^{•+}. O radical ABTS^{•+} foi preparado pela reação de 10 mL da solução de ABTS (7 mM) com 176 µL de solução de persulfato de potássio (140 mM). Essa mistura foi mantida a temperatura ambiente (25°C) no escuro por 12-16 h. A solução de ABTS^{•+} foi diluída com álcool etílico até uma absorvância de $0,70 \pm 0,05$ a 734 nm. Então, 30 µL de cada óleo foi misturado com 3 mL da solução de ABTS^{•+}. A mistura foi agitada em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) colocada no escuro e após 6 min a absorvância foi medida a $\lambda = 734$ nm em espectrofotômetro. A capacidade antioxidante dos óleos foi calculada por uma curva padrão obtida pela medida das absorvâncias da solução de trolox (50-2000 µmol/L). O resultado foi expresso em µM de Trolox equivalente por 100 g;
- Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), realizado pela metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), que é baseada na capacidade dos fenóis em reduzir o complexo Fe⁺³-TPTZ (férico tripiridiltriazina) ao complexo Fe⁺²-TPTZ (ferroso tripiridiltriazina) em pH 3,6. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 µL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 µL do reagente

FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mmol do complexo Fe^{+3} -TPTZ em 40 mmol HCl mais 2,5 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 20 mmol) foi misturado com 90 μL da amostra e 270 μL de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a $\lambda = 595 \text{ nm}$ em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em μM trolox equivalente por 100 g;

- β -caroteno/ácido linoleico, de acordo com o método desenvolvido por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), que avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. Primeiramente, 20 μL do óleo foram misturados com 3 mL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) por 1 min. Então, 5 mL da emulsão de β -caroteno/ácido linoleico (50 mg de ácido linoleico foram misturados com 200 mg de Tween 40 e 0,5 mL de solução de β -caroteno em clorofórmio, foi removido o solvente em rotoevaporador e adicionado 50 mL de água deionizada e oxigenada) foi misturado em tubos de ensaio com 0,5 mL da amostra previamente preparada e a absorvância foi lida a $\lambda = 470 \text{ nm}$ em espectrofotômetro. Após, os tubos foram colocados em banho maria a 50°C , sendo retirados a cada 15 min e realizado a leitura da absorvância a $\lambda = 470 \text{ nm}$. Esse procedimento foi repetido até completar 120 min. Em uma amostra controle (álcool etílico e emulsão de β -caroteno/ácido linoleico), foi realizado o mesmo procedimento. Os resultados foram expressos em porcentagem, sendo determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[1 - (A_{01} - A_{02}) / (A_{11} - A_{12})] \times 100$, onde A_{01} representa a absorvância da amostra controle inicial, A_{02} amostra controle após 120 min, A_{11} a absorvância da amostra inicial e A_{12} a absorvância da amostra após 120 min.

3.3. Análise estatística

O experimento foi realizado no delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (tratamentos x tempos). Foi realizado apenas delineamento inteiramente casualizado quando havia dados não detectados. Os resultados obtidos das determinações analíticas, em triplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

4. Resultados e discussões

4.1. Propriedades físico-químicas

A oxidação lipídica à temperatura ambiente ocorre de forma relativamente lenta, porém também provoca modificações na qualidade e perdas nutricionais nos óleos. As análises de variância para as propriedades físico-químicas dos óleos estocados estão apresentadas nos Apêndices 1 a 7. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas, cujos resultados dos ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, valor tototox, ácidos dienólicos conjugados e estabilidade oxidativa encontram-se na Tabela 2.

Verificou-se que o óleo de soja e o óleo composto SMe apresentaram menores valores de ácidos graxos livres ao longo do processo, atingindo máximos valores de 0,82 e 0,49%, respectivamente. Porém, nesses mesmos óleos observou-se elevados valores de índice de peróxidos, podendo concluir que embora apresentem baixa degradação hidrolítica, são bastante propensos à degradação oxidativa. Analisando os óleos compostos SMa e SMaMe, constatou-se uma variação na quantidade de ácidos graxos livres, porém atingiram baixos índices de peróxidos, 1,28 e 2,21 meq O₂/kg, respectivamente. Possivelmente, os baixos índices de peróxidos, sejam devido ao óleo de mamão, no qual não foi detectado peróxidos durante todo o processo.

De acordo com Guillén e Cabo (2002) que qualificam o óleo pelo valor do índice de *p*-anisidina, pode-se inferir que todos os óleos se mantiveram bom durante o período de estocagem, pois apresentaram valores inferiores a 10. O óleo composto SMaMe (0,11-1,31) foi o melhor, devido aos menores índices de *p*-anisidina, e o óleo de soja (2,61-4,38) o pior, embora dentro dos padrões considerados.

Considerando-se que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar um valor Tototox inferior a 10 (BERSET; CUVELIER, 1996), verificou-se que o óleo de soja não estava bem conservado, pois apresentou valor tototox de 10,21-22,44. Foi possível observar também que o óleo de soja influenciou o óleo de melão, visto que o óleo composto SMe passou a ser considerado como mal conservado a partir de três meses de estocagem. Este fato não ocorreu com os óleos compostos SMa e SMaMe, podendo ser devido à presença do óleo de mamão que se apresentou com valores baixos.

Tabela 2. Ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de p-anisidina (IpA), valor totox (Totox), ácidos dienóicos conjugados (ADC) e estabilidade oxidativa a 110°C (EO) dos óleos estocados à temperatura ambiente (continua)

Determinações	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
AGL (% oleico)	0	nd	5,52 ± 0,44 ^{aA}	1,42 ± 0,05 ^{bA}	0,68 ± 0,01 ^{dBC}	0,23 ± 0,02 ^{eB}	1,11 ± 0,07 ^{cAB}
	3	0,66 ± 0,06	0,77 ± 0,02 ^{aE}	0,65 ± 0,02 ^{abC}	0,71 ± 0,05 ^{abBC}	0,49 ± 0,02 ^{bA}	0,65 ± 0,03 ^{abC}
	6	0,82 ± 0,04	3,69 ± 0,05 ^{aC}	1,11 ± 0,01 ^{bB}	0,89 ± 0,04 ^{bB}	0,33 ± 0,01 ^{cAB}	1,06 ± 0,02 ^{bB}
	9	nd	4,83 ± 0,13 ^{ab}	1,47 ± 0,09 ^{bA}	1,13 ± 0,04 ^{cA}	0,35 ± 0,02 ^{dAB}	1,31 ± 0,03 ^{bcA}
	12	nd	2,60 ± 0,03 ^{ad}	0,65 ± 0,03 ^{bC}	0,64 ± 0,01 ^{bC}	0,24 ± 0,01 ^{cB}	0,74 ± 0,01 ^{bC}
IP (meq O ₂ /kg)	0	3,15 ± 0,09 ^{aE}	nd	1,24 ± 0,02 ^{cC}	1,27 ± 0,04 ^{cA}	2,68 ± 0,03 ^{bE}	1,04 ± 0,04 ^{dD}
	3	5,29 ± 0,10 ^{ad}	nd	1,51 ± 0,08 ^{cB}	1,22 ± 0,07 ^{dA}	5,06 ± 0,02 ^{bB}	1,47 ± 0,02 ^{cC}
	6	5,59 ± 0,08 ^{aC}	nd	1,27 ± 0,02 ^{dC}	1,28 ± 0,05 ^{adA}	4,18 ± 0,07 ^{bD}	1,92 ± 0,05 ^{cB}
	9	7,28 ± 0,15 ^{ab}	nd	0,99 ± 0,03 ^{dD}	0,77 ± 0,01 ^{eB}	5,92 ± 0,23 ^{bA}	2,21 ± 0,15 ^{cA}
	12	9,21 ± 0,11 ^{aA}	nd	3,66 ± 0,02 ^{cA}	0,75 ± 0,01 ^{dB}	4,58 ± 0,10 ^{bC}	0,70 ± 0,02 ^{dE}
IpA	0	3,91 ± 0,12 ^{aC}	1,42 ± 0,14 ^{cC}	0,85 ± 0,02 ^{dC}	0,11 ± 0,01 ^{eD}	2,61 ± 0,01 ^{bB}	0,11 ± 0,01 ^{eC}
	3	2,61 ± 0,05 ^{bD}	1,60 ± 0,04 ^{cBC}	0,17 ± 0,01 ^{dE}	2,82 ± 0,06 ^{aA}	2,78 ± 0,13 ^{abAB}	0,11 ± 0,01 ^{dC}
	6	4,17 ± 0,16 ^{ab}	2,68 ± 0,07 ^{cA}	1,25 ± 0,02 ^{eB}	1,49 ± 0,08 ^{dB}	2,89 ± 0,07 ^{bA}	0,64 ± 0,08 ^{fB}
	9	4,38 ± 0,11 ^{aA}	1,76 ± 0,08 ^{cB}	0,60 ± 0,03 ^{fD}	0,86 ± 0,04 ^{eC}	2,72 ± 0,12 ^{bAB}	1,31 ± 0,15 ^{dA}
	12	4,02 ± 0,01 ^{aBC}	1,68 ± 0,08 ^{dB}	1,92 ± 0,10 ^{cA}	0,86 ± 0,08 ^{eC}	2,69 ± 0,13 ^{bB}	0,13 ± 0,01 ^{fC}
Totox	0	10,21 ± 0,24 ^{aE}	1,42 ± 0,14 ^{eB}	3,33 ± 0,05 ^{dB}	5,36 ± 0,19 ^{cA}	7,97 ± 0,07 ^{bD}	2,78 ± 0,04 ^{dC}
	3	13,19 ± 0,20 ^{ad}	1,60 ± 0,04 ^{eB}	3,19 ± 0,14 ^{dBC}	5,26 ± 0,08 ^{cA}	12,90 ± 0,17 ^{bB}	3,05 ± 0,05 ^{dC}
	6	15,35 ± 0,02 ^{aC}	2,68 ± 0,07 ^{dA}	3,79 ± 0,02 ^{cB}	4,05 ± 0,18 ^{cB}	11,25 ± 0,07 ^{bC}	4,48 ± 0,07 ^{cB}
	9	18,94 ± 0,41 ^{ab}	1,76 ± 0,08 ^{eB}	2,58 ± 0,10 ^{dC}	2,40 ± 0,06 ^{deC}	14,56 ± 0,54 ^{bA}	4,48 ± 0,07 ^{cB}
	12	22,44 ± 0,21 ^{aA}	1,68 ± 0,08 ^{deB}	9,24 ± 0,09 ^{cA}	2,36 ± 0,08 ^{dC}	11,85 ± 0,34 ^{bC}	1,53 ± 0,05 ^{eD}

Tabela 2. Ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de ρ -anisidina (IpA), valor totox (Totox), ácidos dienóicos conjugados (ADC) e estabilidade oxidativa a 110°C (EO) dos óleos estocados à temperatura ambiente. (conclusão)

Determinações	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
ADC (%)	0	0,41 ± 0,001 ^{dD}	0,25 ± 0,001 ^{eB}	0,96 ± 0,004 ^{aD}	0,39 ± 0,004 ^{dC}	0,53 ± 0,001 ^{bC}	0,48 ± 0,003 ^{cD}
	3	0,43 ± 0,02 ^{dC}	0,25 ± 0,001 ^{eB}	1,08 ± 0,01 ^{aB}	0,45 ± 0,01 ^{dB}	0,52 ± 0,01 ^{cC}	0,56 ± 0,01 ^{bC}
	6	0,45 ± 0,003 ^{cB}	0,29 ± 0,01 ^{dA}	1,19 ± 0,01 ^{aA}	0,45 ± 0,02 ^{bCCB}	0,57 ± 0,003 ^{bA}	0,56 ± 0,01 ^{bBC}
	9	0,38 ± 0,001 ^{dE}	0,25 ± 0,001 ^{eB}	1,04 ± 0,01 ^{aC}	0,49 ± 0,003 ^{cA}	0,57 ± 0,002 ^{bA}	0,58 ± 0,01 ^{bA}
	12	0,47 ± 0,001 ^{dA}	0,26 ± 0,01 ^{eB}	1,07 ± 0,01 ^{aB}	0,46 ± 0,01 ^{dB}	0,55 ± 0,003 ^{cB}	0,57 ± 0,004 ^{bAB}
EO (h)	0	6,65 ± 0,35 ^{dA}	17,33 ± 0,46 ^{aC}	13,70 ± 0,42 ^{bA}	9,29 ± 0,11 ^{cD}	8,82 ± 0,30 ^{cA}	9,55 ± 0,36 ^{cA}
	3	6,69 ± 0,28 ^{eA}	21,80 ± 0,86 ^{aB}	11,69 ± 0,22 ^{bB}	9,78 ± 0,37 ^{cCD}	7,62 ± 0,12 ^{dB}	9,65 ± 0,08 ^{cA}
	6	6,63 ± 0,21 ^{eA}	23,42 ± 0,78 ^{aA}	12,22 ± 0,47 ^{bB}	10,13 ± 0,25 ^{cBC}	7,88 ± 0,27 ^{dB}	9,71 ± 0,07 ^{cA}
	9	6,53 ± 0,05 ^{eA}	23,08 ± 0,48 ^{aA}	10,80 ± 0,28 ^{bC}	10,90 ± 0,39 ^{bAB}	7,57 ± 0,30 ^{dB}	9,83 ± 0,06 ^{cA}
	12	6,08 ± 0,08 ^{eA}	23,82 ± 0,26 ^{aA}	9,33 ± 0,16 ^{cD}	10,90 ± 0,50 ^{bA}	7,96 ± 0,14 ^{dB}	9,83 ± 0,20 ^{cA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). nd: não detectado.

Quanto aos ácidos dienólicos conjugados, foi possível averiguar que em todos os óleos houve um aumento com o decorrer da estocagem à temperatura ambiente, porém o óleo de melão, comparado aos óleos de soja e mamão, mostrou maior quantidade de ácidos dienólicos conjugados. Por isso, os óleos compostos SMe (0,53-0,57%) e SMaMe (0,48-0,58%) apresentaram maior degradação do que o óleo de soja (0,41-0,47%).

Como mostra a Tabela 2, os óleos de mamão e melão apresentaram no início da estocagem elevada estabilidade oxidativa, 17,33 e 13,70 h, respectivamente, enquanto que o óleo de soja mostrou apenas 6,65 h. Como o óleo de soja é refinado, a tendência é apresentar menor estabilidade oxidativa, devido a ausência e/ou baixos valores de compostos, como o γ - e δ -tocoferol. Com o decorrer da estocagem, os óleos compostos SMe e SMaMe mantiveram-se bastante estáveis, além de apresentarem valores superiores ao óleo de soja. O óleo de mamão e o óleo composto SMA apresentaram maior estabilidade ao final do processo de estocagem, 23,82 e 10,90 h, possivelmente o aumento da estabilidade com o decorrer do processo, seja devido as características antioxidantes e/ou pró-oxidantes. Pode-se inferir que os óleos de mamão e melão influenciaram na estabilidade oxidativa do óleo de soja, em 79,28, 30,92 e 61,68% nos óleos SMA, SMe e SMaMe, respectivamente.

Foram encontrados 11 diferentes tipos de ácidos graxos. Em relação aos ácidos graxos saturados (Tabela 3), o óleo de mamão apresentou baixa quantidade de ácido mirístico, mesmo assim, influenciou no aparecimento desse ácido graxo nos óleos compostos SMA e SMaMe durante o processo. Os ácidos palmítico e esteárico foram encontrados em todos os óleos. Durante o processo de estocagem, a quantidade de ácido palmítico em todos os óleos aumentou, provavelmente devido a quebra das ligações duplas de outros ácidos graxos por oxidação. Os óleos compostos SMA e SMaMe apresentaram 1,36 e 1,84% de formação de ácido palmítico, respectivamente. Provavelmente, essa menor formação de ácido palmítico seja devido ao óleo de mamão, visto que mostrou menor aumento quando comparado ao óleo de soja.

Quanto aos insaturados (Tabela 4), a maior porcentagem encontrada foi de ácido linoleico, com exceção do óleo de mamão, que apresentou elevada quantidade de ácido oleico (70,90-70,84%) durante o processo de estocagem.

Tabela 3. Perfil de ácidos graxos saturados dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Ácidos graxos (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Mirístico (C14:0)	0	nd	0,25 ± 0,004 ^B	nd	nd	nd	nd
	6	nd	0,26 ± 0,004 ^A	nd	nd	nd	0,12 ± 0,004
	12	nd	0,28 ± 0,004 ^A	nd	0,11 ± 0,004	nd	0,12 ± 0,01
Palmítico (C16:0)	0	11,39 ± 0,05 ^{cC}	16,82 ± 0,03 ^{aC}	10,81 ± 0,01 ^{dB}	12,53 ± 0,04 ^{bB}	11,35 ± 0,01 ^{cC}	12,49 ± 0,02 ^{bB}
	6	11,56 ± 0,05 ^{dB}	17,02 ± 0,02 ^{aB}	10,94 ± 0,05 ^{eA}	12,70 ± 0,08 ^{bA}	11,53 ± 0,06 ^{dB}	12,54 ± 0,06 ^{cB}
	12	11,73 ± 0,02 ^{cA}	17,16 ± 0,02 ^{aA}	11,02 ± 0,02 ^{dA}	12,70 ± 0,02 ^{bA}	11,66 ± 0,03 ^{cA}	12,72 ± 0,01 ^{bA}
Esteárico (C18:0)	0	4,29 ± 0,01 ^{fA}	4,72 ± 0,004 ^{bA}	4,87 ± 0,004 ^{aA}	4,40 ± 0,004 ^{dA}	4,34 ± 0,01 ^{eB}	4,45 ± 0,01 ^{cA}
	10	4,30 ± 0,01 ^{eA}	4,68 ± 0,01 ^{bA}	4,89 ± 0,01 ^{aA}	4,44 ± 0,004 ^{dA}	4,40 ± 0,004 ^{dA}	4,49 ± 0,01 ^{cA}
	20	4,28 ± 0,004 ^{dA}	4,50 ± 0,02 ^{Bb}	4,82 ± 0,004 ^{aB}	4,35 ± 0,004 ^{cA}	4,42 ± 0,01 ^{cA}	4,52 ± 0,03 ^{bA}
Araquídico (C20:0)	0	0,38 ± 0,004 ^{aB}	0,37 ± 0,004 ^{aA}	0,25 ± 0,004 ^{bA}	0,38 ± 0,004 ^{aB}	0,34 ± 0,004 ^{bB}	0,32 ± 0,02 ^{bB}
	6	0,22 ± 0,01 ^{bC}	0,36 ± 0,01 ^{aA}	0,23 ± 0,01 ^{bB}	0,42 ± 0,004 ^{aB}	0,14 ± 0,01 ^{cC}	0,12 ± 0,01 ^{cC}
	12	0,68 ± 0,01 ^{aA}	0,34 ± 0,004 ^{cB}	0,22 ± 0,004 ^{dB}	0,68 ± 0,01 ^{aA}	0,62 ± 0,01 ^{bA}	0,57 ± 0,01 ^{bA}
Behênico (C22:0)	0	0,42 ± 0,01 ^{aA}	0,24 ± 0,004 ^{eA}	nd	0,38 ± 0,004 ^{bA}	0,32 ± 0,01 ^{cA}	0,29 ± 0,004 ^{dB}
	6	0,40 ± 0,01 ^{aB}	0,24 ± 0,004 ^{eA}	nd	0,38 ± 0,004 ^{bA}	0,33 ± 0,004 ^{cA}	0,31 ± 0,01 ^{dA}
	12	0,39 ± 0,004 ^{aB}	0,23 ± 0,004 ^{dA}	nd	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,33 ± 0,004 ^{bA}	0,30 ± 0,004 ^{cAB}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

Tabela 4. Perfil de ácidos graxos insaturados dos óleos estocados à temperatura ambiente

Ácidos graxos (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMAme
Palmitoleico (C16:1)	0	nd	0,40 ± 0,004 ^B	nd	nd	nd	nd
	6	nd	0,41 ± 0,004 ^B	nd	nd	nd	0,16 ± 0,004
	12	nd	0,44 ± 0,01 ^A	0,13 ± 0,004	0,15 ± 0,004	0,10 ± 0,004	0,16 ± 0,01
Oleico (C18:1n9c)	0	22,32 ± 0,01 ^{dA}	70,90 ± 0,06 ^{aA}	21,90 ± 0,01 ^{fA}	31,45 ± 0,01 ^{cB}	22,14 ± 0,03 ^{eB}	32,04 ± 0,02 ^{bA}
	6	21,94 ± 0,02 ^{eB}	70,86 ± 0,02 ^{aA}	21,79 ± 0,01 ^{fB}	31,42 ± 0,01 ^{bB}	22,07 ± 0,06 ^{dB}	31,62 ± 0,02 ^{bB}
	12	22,26 ± 0,02 ^{cA}	70,84 ± 0,02 ^{aA}	21,74 ± 0,004 ^{eB}	31,60 ± 0,02 ^{bA}	22,15 ± 0,04 ^{dA}	31,65 ± 0,03 ^{bB}
Linoleico (C18:2n6c)	0	53,94 ± 0,03 ^{cB}	5,58 ± 0,01 ^{fA}	61,80 ± 0,02 ^{aA}	45,28 ± 0,05 ^{eA}	56,01 ± 0,02 ^{bB}	46,17 ± 0,03 ^{dC}
	6	54,65 ± 0,02 ^{cA}	5,64 ± 0,04 ^{fA}	61,80 ± 0,05 ^{aA}	45,27 ± 0,06 ^{eA}	56,32 ± 0,02 ^{bA}	46,73 ± 0,05 ^{dA}
	12	54,60 ± 0,02 ^{cA}	5,51 ± 0,01 ^{fB}	61,63 ± 0,01 ^{aB}	45,12 ± 0,01 ^{eB}	55,95 ± 0,03 ^{bB}	46,38 ± 0,06 ^{dB}
α-linolênico (C18:3n3)	0	5,97 ± 0,02 ^{aA}	0,34 ± 0,004 ^{dA}	0,38 ± 0,004 ^{dA}	4,67 ± 0,02 ^{bA}	4,71 ± 0,01 ^{bA}	3,63 ± 0,04 ^{cA}
	6	5,95 ± 0,01 ^{aA}	0,34 ± 0,004 ^{dA}	0,35 ± 0,004 ^{dA}	4,62 ± 0,01 ^{bB}	4,66 ± 0,01 ^{bA}	3,47 ± 0,02 ^{cB}
	12	5,77 ± 0,01 ^{aB}	0,34 ± 0,01 ^{eA}	0,11 ± 0,004 ^{fB}	4,57 ± 0,02 ^{bB}	4,45 ± 0,03 ^{cB}	3,34 ± 0,004 ^{dC}
γ-linoleico (C18:3n6)	0	0,57 ± 0,004	nd	nd	0,46 ± 0,004	0,46 ± 0,004	0,34 ± 0,004
	6	0,55 ± 0,004	nd	nd	0,39 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,15 ± 0,01
	12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Eicosenoico (C20:1)	0	0,71 ± 0,01 ^{aA}	0,38 ± 0,004 ^{cB}	nd	0,45 ± 0,03 ^{bA}	0,33 ± 0,01 ^{dA}	0,26 ± 0,01 ^{eA}
	6	0,43 ± 0,01 ^{bB}	0,76 ± 0,03 ^{aA}	nd	0,34 ± 0,004 ^{cB}	0,33 ± 0,004 ^{cdA}	0,28 ± 0,004 ^{dA}
	12	0,29 ± 0,004 ^{bC}	0,36 ± 0,01 ^{aB}	0,33 ± 0,004	0,37 ± 0,004 ^{aB}	0,34 ± 0,01 ^{aA}	0,25 ± 0,01 ^{bA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

Pode-se verificar que o óleo de mamão é o responsável pelo aumento de ácido oleico nos óleos compostos, quando comparado ao óleo de soja, visto que os óleos compostos SMA e SMaMe apresentaram 41-43% e 41-44% de aumento de ácido oleico, respectivamente, enquanto o óleo composto SMe apresentou valores baixos durante o processo.

Em relação aos ácidos graxos saturados, o óleo de mamão apresentou maiores quantidades durante todo o processo (Tabela 5). Todos os óleos sofreram aumento de ácidos graxos saturados com o decorrer da estocagem. Ao comparar o tempo de estocagem, o óleo de mamão apresentou apenas 0,54% de aumento em 12 meses. Entre os óleos compostos, o óleo compostos SMA mostrou o menor aumento, 2,71%. Logo, é possível verificar que o óleo de mamão minimizou a formação de ácidos graxos saturados no óleo de soja

O óleo de mamão, também destacou-se com maiores quantidades de ácidos graxos monoinsaturados durante a estocagem, variando de 71,68-72,03%. O óleo compostos SMaMe foi o único que não apresentou oscilação durante a estocagem, visto que os outros diminuíram em 6 meses e depois aumentaram ao final do processo. Provavelmente, devido a quebra de ligações duplas de ácidos graxos poli-insaturados, que podem formar os ácidos monoinsaturados ou saturados.

O óleo de melão foi o que apresentou maior quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, 62,17-61,74%, enquanto o óleo de mamão mostrou os menores valores, 5,92-5,64%. Em todos os óleos, os ácidos graxos poli-insaturados diminuíram com o decorrer da estocagem, porém essa diminuição foi de 1-2% apenas, possivelmente por ser um tratamento em que a degradação ocorre lentamente.

Com base nos ácidos graxos, foi traçado o perfil de triacilgliceróis, como consta na Tabela 6. Nota-se a presença de 9 diferentes tipos de triacilgliceróis. O LLnL, aparece exclusivamente no óleo de soja, provavelmente devido apresentar maior quantidade de α -linolênico em relação aos outros. O POO, SOO e OOO surgiram apenas no óleo de mamão, devido ser um óleo considerado alto oleico. Foi detectada maior presença do triacilglicerol OLL nos óleos, com exceção do óleo de mamão, que apresentou elevada quantidade de OOO (43,2-42,9%), devido ser um óleo bastante monoinsaturado e com baixa quantidade de ácido linoleico.

Tabela 5. Composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Ácidos graxos (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Saturados	0	16,48 ± 0,04 ^{dB}	22,39 ± 0,05 ^{aB}	15,93 ± 0,01 ^{eB}	17,70 ± 0,03 ^{bC}	16,35 ± 0,01 ^{dB}	17,56 ± 0,02 ^{cB}
	6	16,48 ± 0,04 ^{dB}	22,33 ± 0,03 ^{aB}	16,06 ± 0,05 ^{eA}	17,95 ± 0,07 ^{bB}	16,41 ± 0,06 ^{dB}	17,59 ± 0,06 ^{cB}
	12	17,08 ± 0,02 ^{cA}	22,51 ± 0,03 ^{aA}	16,06 ± 0,02 ^{dA}	18,18 ± 0,02 ^{bA}	17,02 ± 0,03 ^{cA}	18,22 ± 0,03 ^{bA}
Monoinsaturados	0	23,04 ± 0,02 ^{dA}	71,68 ± 0,05 ^{aB}	21,90 ± 0,01 ^{fB}	31,90 ± 0,05 ^{cB}	22,47 ± 0,03 ^{eB}	32,31 ± 0,01 ^{bA}
	6	22,37 ± 0,02 ^{dC}	72,03 ± 0,03 ^{aA}	21,79 ± 0,01 ^{eC}	31,76 ± 0,01 ^{cC}	22,39 ± 0,05 ^{dC}	32,07 ± 0,02 ^{bB}
	12	22,55 ± 0,02 ^{cB}	71,64 ± 0,02 ^{aB}	22,20 ± 0,004 ^{dA}	32,12 ± 0,02 ^{bA}	22,59 ± 0,04 ^{cA}	32,06 ± 0,03 ^{bB}
Poli-insaturados	0	60,49 ± 0,02 ^{cB}	5,92 ± 0,02 ^{fA}	62,17 ± 0,02 ^{aA}	50,41 ± 0,03 ^{dA}	61,18 ± 0,02 ^{bA}	50,14 ± 0,02 ^{eB}
	6	61,15 ± 0,03 ^{bA}	5,64 ± 0,04 ^{dB}	62,15 ± 0,05 ^{aA}	50,29 ± 0,08 ^{cB}	61,20 ± 0,03 ^{bA}	50,35 ± 0,06 ^{cA}
	12	60,37 ± 0,03 ^{bC}	5,85 ± 0,01 ^{dA}	61,74 ± 0,02 ^{aB}	49,69 ± 0,02 ^{cC}	60,40 ± 0,04 ^{bB}	49,72 ± 0,06 ^{cC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Tabela 6. Perfil de triacilgliceróis dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Triacilglicerol (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
POO (52:2)	0	-	30,7	-	-	-	-
	6	-	30,9	-	-	-	-
	12	-	31,3	-	-	-	-
PLO (52:3)	0	12,2	-	10,4	17,7	12,8	17,4
	6	12,2	-	10,5	17,9	12,9	17,3
	12	12,5	-	10,5	17,9	13,2	17,6
PLL (52:4)	0	14,8	-	14,7	12,7	16,2	12,6
	6	15,2	-	14,8	12,9	16,4	12,8
	12	15,3	-	14,9	12,8	16,6	12,8
SOO (54:2)	0	-	8,6	-	-	-	-
	6	-	8,5	-	-	-	-
	12	-	8,2	-	-	-	-
OOO (54:3)	0	-	43,2	-	-	-	-
	6	-	42,9	-	-	-	-
	12	-	42,9	-	-	-	-
OLO (54:4)	0	11,9	10,2	10,5	22,2	12,5	22,3
	6	11,5	10,2	10,5	22,1	12,4	21,8
	12	11,9	10,0	10,4	22,3	12,5	21,9
OLL (54:5)	0	28,9	-	29,7	32,0	31,7	32,2
	6	28,7	-	29,6	31,8	31,5	32,3
	12	29,1	-	29,5	31,8	31,4	32,1
LLL (54:6)	0	23,4	-	27,9	15,4	26,8	15,5
	6	23,9	-	27,9	15,3	26,8	15,9
	12	23,7	-	27,9	15,1	26,4	15,6
LLnL (54:7)	0	8,6	-	-	-	-	-
	6	8,5	-	-	-	-	-
	12	7,6	-	-	-	-	-

P palmítico, O oleico, L linoleico, S esteárico, Ln α -linolênico

Com o decorrer da estocagem, em todos os óleos, grande parte dos triacilgliceróis permaneceu constante, havendo pouca redução e/ou aumento da quantidade ao final do processo.

Os resultados dos carotenoides totais, retenção de carotenoides e compostos fenólicos totais estão apresentados na Tabela 7. Verificou-se que no início da estocagem o óleo composto SMaMe apresentou maior quantidade de carotenoides (52,11 µg/g), o que pode ser atribuído, principalmente ao óleo de melão, visto que o óleo composto SMe apresentou maior quantidade de carotenoides, 19,83 µg/g, do que o óleo de soja (14,43 µg/g) e o óleo composto SMA (13,92 µg/g).

Durante o período de estocagem, os carotenoides totais de todos os óleos diminuíram, porém, o óleo composto SMaMe mostrou maior quantidade em 12 meses em relação aos demais. O óleo de soja foi o único que não apresentou carotenoides totais ao final da estocagem. Isso demonstrou que os óleos de mamão e melão auxiliaram na retenção final de 63,86; 42,26 e 82,49% de carotenoides totais nos óleos compostos SMA, SMe e SMaMe, respectivamente.

No início da estocagem observou-se que o óleo de melão mostrou maior quantidade de compostos fenólicos totais, 145,3 mg/kg, seguido pelos óleos de mamão (119,73 mg/kg) e SMe (102,84 mg/kg). Ao longo da estocagem, esperava-se que os compostos fenólicos diminuíssem, porém os mesmos aumentaram, provavelmente devido à reação do reagente de Folin-Ciocalteu com grupos fenóis provindos da degradação de outros compostos, como os tocoferóis, fitosteróis e carotenoides. Sabe-se que a presença destes compostos, facilmente oxidáveis, resultam na formação de complexos azuis, podendo levar a uma superestimação dos compostos fenólicos totais (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005).

O perfil de fitosteróis é mostrado na Tabela 8. Verifica-se a presença de quatro diferentes fitosteróis: campesterol, estigmasterol, estigmastanol e β-sitosterol. Dentre os óleos analisados no início da estocagem, o de soja apresentou maiores quantidades de campesterol (16,73 mg/100 g) e estigmasterol (22,82 mg/100 g), enquanto que no óleo de melão se destacaram o estigmastanol (60,44 mg/100 g) e o β-sitosterol (797,10 mg/100 g). É possível observar que o óleo de melão e os óleos compostos SMe e SMaMe foram os únicos a apresentarem o estigmastanol. Este é um fitosterol saturado, que embora esteja menos sujeito à degradação oxidativa, possui carbonos terciários, que o torna propenso à degradação e formação de uma variedade de derivados oxidados com potencial efeito maléfico à saúde (RUDZINSKA; PRZYBYLSKI; WASOWICZ, 2014).

Tabela 7. Carotenoides, retenção de carotenoides e compostos fenólicos totais nos óleos estocados à temperatura ambiente.

Determinações	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Carotenoides totais (µg/g)	0	14,43 ± 1,05	33,51 ± 0,57 ^{bA}	31,33 ± 2,09 ^{cA}	13,92 ± 0,37 ^{eA}	19,83 ± 0,56 ^{dA}	52,11 ± 0,28 ^{aA}
	6	6,83 ± 0,28	22,10 ± 0,16 ^{bB}	11,79 ± 1,09 ^{cB}	8,78 ± 0,18 ^{dB}	12,74 ± 0,62 ^{cB}	46,22 ± 1,05 ^{aB}
	12	nd	21,95 ± 0,63 ^{bB}	11,34 ± 0,27 ^{cB}	8,75 ± 0,37 ^{dB}	8,38 ± 0,54 ^{dC}	42,99 ± 0,22 ^{aC}
Retenção (%)	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	6	47,33	65,95	37,63	63,07	64,24	88,69
	12	0,00	65,50	36,19	63,86	42,26	82,49
Fenólicos totais (mg /kg)	0	81,73 ± 1,76 ^{deC}	119,73 ± 3,33 ^{bC}	145,29 ± 1,39 ^{aC}	73,73 ± 5,33 ^{eB}	102,84 ± 2,69 ^{cB}	90,40 ± 2,00 ^{dC}
	6	143,96 ± 3,67 ^{cA}	163,29 ± 2,04 ^{bB}	202,18 ± 1,02 ^{aB}	123,07 ± 1,33 ^{dA}	140,40 ± 4,37 ^{cA}	130,18 ± 3,01 ^{dB}
	12	102,84 ± 1,68 ^{eB}	186,18 ± 6,68 ^{bA}	403,96 ± 1,02 ^{aA}	125,51 ± 5,05 ^{dA}	141,73 ± 6,43 ^{cA}	150,40 ± 7,21 ^{cA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd não detectado.

Tabela 8. Perfil de fitosteróis dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Fitosteróis (mg/100 g)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
Campesterol	0	16,73 ± 0,12 ^{aA}	15,28 ± 0,10 ^{bA}	nd	13,73 ± 0,10 ^{cA}	13,34 ± 0,18 ^{dA}	13,56 ± 0,14 ^{cdA}
	6	13,39 ± 0,37 ^{aB}	12,30 ± 0,08 ^{bB}	nd	11,53 ± 0,13 ^{cB}	11,12 ± 0,14 ^{dB}	9,49 ± 0,03 ^{eB}
	12	10,73 ± 0,09 ^{bC}	12,12 ± 0,08 ^{aB}	nd	10,78 ± 0,09 ^{bC}	8,42 ± 0,17 ^{dC}	9,26 ± 0,05 ^{cB}
Estigmasterol	0	22,82 ± 0,07 ^{aA}	9,38 ± 0,13 ^{dA}	nd	15,15 ± 0,12 ^{bA}	12,86 ± 0,16 ^{cA}	13,00 ± 0,03 ^{cA}
	6	20,34 ± 0,31 ^{aB}	6,50 ± 0,24 ^{dB}	nd	12,63 ± 0,17 ^{bB}	12,41 ± 0,22 ^{bB}	10,15 ± 0,20 ^{cB}
	12	19,11 ± 0,05 ^{aC}	5,89 ± 0,07 ^{eC}	nd	11,46 ± 0,41 ^{bC}	10,61 ± 0,16 ^{cC}	9,71 ± 0,03 ^{dC}
Estigmastanol	0	nd	nd	60,44 ± 0,06 ^{aA}	nd	14,40 ± 0,07 ^{cA}	15,80 ± 0,06 ^{bA}
	6	nd	nd	60,49 ± 0,32 ^{aA}	nd	14,09 ± 0,06 ^{bB}	13,22 ± 0,15 ^{cB}
	12	nd	nd	60,65 ± 0,11 ^{aA}	nd	14,06 ± 0,04 ^{bB}	12,99 ± 0,02 ^{cB}
β-sitosterol	0	334,72 ± 0,09 ^{eA}	634,36 ± 0,12 ^{bA}	797,10 ± 0,08 ^{aA}	310,50 ± 0,05 ^{fA}	350,75 ± 0,03 ^{dA}	423,84 ± 0,09 ^{cA}
	6	312,55 ± 0,22 ^{eB}	605,23 ± 0,19 ^{bB}	776,46 ± 0,45 ^{aB}	285,20 ± 0,14 ^{fB}	319,34 ± 0,07 ^{dB}	394,54 ± 0,27 ^{cB}
	12	308,13 ± 0,06 ^{eC}	603,39 ± 0,18 ^{bC}	758,31 ± 0,26 ^{aC}	280,37 ± 0,43 ^{fC}	318,16 ± 0,07 ^{dC}	389,60 ± 0,17 ^{cC}
Total	0	374,27 ± 0,07 ^{eA}	659,02 ± 0,13 ^{bA}	857,53 ± 0,11 ^{aA}	339,38 ± 0,12 ^{fA}	391,36 ± 0,13 ^{dA}	466,19 ± 0,27 ^{cA}
	6	346,28 ± 0,21 ^{eB}	624,09 ± 0,38 ^{bB}	836,95 ± 0,56 ^{aB}	309,37 ± 0,22 ^{fB}	356,96 ± 0,22 ^{dB}	427,40 ± 0,33 ^{cB}
	12	337,97 ± 0,08 ^{eC}	621,40 ± 0,16 ^{bC}	818,96 ± 0,17 ^{aC}	302,61 ± 0,36 ^{fC}	351,25 ± 0,38 ^{dC}	421,56 ± 0,19 ^{cC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado.

Durante a estocagem todos os fitosteróis sofreram uma redução, independente do tipo de óleo. Porém, analisando entre os tipos de fitosteróis, verificou-se que o estigmastanol, foi o que sofreu menor redução, principalmente no óleo de melão, no qual se manteve constante durante o processo. Segundo Ferrari et al. (1996), a susceptibilidade dos fitosteróis à oxidação por espécies reativas de oxigênio, luz, íons metálicos e elevadas temperaturas depende do grau de insaturação dos mesmos.

Quanto aos fitosteróis totais, houve uma redução de 5 a 10% ao longo do processo de termoxidação. No entanto, no final do processo, o óleo de melão se sobressaiu com 818,96 mg/100 g de fitosteróis totais, correspondendo a 95% de retenção.

Quanto ao perfil de tocoferóis (Tabela 9), com exceção do óleo de mamão, todos os óleos apresentaram predominantemente γ -tocoferol, com quantidades superiores a 250 mg/kg em todo o processo. O isômero δ -tocoferol não foi detectado no óleo de melão; e no óleo de mamão somente foi detectado no início da estocagem. Durante o processo de estocagem, todos os óleos mostraram oscilações nos teores de tocoferóis, porém, os óleos compostos apresentaram maiores quantidades, em 6 meses de estocagem, independentemente do tipo de isômero. Uma possível explicação para esta oscilação é que inicialmente os tocoferóis podem ter participado de reações laterais, iniciando uma reação oxidativa em cadeia. Porém, ao longo dos 6 meses, podem ter sido regenerados, devido a presença de substâncias, como vitamina C, ascorbato, ácido úrico e/ou glutatona (FREEDBERG et al., 2003).

Ao final do processo de estocagem, observaram-se maiores retenções de tocoferóis totais nos óleos compostos S_{Ma} (97%) e S_{MaMe} (98%), provavelmente pelo efeito sinérgico entre os tocoferóis dos óleos de soja e mamão. Quanto a proteção de óleos contra a oxidação, estudos sugerem que na presença de luz, os óleos são mais protegidos devido aos tocoferóis e carotenoides. Porém, no escuro, a principal reação é a auto-oxidação e as substâncias fenólicas parecem estar envolvidas mais do que os outros antioxidantes existentes (CAPONIO et al., 2005).

Tabela 9. Perfil de tocoferóis dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Tocoferóis (mg/kg)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
α-tocoferol	0	57,60 ± 0,10 ^{aA}	52,13 ± 0,70 ^{cA}	39,77 ± 0,21 ^{eA}	53,60 ± 0,61 ^{bB}	51,07 ± 0,51 ^{cB}	43,33 ± 0,32 ^{dB}
	6	48,30 ± 0,30 ^{dB}	25,53 ± 0,23 ^{fC}	30,25 ± 0,25 ^{bC}	62,17 ± 0,47 ^{aA}	52,10 ± 0,36 ^{cA}	53,67 ± 0,45 ^{bA}
	12	45,63 ± 0,06 ^{bC}	31,60 ± 0,35 ^{eB}	32,30 ± 0,69 ^{eB}	51,33 ± 0,74 ^{aC}	41,43 ± 0,46 ^{cC}	36,26 ± 0,58 ^{dC}
γ-tocoferol	0	383,47 ± 0,35 ^{bA}	29,83 ± 0,40	467,70 ± 0,40 ^{aA}	304,70 ± 0,44 ^{dB}	363,10 ± 0,82 ^{cB}	278,67 ± 0,31 ^{eB}
	6	320,30 ± 0,53 ^{eC}	nd	355,80 ± 0,40 ^{bC}	343,20 ± 0,17 ^{dA}	367,47 ± 0,12 ^{aA}	344,63 ± 0,29 ^{cA}
	12	363,37 ± 0,06 ^{bB}	nd	371,37 ± 0,29 ^{aB}	293,33 ± 0,40 ^{dC}	318,03 ± 0,12 ^{cC}	277,23 ± 0,45 ^{eC}
δ-tocoferol	0	109,90 ± 0,30 ^{aA}	10,60 ± 0,60	nd	90,87 ± 0,35 ^{bB}	83,70 ± 0,17 ^{cB}	61,33 ± 0,65 ^{dC}
	6	100,90 ± 0,87 ^{aB}	nd	nd	101,73 ± 0,21 ^{aA}	88,53 ± 0,06 ^{bA}	75,20 ± 0,70 ^{cA}
	12	109,27 ± 0,75 ^{aA}	nd	nd	91,77 ± 0,49 ^{bB}	78,20 ± 0,35 ^{cC}	62,60 ± 0,66 ^{dB}
Total	0	550,97 ± 0,47 ^{aA}	92,57 ± 1,66 ^{fA}	507,47 ± 0,49 ^{bA}	449,17 ± 0,74 ^{dB}	497,87 ± 0,83 ^{cB}	383,33 ± 1,27 ^{eB}
	6	469,50 ± 1,01 ^{cC}	25,53 ± 0,23 ^{eC}	386,05 ± 0,65 ^{dC}	507,10 ± 0,44 ^{aA}	508,10 ± 0,26 ^{aA}	473,50 ± 1,18 ^{bA}
	12	518,27 ± 0,75 ^{aB}	31,60 ± 0,35 ^{eB}	403,67 ± 0,87 ^{cB}	436,43 ± 1,00 ^{bC}	437,67 ± 0,23 ^{bC}	376,07 ± 0,81 ^{dC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado.

4.2. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante dos óleos vegetais comestíveis é determinada por sua composição físico-química e pode estar associada a atributos de qualidade dos óleos, especialmente a sua bioatividade e possivelmente a sua estabilidade oxidativa. Diversas técnicas têm sido utilizadas para se determinar a atividade antioxidante *in vitro*, devido a grande variedade de antioxidantes naturais e/ou sintéticos, que podem agir por meio de transferência de átomos de hidrogênio e/ou de um elétron. Além disso, os compostos antioxidantes presentes nos óleos vegetais podem produzir sinergismo ou inibição entre si (CASTELO-BRANCO, 2011).

As análises de variância para as atividades antioxidantes dos óleos estocados estão apresentadas no Apêndice 8. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para todas as variáveis estudadas. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

No teste de redução do radical DPPH^{*}, que é baseado na capacidade do DPPH^{*} de reagir com os doadores de hidrogênio, no início da estocagem sobressaiu o óleo de soja (94,60%), seguido pelo óleo composto SMe (85,47%). Durante o processo de estocagem foram detectadas oscilações, porém os óleos de melão e o óleo composto SMe foram os únicos a apresentarem um aumento em 12 meses de estocagem, quando comparado ao início do processo. Este fato, possivelmente ocorreu pela existência de compostos, como os carotenoides, que podem ter agido como pró-oxidantes no início, porém, após à degradação e conseqüentemente, menor concentração dos carotenoides, a atividade antioxidante aumentou. Segundo Palozza (1998), existem evidências da atividade pró-oxidante do β -caroteno e de outros carotenoides, tanto *in vitro* como *in vivo*, sendo que o potencial pró-oxidante depende de vários fatores, como a concentração e a interação com outros antioxidantes (especialmente vitaminas C e E). Além disso, podem existir compostos interferentes, que superestimam o valor da porcentagem de remoção do DPPH^{*}, visto que o DPPH^{*} apresenta absorvância máxima na mesma região espectral de outros compostos (HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Tabela 10. Atividade antioxidante dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Medidas	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
DPPH [·] (%)	0	94,60 ± 1,19 ^{aA}	67,25 ± 0,37 ^{dAB}	61,33 ± 0,19 ^{eB}	79,04 ± 0,63 ^{cA}	85,47 ± 0,41 ^{bB}	79,18 ± 0,41 ^{cA}
	6	93,90 ± 0,98 ^{aA}	68,83 ± 0,30 ^{dA}	46,64 ± 0,36 ^{eC}	73,15 ± 0,05 ^{cC}	85,52 ± 0,36 ^{bB}	72,07 ± 0,26 ^{cC}
	12	94,24 ± 1,16 ^{aA}	66,58 ± 2,05 ^{eB}	80,17 ± 0,65 ^{cA}	77,10 ± 0,57 ^{dB}	87,85 ± 1,19 ^{bA}	76,12 ± 1,17 ^{dB}
ABTS ^{·+} (μM trolox/100 g)	0	13,20 ± 0,33 ^{dC}	31,31 ± 0,51 ^{aA}	8,42 ± 0,51 ^{eB}	9,87 ± 0,58 ^{eC}	28,53 ± 1,33 ^{bA}	19,64 ± 1,68 ^{cA}
	6	16,27 ± 0,33 ^{aA}	9,27 ± 0,33 ^{dB}	10,60 ± 0,33 ^{dA}	14,60 ± 0,33 ^{bB}	12,71 ± 0,38 ^{cC}	12,27 ± 0,67 ^{cB}
	12	14,71 ± 0,38 ^{bB}	10,27 ± 0,33 ^{cB}	11,38 ± 0,51 ^{cA}	18,49 ± 0,19 ^{aA}	14,27 ± 1,00 ^{bB}	11,71 ± 0,19 ^{cB}
FRAP (μM trolox/100 g)	0	76,12 ± 3,47 ^{eA}	118,21 ± 3,89 ^{dC}	185,99 ± 4,92 ^{aA}	110,12 ± 0,32 ^{dB}	137,15 ± 3,28 ^{cA}	148,84 ± 1,61 ^{bA}
	6	68,04 ± 3,28 ^{eB}	127,51 ± 1,72 ^{aB}	118,90 ± 3,63 ^{abB}	83,18 ± 6,54 ^{dC}	93,13 ± 0,42 ^{cB}	113,01 ± 2,04 ^{bC}
	12	79,15 ± 0,86 ^{eA}	142,57 ± 2,00 ^{aA}	110,54 ± 8,83 ^{cC}	126,60 ± 2,13 ^{bA}	99,21 ± 0,75 ^{dB}	125,71 ± 0,75 ^{bB}
β-caroteno/ ác. linoleico (%)	0	70,54 ± 1,01 ^{aB}	41,80 ± 0,22 ^{cA}	61,50 ± 0,90 ^{bA}	43,56 ± 1,39 ^{cC}	46,70 ± 4,06 ^{cB}	46,33 ± 3,42 ^{cB}
	6	43,16 ± 2,73 ^{cC}	4,82 ± 0,15 ^{dC}	51,49 ± 2,65 ^{bB}	57,37 ± 3,19 ^{aB}	44,74 ± 2,73 ^{cB}	47,72 ± 1,30 ^{bcB}
	12	84,83 ± 1,29 ^{aA}	34,16 ± 1,25 ^{eB}	54,89 ± 1,37 ^{dB}	72,80 ± 1,60 ^{cA}	79,77 ± 1,93 ^{abA}	74,88 ± 3,35 ^{bcA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05). Médias seguidas de mesmas letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Dentre os métodos químicos utilizados, o ABTS^{•+} é um dos mais rápidos, além de permitir a análise da atividade antioxidante de compostos tanto de natureza lipofílica, quanto hidrofílica, como os flavonóides (KUSKOSKI et al., 2005). O óleo de mamão apresentou 31,31 μM trolox/100 g no início da estocagem. Ao final do processo houve um decaimento na atividade antioxidante, apenas do óleo composto SMeMe, atingindo 11,71 μM trolox/100 g, cuja redução foi de 40%. Porém, os demais óleos apresentaram oscilações durante a estocagem. Essas oscilações podem ter ocorrido porque o radical ABTS^{•+} reage com os compostos fenólicos em duas etapas. Em primeiro lugar, uma molécula do radical retira um elétron ou átomo de hidrogênio a partir do composto fenólico, formando um radical semiquinona e regenerando-se em ABTS. Em segundo lugar, o radical semiquinona reage com outra molécula de radical ABTS^{•+}, formando um produto instável que é facilmente degradado em outros compostos. Assim, é possível comprovar as alterações de concentração do radical ABTS^{•+} que desaparece no sistema de medição devido à sua redução e degradação (OSMAN; WONG; FERNYHOUGH, 2006).

No método FRAP destacou-se o óleo de melão no início da estocagem com 185,99 μM trolox/100 g. O óleo de melão e o óleo composto SMe apresentaram uma redução na atividade antioxidante durante a estocagem, atingindo 110,54 e 99,21 μM trolox/100 g em 12 meses de estocagem, respectivamente. Nos outros óleos estudados, houve oscilações durante a estocagem, provavelmente devido à concentração e/ou interação de compostos pró-oxidantes, como os carotenoides e tocoferóis (> 250 mg/kg) (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

A análise de β -caroteno/ácido linoleico permite a determinação do poder antioxidante de compostos termo-sensíveis. O óleo de soja obteve maior atividade antioxidante no início da estocagem. Com o decorrer da estocagem, os óleos mostraram oscilações na atividade antioxidante, com exceção dos óleos compostos SMe e SMeMe que tiveram um aumento durante o processo, atingindo 72,80 e 74,88%, respectivamente. Essas oscilações ocorreram provavelmente devido à presença de metais (cobre, ferro e zinco), à concentração de carotenoides totais, que podem ter agidos como pró-oxidantes (DAWIDOWICZ; OLSZOWY, 2010), à co-oxidação do β -caroteno que é normalmente efetuada no meio emulsionado, o que origina muitas vezes falta de reprodutibilidade dos valores de absorvância medidos. Acresce ainda a dificuldade de interpretação dos resultados devido à interação do β -caroteno com o oxigênio (VON GADOW et al., 1997).

5. Conclusão

Na estocagem à temperatura ambiente os óleos se degradam, porém de forma lenta quando comparado com outro processo. Os valores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de p-anisidina e valor totox dos óleos aumentaram durante os 12 meses de estocagem, porém essa elevação foi menor nos óleos compostos, principalmente no óleo SMaMe. Em relação aos ácidos graxos, os saturados aumentaram durante a estocagem, porém o óleo composto SMA apresentou apenas 2,71% de aumento, enquanto os insaturados tiveram uma pequena diminuição, 1-2%.

Quanto aos carotenoides totais e fitosteróis houve uma diminuição nas quantidades com o aumento da estocagem, sendo que o óleo composto SMaMe mostrou 82 e 90% de retenção desses compostos, respectivamente. Em relação aos tocoferóis totais, foi observado maiores retenções nos óleos compostos SMA (97%) e SMaMe (98%). Os óleos estocados mostraram significativa atividade antioxidante, embora alguns compostos, como carotenoides e tocoferóis tenham agidos como pró- oxidantes no início da estocagem.

Por meio da caracterização dos óleos, conclui-se que o óleo de sementes de mamão e melão podem ser empregados em formulações de óleos compostos, valorizando esses resíduos agroindustriais. Além disso, por meio da estocagem, verifica-se que os óleos compostos apresentam boa qualidade físico-química e são estáveis para armazenamento ambiente por um ano, além disso auxiliaram no aumento do valor nutricional do óleo de soja, com retenção de carotenoides, fitosteróis e tocoferóis. Porém, ainda é necessário estudos a respeito da presença ou não de elementos tóxicos nesses óleos.

6. Referências bibliográficas

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Chicago, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.

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

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 22 setembro 2005, Seção 5, p. 8.

CAPONIO, F. et al. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. **European Food Research Technology**, v. 221, n. 1, p. 92-98, 2005.

CASAL, S. et al. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 48, n. 10, p. 2972-2979, 2010.

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. O.; LEE J.; MIN, D.B. Chemistry for oxidative stability of edible oils. In: AKOH, C.C.; LAI, O.M. (Eds.) **Healthful lipids**. Champaign: AOCS Press, 2005. p 569-574.

DAWIDOWICZ, A. L.; OLSZOWY, M. Influence of some experimental variables and matrix components in the determination of antioxidant properties by β -carotene bleaching assay: experiments with BHT used as standard antioxidant. **European Food Research and Technology**, v. 231, n. 6, p. 835-840, 2010.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E. et al. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends a raw material. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

FERRARI, R. A. et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 5, p. 587-592, 1996.

FREEDBERG, I. M. et al. **Fitzpatrick's dermatology in general medicine**. 6^o ed., v. 1, Boston: MacGrow Hill, 2003. 3328 p.

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

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids . **Laboratory Practice**, London, v. 22, n. 1, p. 475-476, 1973.

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.

KUSKOSKI, E. M. et al. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante em pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 726-732, 2005.

MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 45, n. 9, p. 594-598, 1968.

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

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

OSMAN, A. M.; WONG, K. K. Y.; FERNYHOUGH, A. ABTS radical driven oxidation of polyphenols: isolation and structural elucidation of covalent adducts. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Padua, v. 346, n. 1, p. 321-329, 2006.

PALOZZA, P. Prooxidant actions of carotenoids in biologic systems. **Nutrition Reviews**, v. 56, p. 257-265, 1998.

PARRY, J. W. 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.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in food: practical applications**. 1 ed. England: Woodhead publishing, 2001. 388 p.

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.

RE et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, Los Angeles, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. 1. ed. Washington: ILSI Press, 2001. 64 p.

RUDZINSKA, M.; PRZYBYLSKI, R.; WASOWICZ, E. Degradation of phytosterols during storage of enriched margarines. **Food Chemistry**, Easton, v. 142, n. 1, p. 294-298, 2014.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

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

VON GADOW, A.; JOUBERT, E.; HANSMANN, C. F. Comparison of the antioxidant activity of aspalathin with that of other plant phenols of rooibos tea (*Aspalathus linearis*), α -tocopherol, BHT and BHA. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, n. 1, p. 632, 1997.

APÊNDICES

Apêndice 1. Análises de variância para ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), índice de p-anisidina (IpA), ácidos dienóicos conjugados (ADC) e estabilidade oxidativa (EO) dos óleos estocados

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios					
		AGL	IP	G.L.	IpA	ADC	EO
Tratamentos	4	22,8666**	73,2484**	5	23,583**	1,1287**	449,5941**
Tempos	4	3,9076**	7,8367**	4	1,3316**	0,016**	1,507**
Tratamentos x tempos	16	1,8947**	4,2404**	20	1,2805**	0,0038**	6,0375**
Resíduo	50	0,0096	0,0069	60	0,0068	0,1994	0,1233
Desvio padrão		0,0980	0,0829		0,0825	0,0068	0,3511
Coef. de variação (%)		7,36	2,79		4,51	1,24	3,10

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 2. Análises de variância para o perfil de ácidos graxos dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	QM						G.L.	QM	
		C16:0	C18:0	C18:1n9	C18:2n6	C20:0	C18:3n3		C20:1	C22:0
Tratamentos	5	43,832**	0,3856**	3235,52**	3686,25**	0,0701**	51,672**	4	0,0881**	0,0380**
Tempos	2	0,3167**	0,0131**	0,1396**	0,3588**	0,3327**	0,1618**	2	0,0555**	0,0008**
Tratamentos x tempos	10	0,0065**	0,0094**	0,0418**	0,1054**	0,0458**	0,0375**	8	0,0616**	0,0004**
Resíduo	36	0,0028	0,0002	0,0013	0,0022	0,0002	0,0005	30	0,0003	0,0001
Desvio padrão		0,0527	0,0156	0,0364	0,0464	0,0125	0,0233		0,0184	0,0076
Coef. de variação (%)		0,42	0,35	0,11	0,10	3,37	0,73		4,67	2,32

**significativo ($p \leq 0,01$). C16:0 palmítico; C18:0 esteárico; C18:1n9 oleico; C18:2n6 linoleico; C20:0 araquídico; C18:3n3 α -linolênico; C20:1 eicosenoico; C22:0 behênico. QM Quadrados médios

Apêndice 3. Análises de variância casualizada para o perfil de ácidos graxos dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
		C14:0	C16:1
Tratamentos	2	0,0007**	0,0017**
Resíduo	6	0,0001	0,0001
Desvio padrão		0,006	0,009
Coef. de variação (%)		2,20	2,13

**significativo ($p \leq 0,01$). C14:0 miriústico; C16:1 palmitoleico.

Apêndice 4. Análises de variância para composição do ácidos graxos dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		Saturados	Monoinsaturados	Poli-insaturados
Tratamentos	5	48,8144**	3314,6557**	4163,4361**
Tempos	2	1,0313**	0,1123**	1,3242**
Tratamentos x tempos	10	0,076**	0,1399**	0,1662
Resíduo	36	0,0028	0,0014	0,0927
Desvio padrão		0,0530	0,0378	0,0508
Coef. de variação (%)		0,29	0,11	0,11

**significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 5. Análises de variância para os carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	QM	
		Carotenoides totais	Fenólicos totais
Tratamentos	4	1927,3890**	26374,5123**
Tempos	2	575,7742**	31144,3411**
Tratamentos x tempos	8	34,4626**	7505,5084**
Resíduo	30	0,5919	15,093
Desvio padrão		0,7694	3,8850
Coef. de variação (%)		3,34	2,66

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 6. Análises de variância para os fitosteróis dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	QM		G.L.	QM	G.L.	QM	
		Campesterol	Estigmasterol				Estigmastanol	β -sitosterol
Tratamentos	4	15,0157**	221,1063**	2	6467,3076**	5	347337,3763**	376206,3780**
Tempos	2	71,6464**	42,2710**	2	2,7670**	2	5297,4783**	7610,2567**
Tratamentos x tempos	8	1,9358**	0,8484**	4	2,3170**	10	37,1646**	48,2070**
Resíduo	30	0,0212	0,0356	18	0,0168	36	0,0413	0,0660
Desvio padrão		0,1457	0,1888		0,1295		0,2031	0,2570
Coef. de variação (%)		1,20	1,47		0,44		0,04	0,05

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 7. Análises de variância para os tocoferóis dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	QM		G.L.	QM		
		α -tocol	Total		γ -tocol	δ -tocol	
Tratamentos	5	635,7626**	264275,2884**	4	13383,4208**	3	2649,6704**
Tempos	2	437,3001**	9761,1076**	2	4636,5627**	2	130,0758**
Tratamentos x tempos	10	154,3347**	5951,397**	8	4560,0338**	6	103,7529**
Resíduo	36	0,2077	0,6868	30	0,1458	24	0,2758
Desvio padrão		0,4558	0,8287		0,3818		0,5252
Coef. de variação (%)		1,01	0,21		0,11		0,59

**significativo ($p \leq 0,01$). QM Quadrados médios

Apêndice 8. Análises de variância para atividades antioxidantes dos óleos estocados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios			
		DPPH [•]	ABTS ^{•+}	FRAP	β -caroteno/ác. linoleico
Tratamentos	5	1221,3858**	72,721**	4864,1181**	1642,9857**
Tempos	2	225,6551**	181,6286**	3731,9265**	2925,6294**
Tratamentos x tempos	10	139,3693**	128,0938**	1218,0416**	444,1322**
Resíduo	36	0,7104	0,4539	12,6214	4,9156
Desvio padrão		0,8429	0,6737	3,5527	2,2171
Coef. de variação (%)		1,09	4,53	3,09	4,15

**significativo ($p \leq 0,01$).

CONCLUSÕES GERAIS

Levando-se em consideração as análises realizadas, algumas conclusões podem ser extraídas quanto a caracterização das sementes e dos óleos formulados.

- 1) Verificou-se grande potencial para o uso das sementes como ingredientes e matéria-prima para a extração de óleos, valorizando os resíduos agroindustriais;
- 2) Na caracterização dos óleos, concluiu-se que o óleo composto SMaMe é o melhor no aspecto nutricional, devido as propriedades físico-químicas e elevadas quantidades de compostos bioativos presentes;
- 3) Na termoxidação, verificou-se que os óleos das sementes de mamão e melão auxiliaram no aumento da estabilidade oxidativa e valor nutricional do óleo de soja, com retenção de fitosteróis e tocoferóis;
- 4) Na estocagem à temperatura ambiente verificou-se que os óleos compostos apresentam boa qualidade físico-química e são estáveis para armazenamento ambiente por um ano, além disso os óleos de sementes de mamão e melão auxiliaram no aumento do valor nutricional do óleo de soja, com retenção de carotenoides, fitosteróis e tocoferóis;

Finalmente, pode-se constatar que os óleos das sementes de mamão e melão auxiliaram na estabilidade oxidativa e valor nutricional do óleo de soja, porém ainda são necessários estudos complementares como testes toxicológicos, sensoriais e *in vivo* para que estes óleos compostos possam vir a ser comercializados.