



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti

**Avaliação da estabilidade oxidativa de compostos bioativos em
óleos especiais extraídos por prensagem a frio**

São José do Rio Preto
2019

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti

**Avaliação da estabilidade oxidativa de compostos bioativos em
óleos especiais extraídos por prensagem a frio**

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, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a. Dra. Neuza Jorge

**São José do Rio Preto
2019**

P348a Pazzoti, Geisa Simplício de Oliveira
Avaliação da estabilidade oxidativa de compostos bioativos em óleos especiais extraídos por prensagem a frio / Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti. -- São José do Rio Preto, 2019
173 f. : il., tabs. + 1 CD-ROM

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientadora: Neuza Jorge

1. Tecnologia de alimentos. 2. Sementes oleaginosas. 3. Óleos vegetais. 4. Compostos bioativos. 5. Antioxidantes. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti

**Avaliação da estabilidade oxidativa de compostos bioativos em
óleos especiais extraídos por prensagem a frio**

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, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge
UNESP – Campus de São José do Rio Preto
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Cíntia Nanci Kobori
UFSJ – São João del Rei/MG

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

Prof. Dr. Marcondes Viana da Silva
UESB – Itapetinga/BA

Prof^a. Dr^a. Irene Rodrigues Freitas
UNORP – São José do Rio Preto/SP

**São José do Rio Preto
18 de outubro de 2019**

Ao Luís Eduardo, Sofia e Ana Luísa, pela paciência e apoio incondicional ao longo dessa minha trajetória. Pelos momentos de ausência e distanciamento para concretização desta tese...

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e saúde para a conclusão de mais essa etapa em minha vida;

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

Aos colegas de laboratório em especial, Carolina Médici Veronezi;

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

Ao Técnico do Laboratório de Óleos e Gorduras, Luiz, pelo apoio, atenção e companheirismo;

Ao comércio atacadista Vanucci & Delgado Ltda, pelo fornecimento das sementes;

À Empresa Scott Tech Equipamentos, localizada na cidade de Vinhedo-SP, pela extração dos óleos por prensagem a frio;

Ao Luís Eduardo, meu querido, pelo incentivo, atenção, carinho e pela compreensão nos meus longos períodos de ausência e afastamento;

Às minhas filhas Ana Luísa e Sofia, pela paciência e compreensão pela indisponibilidade de atendê-las nas suas necessidades;

Aos meus pais Moacyr e Maria de Lourdes, pelo apoio, orações e compreensão pelo pouco tempo disponível;

À toda minha família, por acreditar em mim sempre;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, para a minha melhoria profissional e humana;

A todos vocês, meu eterno carinho e gratidão.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

“Donde, pois, vem a sabedoria, e onde está o lugar da inteligência?

Pois está encoberta aos olhos de todo o vivente, e oculta às aves do céu.

A perdição e a morte dizem:

Ouvimos com os nossos ouvidos a sua fama.

Deus entende o seu caminho, e ele sabe o seu lugar.

Porque ele vê as extremidades da terra; e vê tudo o que há debaixo dos céus.

Quando deu peso ao vento, e tomou a medida das águas;

Quando prescreveu leis para a chuva e caminho para o relâmpago dos trovões;

Então a viu e relatou; estabeleceu-a, e também a esquadrinhou.

E disse ao homem:

Eis que o temor do Senhor é a sabedoria, e apartar-se do mal é a inteligência.”

(Jó 28:20-28)

RESUMO

A procura por óleos especiais com elevada estabilidade oxidativa, ricos em compostos bioativos e, portanto, benéficos à saúde, cresce a cada ano. Objetivou-se com o presente trabalho caracterizar quimicamente as sementes, bem como avaliar as propriedades físico-químicas, os teores de compostos bioativos e a capacidade antioxidante dos óleos extraídos por prensagem a frio de chia (*Salvia hispanica* L.), gergelim (*Sesamum indicum* L.) e linhaça (*Linum usitassimum* L.) quando submetidos a diferentes temperaturas (60, 90 e 120°C/5 h) e estocados à temperatura ambiente (25,5°C) por 0, 6 e 12 meses. As sementes apresentaram altos teores de lipídios (31,3 a 46,7%) e proteínas (16,6 a 25,5%), com destaque para as de gergelim. Os óleos submetidos ao aquecimento e estocados à temperatura ambiente apresentaram comportamentos bastante semelhantes: boa qualidade, devido aos baixos índices de acidez, peróxidos e *p*-anisidina. Por outro lado, o óleo de chia recém extraído, já apresentou na condição inicial, apresentou degradação hidrolítica, enquanto que os de gergelim se destacaram pela maior estabilidade oxidativa. Os ácidos graxos palmítico (17%), oleico (48%) e linoleico (27%) se sobressaíram nos óleos de gergelim e o α -linolênico (58%) no de chia. As concentrações de carotenoides e fenólicos totais decresceram com o aumento da temperatura e do tempo de estocagem, mas a maior retenção de carotenoides foi obtida no óleo de gergelim branco, ao longo dos dois processos. Nos óleos de chia e gergelim submetidos a elevação de temperatura, foram encontrados quatro diferentes fitosteróis, com destaque para o β -sitosterol. Tanto nos óleos submetidos ao aquecimento, quanto nos estocados à temperatura ambiente, o γ -tocoferol se sobressaiu, sobretudo, nos de gergelim. Os resultados da capacidade antioxidante apresentaram oscilações durante nos dois processos avaliados, porém os óleos mostraram expressiva capacidade antioxidante. Pode-se verificar grande potencial para o uso das sementes de chia, gergelim e linhaça, bem como dos seus óleos afim de enriquecer os alimentos industrializados e agregar valor na gastronomia brasileira.

Palavras-chave: chia. gergelim. linhaça. ácidos graxos. controle de qualidade. compostos bioativos.

ABSTRACT

The search for special oils with high oxidative stability, which are rich in bioactive compounds and, thus, beneficial to health, grows every year. Therefore, the present study aimed to chemically characterize the seeds, as well as evaluate the physicochemical properties, the content of bioactive compounds, and the antioxidant capacity of chia (*Salvia hispanica* L.), sesame (*Sesamum indicum* L.), and linseed (*Linum usitatissimum* L.) oils extracted by cold pressing, when subjected to different temperatures (60, 90, and 120°C/5 h) and stored at room temperature (25.5°C) for 0, 6, and 12 months. The seeds presented high lipid (from 31.3 to 46.7%) and protein (from 16.6 to 25.5%) content, especially sesame. The oils subjected to heating and stored at room temperature presented similar behavior: good quality due to low acidity levels and low peroxide and p-anisidine values. On the other hand, chia oil, at its initial state, presented hydrolytic degradation, while sesame oils stood out for their high oxidative stability. Palmitic (17%), oleic (48%), and linoleic (27%) fatty acids stood out in sesame oils, while α -linolenic acid stood out in chia oil (58%). The content of total carotenoids and phenolic compounds decreased as the temperature and storage time increased. However, the highest retention of carotenoids was obtained in white sesame oil, during both processes. In chia and sesame oils subjected to increase of temperature, four different phytosterols were found, especially β -sitosterol. In the oils subjected to heating, as well as in those stored at room temperature, γ -tocopherol stood out, especially in sesame oils. The results regarding antioxidant capacity presented oscillations during both evaluated processes. However, the oils showed significant antioxidant capacity. It is possible to observe great potential for the use of chia, sesame, and linseed, as well as their oils, in order to enrich industrialized foods and add value to Brazilian gastronomy.

Keywords: chia. sesame. linseed. fatty acids. quality control. bioactive compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 1. ÓLEOS ESPECIAIS EXTRAÍDOS A FRIO: UMA BREVE REVISÃO

Figura 1 – Chia: planta (a) e sementes (b).....	27
Figura 2 – Gergelim: planta (a), frutos (b) e sementes (c).....	30
Figura 3 – Linhaça: planta (a) e sementes (b).....	32
Figura 4 – Rota clássica de autoxidação lipídica.....	38
Figura 5 – Estrutura química dos ácidos graxos essenciais α -linolênico (a) e linoleico (b).....	48
Figura 6 – Estrutura química do isopreno.....	51
Figura 7 – Estrutura química de alguns carotenoides.....	52
Figura 8 – Reação entre carotenoides e radicais.....	53
Figura 9 – Estrutura genérica da maior classe de flavonoides e arranjos de seus átomos de carbono em flavonoides.....	54
Figura 10 – Estruturas químicas dos principais fenólicos derivados do ácido benzóico (a) e ácido cinâmico (b).....	55
Figura 11 – Captação de radicais livres por compostos fenólicos.....	56
Figura 12 – Estrutura química do colesterol e fitosteróis.....	57
Figura 13 – Estrutura química do tocoferol (a) e tocotrienol (b).....	60
Figura 14 – Mecanismo de ação dos tocoferóis.....	61
Figura 15 – Estrutura química do DPPH [•] e reação com um antioxidante.....	64
Figura 16 – Redução do ABTS ^{•+} por um antioxidante e sua formação pelo persulfato de potássio.....	65
Figura 17 – Redução do complexo Fe ⁺³ -TPTZ a Fe ⁺² -TPTZ.....	66

Capítulo 2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS BIOATIVOS DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA

- Figura 1 – Representação esquemática da extração de óleos de chia, gergelim e linhaça por prensagem a frio..... 89
- Figura 2 – Ácidos graxos saturados (a), monoinsaturados (b) e poli-insaturados (c) dos óleos brutos antes e após aquecimento a 120°C por 5 horas..... 107
- Figura 3 – Cromatogramas as dos perfis de ácidos graxos dos óleos brutos de chia (a), linhaça dourada (b) e gergelim branco (c)..... 108

Capítulo 3. QUALIDADE DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA ESTOCADOS À TEMPERATURA AMBIENTE

- Figura 1 – Representação esquemática da extração de óleos de chia, gergelim e linhaça por prensagem a frio. frio..... 141
- Figura 2 – Retenções de carotenoides (a) e compostos fenólicos totais (b) dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente..... 154
- Figura 3 – Cromatogramas dos perfis de tocoferóis dos óleos brutos de chia (a), gergelim branco (b) e linhaça dourada (c)..... 158
- Figura 4 – Retenção de tocoferóis totais dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente..... 159

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1. ÓLEOS ESPECIAIS EXTRAÍDOS A FRIO: UMA BREVE REVISÃO

Tabela 1 – Fontes de fitosteróis em óleos vegetais.....	59
---	----

Capítulo 2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS BIOATIVOS DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA

Tabela 1 – Composição centesimal e valor calórico das sementes de chia, gergelim e linhaça.....	95
Tabela 2 – Índices de refração (IR), iodo (II), saponificação (IS) e matéria insaponificável (MI) dos óleos brutos estudados.....	98
Tabela 3 – Índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ -anisidina (IpA) e Totox dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	100
Tabela 4 – Médias da estabilidade oxidativa para os fatores Temperaturas e Óleos	103
Tabela 5 – Médias dos compostos polares totais para os fatores Temperaturas e Óleos	104
Tabela 6 – Composição de ácidos graxos dos óleos brutos antes e após o aquecimento por 5 horas.....	105
Tabela 7 – Perfil de triacilgliceróis dos óleos brutos antes e após aquecimento a 120°C por 5 horas.....	109
Tabela 8 – Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	111
Tabela 9 – Retenções de carotenoides, fenólicos, tocoferóis totais e vitamina E dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas....	112
Tabela 10 – Perfil de fitosteróis dos óleos brutos de chia e gergelim submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	114
Tabela 11 – Perfil de tocoferóis dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	117
Tabela 12 – Capacidade antioxidante dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	120

Capítulo 3. QUALIDADE DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA ESTOCADOS À TEMPERATURA AMBIENTE

Tabela 1 – Índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ -anisidina (IpA), Totox e estabilidade oxidativa dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.....	146
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.....	148
Tabela 3 – Perfil de triacilgliceróis dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.....	151
Tabela 4 – Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.....	153
Tabela 5 – Perfil de tocoferóis dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.....	156
Tabela 6 – Capacidade antioxidante dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.....	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{O}^2$	Oxigênio singlete
$^3\text{O}^2$	Oxigênio triplete
AAPH	<i>2,2-azino-bis-(3- methylpropianamide dihydrochloride)</i>
ABTS⁺	<i>2,2-azino-bis-(3-ethylbenzo-tthiazoline-6-sulfonic acid)</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
C	Vitamina C
CPT	Compostos polares totais
DHA	Ácido docosahexaenoico
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DPPH[•]	2,2-difenil-1-picrylhydrazyl
E	Vitamina E
EO	Estabilidade oxidativa
EPA	Ácido eicosapentaenoico
Fe⁺²-TPTZ	Ferro ferroso tripiridiltriazina
Fe⁺³-TPTZ	Ferro férrico tripiridiltriazina
FRAP	<i>Ferric-reducing antioxidant power</i>
GP	Galato de propila
IA	Índice de acidez
EO	Estabilidade oxidativa
IP	Índice de peróxidos
IpA	Índice de p-anisidina
IR	Índice de refração
LDLc	Fração de colesterol de lipoproteína de baixa densidade
MI	Matéria insaponificável
ORAC	<i>Oxygen radical absorbanc capacity</i>
R[•]	Radical livre
RH	Ácido graxo insaturado

RNA	Ácido ribonucleico
RO₂'	Radical peroxila
ROOH	Hidroperóxido
ROOR	Composto não radicalar
ROS	Espécies reativas de oxigênio
R-R	Composto não radicalar
R₁ e R₂	Grupos laterais dos tocoferóis
TOH	Tocoferol
TO'	Radical tocoferila
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona

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

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
OBJETIVOS.....	20
ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE.....	21
Capítulo 1. ÓLEOS ESPECIAIS EXTRAÍDOS A FRIO: UMA BREVE REVISÃO	22
RESUMO.....	23
ABSTRACT.....	24
1 INTRODUÇÃO.....	25
2 FONTES OLEAGINOSAS.....	26
2.1 Chia.....	26
2.2 Gergelim.....	29
2.3 Linhaça.....	31
3 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS POR Prensagem a Frio.....	33
4 OXIDAÇÃO LIPÍDICA.....	36
4.1 Autoxidação.....	37
4.2 Oxidação térmica.....	39
4.3 Fotoxidação.....	41
5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	41
5.1 Ácidos graxos livres.....	42
5.2 Índice de peróxidos.....	42
5.3 Índice de <i>p</i>-anisidina.....	43
5.4 Valor total da oxidação (Totox).....	43
5.5 Compostos polares totais.....	44
5.6 Índice de refração.....	44
5.7 Índice de iodo.....	45
5.8 Índice de saponificação.....	45
5.9 Estabilidade oxidativa.....	45
5.10 Matéria insaponificável.....	46
6 COMPOSTOS BIOATIVOS.....	46
6.1 Ácidos graxos essenciais.....	48
6.2 Carotenoides.....	50
6.3 Compostos fenólicos.....	53

6.4 Fitosteróis.....	56
6.5 Tocoferóis e tocotrienóis.....	59
7 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE.....	63
7.1 Método do radical livre DPPH.....	64
7.2 Método do radical ABTS^{•+}.....	65
7.3 Método FRAP.....	65
7.4 Método β-caroteno/ácido linoleico.....	66
7.5 Método ORAC.....	66
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	67
REFERÊNCIAS.....	67

Capítulo 2. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA	83
RESUMO.....	84
ABSTRACT.....	85
1 INTRODUÇÃO.....	86
2 OBJETIVOS.....	88
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	88
3.1 Material.....	88
3.1.1 Sementes.....	88
3.1.2 Óleos.....	88
3.2 Métodos.....	90
3.2.1 Composição centesimal das sementes.....	90
3.2.2 Propriedades físico-químicas	90
3.2.3 Parâmetros de qualidade.....	90
3.2.4 Composição química de compostos bioativos.....	91
3.2.5 Capacidade antioxidante	93
3.3 Análise estatística.....	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	94
4.1 Composição centesimal das sementes.....	94
4.2 Propriedades físico-químicas	97
4.3 Parâmetros de qualidade.....	99

4.4 Composição química de compostos bioativos.....	104
4.5 Capacidade antioxidante	119
5 CONCLUSÕES.....	122
REFERÊNCIAS.....	123
APÊNDICE A – Análises de variância para umidade, lipídios, proteínas, cinzas, carboidratos e valor calórico das sementes.....	131
APÊNDICE B – Análises de variância para índices de refração (IR), iodo (II), saponificação (IS) e matéria insaponificável (MI) dos óleos estudados.....	131
APÊNDICE C – Análises de variância para índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ-anisidina ($I\rho A$), Totox, estabilidade oxidativa (EO) e compostos polares totais (CPT) dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	132
APÊNDICE D – Análises de variância para ácidos graxos dos óleos antes e após o aquecimento por 5 horas.....	132
APÊNDICE E – Análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos antes e após o aquecimento por 5 horas.....	133
APÊNDICE F – Análises de variância para carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos submetidos às diferentes temperaturas por 5 horas.....	133
APÊNDICE G – Análises de variância para o perfil de fitosteróis dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	134
APÊNDICE H – Análises de variância para o perfil de tocoferóis dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	134
APÊNDICE I – Análises de variância para capacidade antioxidante dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.....	135
Capítulo 3. QUALIDADE DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA ESTOCADOS À TEMPERATURA AMBIENTE	136
RESUMO.....	137
ABSTRACT.....	138
1 INTRODUÇÃO.....	139
2 OBJETIVOS.....	140
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	140

3.1 Material	140
3.1.1 Sementes.....	140
3.1.2 Óleos.....	140
3.2 Estocagem	141
3.3 Métodos	142
3.3.1 Parâmetros de qualidade.....	142
3.3.2 Composição química de compostos bioativos.....	142
3.3.3 Capacidade antioxidante	143
3.4 Análise estatística	145
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	145
4.1 Parâmetros de qualidade	145
4.2 Composição química de compostos bioativos	147
4.3 Capacidade antioxidante	160
5 CONCLUSÕES	162
REFERÊNCIAS	163
APÊNDICE A – Análises de variância para índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ -anisidina ($I\rho A$), Totox e estabilidade oxidativa (EO) dos óleos estocados à temperatura ambiente.....	168
APÊNDICE B – Análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente.....	168
APÊNDICE C – Análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente.....	169
APÊNDICE D – Análises de variância para carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos estocados à temperatura ambiente	169
APÊNDICE E – Análises de variância para o perfil de tocoferóis dos óleos estocados à temperatura ambiente.....	170
APÊNDICE F – Análises de variância para capacidade antioxidante dos óleos estocados à temperatura ambiente.....	171
CONCLUSÕES GERAIS	172

INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta um grande potencial a ser explorado com relação aos alimentos funcionais e seus constituintes bioativos. As sementes de chia (*Salvia hispanica* L.), gergelim (*Sesamum indicum* L.) e linhaça (*Linum usitassimum* L.) são nutricionalmente ricas nestes compostos, além de serem fontes de proteínas, lipídios e carboidratos. Tanto as sementes quanto seus óleos especiais extraídos a frio oferecem perspectivas no desenvolvimento de alimentos funcionais na utilização na gastronomia em geral. Algumas das principais aplicações das sementes incluem o seu uso como ingrediente em muitos produtos alimentícios industrializados, como de panificação e também como suplemento nutricional. São consideradas uma fonte de satisfação de necessidades básicas na dieta humana e manutenção da saúde.

Maiores informações ao consumidor e investimentos em pesquisa são necessários para o estudo dessas sementes e seus respectivos óleos, em especial quando submetidos a elevação de temperatura e estocados a temperatura ambiente por um longo período. Essas informações são valiosas, uma vez que esses alimentos desempenham funções importantes no organismo humano e animal. O conhecimento da composição química dessas sementes, dos compostos bioativos presentes e da capacidade antioxidante dos seus óleos é importante para os profissionais da área da saúde e Ciência de Alimentos, estendendo-se até ao consumidor.

O *stress* da vida moderna aliado ao sedentarismo favoreceu o aparecimento de doenças crônicas não transmissíveis. Assim, a procura por óleos vegetais ricos em compostos bioativos e com estabilidade oxidativa tem sido intensificada. Os constituintes bioativos presentes nos óleos vegetais são os ácidos graxos essenciais, carotenoides, compostos fenólicos, fitosteróis, tocoferóis e vitaminas lipossolúveis, e possuem elevada capacidade antioxidante, atuando como substâncias que retardam ou impedem a ação de radicais livres no organismo, controlam o colesterol sanguíneo e previnem doenças cardiovasculares. O interesse por estes compostos bioativos abrange amplamente o segmento industrial englobando o setor de alimentos, cosméticos e fármacos, bem como a gastronomia, devido as suas propriedades funcionais. Além disso, são indicados para o enriquecimento de produtos industrializados e no preparo de pratos culinários diversos.

O aumento pelo interesse de óleos vegetais e seus derivados está relacionado à possível substituição na dieta humana das gorduras de origem animal, sendo amplamente utilizados no preparo de alimentos, responsáveis pela textura, cor e sabor característicos. Porém, apresentam limitações no seu uso a temperaturas elevadas, pois a sua composição química favorece a formação de compostos de degradação oriundos da oxidação lipídica, que podem causar graves problemas à saúde humana, estes possuem propriedades antinutricionais, contribuem para degradação de vitaminas e formação de compostos carcinogênicos.

Tendo em vista a importância dos compostos bioativos na contribuição da melhoria da saúde humana e diminuição dos riscos de ocorrência de algumas doenças, além do grande consumo e procura de óleos vegetais especiais, torna-se necessário realizar estudos para conhecer a composição centesimal das sementes de chia, gergelim e linhaça, bem como as propriedades físico-químicas, composição química e a capacidade antioxidante dos seus óleos quando submetidos a diferentes temperaturas e estocados à temperatura ambiente para utilização na gastronomia e na indústria alimentícia.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Objetivou-se caracterizar as sementes de chia (*Salvia hispânica* L.), gergelim branco e preto (*Sesamum indicum* L.) linhaça dourada e marrom (*Linum usitatissimum* L.) e seus respectivos óleos, com avaliação da estabilidade dos mesmos sob diferentes temperaturas e estocagem à temperatura ambiente (25,5°C).

Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente as sementes de chia, gergelim branco e preto e linhaça dourada e marrom;
- Obter os óleos especiais extraídos por prensagem a frio;
- Caracterizar os óleos de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom quanto às propriedades físico-químicas, incluindo os teores de carotenoides e compostos fenólicos;
- Conhecer o perfil de ácidos graxos, fitosteróis e tocoferóis destes óleos;
- Avaliar a capacidade antioxidante dos óleos pelos métodos DPPH[•], ABTS^{•+} e FRAP;
- Avaliar a influência da temperatura sobre a retenção dos compostos bioativos após 5 h de aquecimento (60, 90 e 120°C);
- Analisar a qualidade dos óleos estocados à temperatura ambiente (25,5°C), por um período de 12 meses.

ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DA TESE

A presente tese encontra-se organizada em uma parte teórica onde fez-se inicialmente uma introdução geral ao trabalho realizado. A esta breve introdução, seguiu-se a descrição dos objetivos gerais e específicos que foram delineados para a investigação desenvolvida. A tese encontra-se organizada em 3 capítulos relacionados com os temas abordados na parte experimental. O **Capítulo 1** é constituído por uma revisão bibliográfica sobre as sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom, apresentando as principais características de cada semente e seus respectivos óleos extraídos por prensagem a frio, onde pretendeu-se abordar os principais tópicos relacionados com oxidação lipídica, propriedades físico-químicas, compostos bioativos e capacidade antioxidante, com base em estudos químicos descritos na literatura. O **Capítulo 2** trata da parte experimental sobre as características físico-químicas, capacidade antioxidante e estabilidade dos constituintes bioativos dos óleos, aquecidos por 5 horas nas temperaturas de 60, 90 e 120°C, enquanto que no **Capítulo 3**, os óleos foram avaliados quanto as suas características físico-químicas e capacidade antioxidante, após estocados à temperatura ambiente por 12 meses. Os **Capítulos 2 e 3** são compostos por resumo, introdução, material e métodos, resultados e discussão, conclusão, referências bibliográficas e apêndices.

Toda a bibliografia é apresentada no final de cada capítulo, de acordo com as normas de formatação das dissertações de mestrado e teses de doutorado do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”.

Capítulo 1

ÓLEOS ESPECIAIS EXTRAÍDOS A FRIO: UMA BREVE REVISÃO

RESUMO

Mudanças substanciais aconteceram nas últimas décadas em relação à dieta que inclui alimentos gordurosos, pobres em fibras e suas implicações para a saúde humana. A busca por alimentos saudáveis foi intensificada, sobretudo para os óleos vegetais especiais, com interesse nos seus compostos bioativos. Tais compostos são constituintes que ocorrem em pequenas quantidades nos alimentos, aumentam sua capacidade antioxidante e contribuem para a melhoria da saúde humana, diminuindo os riscos de ocorrência de algumas doenças crônicas degenerativas, com a promoção de efeitos fisiológicos benéficos. Nesse contexto, as sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom estão sendo muito procuradas, para o consumo na forma de sementes, óleos, farinhas ou produtos industrializados enriquecidos. Esta revisão apresenta a importância dessas sementes e dos seus respectivos óleos brutos, obtidos por prensagem a frio, visando sua posterior utilização no enriquecimento nutricional de pratos culinários e produtos industrializados.

Palavras-chave: fitoquímicos bioativos. capacidade antioxidante. saúde humana. composição nutricional.

ABSTRACT

Substantial changes have happened in the last decades regarding diets that include fatty, poor in fiber foods, as well as their implications for human health. The search for healthy foods has grown, especially for special vegetable oils, with special interest in their bioactive compounds. Such compounds, which occur in small quantities in foods, increase their antioxidant capacity and contribute to the improvement of human health, reducing the risks of degenerative chronic diseases, promoting beneficial physiological effects. In this context, chia, white and black sesame, and golden and brown linseed have become popular for consumption as seeds, oils, flours, or enriched industrialized products. This review shows the importance of these seeds and their raw oils, obtained by cold pressing, in order to use them to nutritionally enrich dishes and industrialized products.

Keywords: bioactive phytochemicals. antioxidant capacity. human health. nutritional composition.

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de oleaginosas é estimada em 595 milhões de toneladas em 2019 (USDA, 2019). Já a safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas deve chegar a 230,1 milhões de toneladas em 2019, a segunda maior produção agrícola do país (ABDALA, 2019).

Aproximadamente, 80% dos óleos vegetais produzidos são aplicados em alimentos, os 20% restantes são dirigidos para aplicações industriais que incluem detergentes, cosméticos, lubrificantes, tintas, vernizes e plásticos (RIBEIRO *et al.*, 2005). Óleos e gorduras são matérias-primas com ampla faixa de aplicação, que estão entre os principais componentes nos alimentos. São compostos que têm grande importância para a dieta humana, pois constituem a maior fonte de energia calórica para o organismo, fornecem 9 kcal/g para os seres vivos/animais. Estão envolvidos na formação de hormônios esteróides, reações enzimáticas e transmissão de impulsos nervosos, por serem precursores de moduladores celulares como prostaglandinas, tromboxanos e leucotrienos, além de apresentarem vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides, esteróis e ácidos graxos essenciais (O'BRIEN, 2008; JORGE, 2010).

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). Os óleos vegetais são a maior fonte de óleos comestíveis, dentre os quais aproximadamente 75% são extraídos do endosperma das sementes, enquanto que o restante é produzido a partir do pericarpo dos frutos (SALAS *et al.*, 2000).

As propriedades funcionais e físico-químicas dos óleos vegetais dependem não apenas da matéria-prima, mas também do método de extração. A extração pode ser realizada por diferentes métodos: solvente, prensagem (frio e quente), fluido supercrítico e enzimático. A prensagem a frio é um método rápido, fácil e de baixo custo, no qual os óleos retêm elevados níveis de fitoquímicos bioativos, especialmente antioxidantes e outros nutrientes, podendo agregar maior valor nutricional aos alimentos processados (ANANTH *et al.*, 2019).

Os ácidos graxos essenciais representados pelas séries $\omega 3$ e $\omega 6$ devem ser obtidos através da dieta (KAUR; CHUGH; GUPTA, 2014). Esses ácidos graxos são

nutricionalmente importantes para a boa saúde e benéficos para indivíduos que sofrem de doenças do coração e diabetes (McCLEMENTS; DECKER; WEISS, 2007). O binômio dieta e saúde representa um novo paradigma no estudo dos alimentos. Neste contexto, surge a compreensão de que a alimentação adequada exerce um papel além do que simplesmente fornecer energia e nutrientes essenciais, também devem fornecer compostos bioativos, importantes para a saúde.

Os óleos das sementes de linhaça e gergelim são importantes fontes de ácidos graxos poli-insaturados (POWER *et al.*, 2016). Mais da metade destas frações de ácidos graxos está disponível nestas sementes sob a forma de ácido α -linolênico ou ácido linoleico. A série ω 3 atua como uma importante ferramenta que auxilia na coagulação sanguínea, reduzindo assim, eventos cardiovasculares como arritmia, aterosclerose, inflamação sistêmica, infarto agudo do miocárdio e doenças cerebrovasculares (ADKINS; KELLEY, 2010; HARO *et al.*, 2016).

Já, as sementes de chia são investigadas e recomendadas devido aos seus altos níveis de proteínas, antioxidantes, fibras dietéticas, vitaminas e minerais, mas particularmente devido ao seu teor de óleo com a maior proporção de ácido graxo α -linolênico (60,7-67,8%) em comparação com outras fontes naturais (GUIOTTO *et al.*, 2013).

Objetivou-se com a revisão bibliográfica, o estudo das sementes de chia, gergelim e linhaça, e seus respectivos óleos extraídos por prensagem a frio, bem como abordar a oxidação lipídica, propriedades físico-químicas, compostos bioativos e capacidade antioxidante dos referidos óleos.

2 FONTES OLEAGINOSAS

2.1 Chia

A chia (*Salvia hispanica* L.) é uma planta herbácea pertencente a família *Lamiaceae*, é nativa da região do sul do México e do norte da Guatemala. Nestas regiões, a chia foi cultivada durante milhares de anos, juntamente com o milho, o amaranto e o feijão, sendo um importante alimento para as civilizações pré-colombianas das Américas, incluindo as populações maias e astecas (AYERZA; COATES, 2005). Com cerca de 1 m de altura, a planta possui folhas simples, opostas, de 4 a 8 cm de comprimento e 3 a 5 cm de largura, formato de lâmina oval-elíptica, pubescente e ápice agudo. As flores são hermafroditas, de coloração roxa

(Figura 1a) ou branca, de tamanho pequeno (3-4 mm) com pequenas pétalas e possuem parte da flor fundida, o que contribui para uma alta taxa de autofecundação, sendo encontradas nas extremidades dos ramos (CAHILL; PROVANCE, 2002). Após a fecundação, as flores dão lugar a um fruto em forma de aquênio indeiscente (JIMÉNEZ, 2010), monospérmico, oval, suave e brilhante, de coloração preta acinzentada, com manchas irregulares em sua maioria avermelhadas e, em alguns casos brancas, que, quando mergulhado em água origina um líquido gelatinoso, devido à presença de mucilagem na superfície.

No Brasil, as regiões do oeste paranaense e noroeste do Rio Grande do Sul começaram a investir no cultivo de chia nas últimas safras, apresentando bons resultados (MIGLIAVACCA *et al.*, 2014).

Figura 1 – Chia: planta (a) e sementes (b).



Fonte: Tosco (2004).

O uso da chia pode ser na forma de semente (Figura 1b), óleo, farinha, ou mucilagem (MARINELI *et al.*, 2014). Algumas das principais aplicações das sementes incluem o seu uso como ingrediente em muitos produtos alimentícios industrializados e também como suplemento nutricional, entre outros (MUÑOZ *et al.*, 2013).

Segundo Migliavacca *et al.* (2014), as sementes de chia são compostas por proteínas (15-25%), lipídios (30-33%), fibras dietéticas (18-30%), carboidratos (26-41%), cinzas (4-5%), minerais e vitaminas.

A fibra dietética e os grãos integrais contêm uma mistura única de componentes bioativos, incluindo amidos resistentes, vitaminas, minerais, fitoquímicos e antioxidantes. Como resultado, a pesquisa sobre seus potenciais benefícios para a saúde recebeu atenção considerável nas últimas décadas.

Estudos epidemiológicos e clínicos demonstram que a ingestão de fibras alimentares e grãos inteiros é inversamente relacionada à obesidade, diabetes tipo II, câncer e doenças cardiovasculares (LATTIMER; HAUB, 2010). As fibras dietéticas não podem ser digeridas e absorvidas pelo intestino delgado, mas são fermentadas no intestino grosso. Com base nas suas propriedades e funções físico-químicas, as fibras dietéticas alimentares são classificadas em duas formas: fibras insolúveis que apresentam ação em volume e fibras dietéticas solúveis que se fermentam parcialmente/completamente no cólon (ANDERSON *et al.*, 2009).

O total do conteúdo de fibra das sementes de chia, representa acima de 30% do seu peso total (MUÑOZ *et al.*, 2013), superior ao de vários grãos, vegetais e frutas tais como milho, cenoura, espinafre, banana, pera, maçã e kiwi (ALFREDO *et al.*, 2009). Além disso, apresenta cerca de 5% de mucilagem que também pode atuar como fibra solúvel. Durante a hidratação, as fibras insolúveis presentes na chia retém água, aumentam o volume e prolongam o tempo de trânsito gastrointestinal (MUÑOZ *et al.*, 2013).

De acordo com Ixtaina, Nolasco e Tomás (2008), as sementes de chia apresentam antioxidantes como β -caroteno, tocoferol, ácido clorogênico, ácido caféico e flavonoides (quercetina, miricetina e kaempferol), que previnem a rancificação dos ácidos graxos insaturados presentes nos alimentos (REYES-CAUDILLO; TECANTE; VALDIVIA-LÓPEZ, 2008). As sementes possuem níveis seguros de metais pesados para serem utilizadas na alimentação, são fonte de vitaminas como riboflavina, niacina, tiamina e minerais, tais como o cálcio, fósforo, potássio, zinco, magnésio e cobre (MIGLIAVACCA *et al.*, 2014). A semente de chia não contém glúten (BUENO *et al.*, 2010), apresenta baixo teor de sódio em relação a outras fontes de ω 3, o que a torna uma excelente opção de alimento para as pessoas que sofrem de pressão sanguínea alta e necessitam de uma dieta com baixos níveis de sódio (BUSILACCHI *et al.*, 2013).

Em relação a composição de ácidos graxos das sementes de chia, são principalmente constituídas pelo ácido α -linolênico (55,1%). As relações poli-insaturados /saturados e ω 6/ ω 3 mostram que a chia é nutricionalmente favorável e pode ser empregada diretamente na dieta, bem como na formulação de novos produtos, contribuindo para a melhoria do índice de qualidade nutricional da dieta da população (GANZAROLI *et al.*, 2017).

As sementes de chia ou seu óleo vem sendo utilizados pela indústria para diversos fins como: cereais matinais, barras energéticas, sucos, bolos e iogurtes ao redor do mundo, incluindo Estados Unidos, Canadá, Austrália, Nova Zelândia, Chile e México (BORNEO; AGUIRRE; LEÓN, 2010). Contudo, a sua produção ainda é pequena para suprir a demanda mundial e as áreas produtivas necessitam de um elevado crescimento.

Os óleos de chia são utilizados em inúmeras aplicações, entre elas a encapsulação, que aumenta em até seis vezes a sua estabilidade, minimizando o processo oxidativo (TIMILSENA *et al.*, 2016). Também é possível suplementar alimentos, como margarinas com óleo de chia (NADEEM *et al.*, 2017), cuja adição de até 20% não mostrou efeitos negativos em relação ao armazenamento, sendo o perfil de ácidos graxos melhorado, devido ao elevado teor de ácido α -linolênico, além de apresentar boa capacidade antioxidante.

Além dos benefícios nutricionais da incorporação de chia em produtos alimentícios, os efeitos tecnológicos são enfatizados com muita frequência. A chia oferece várias opções para aplicações em novos produtos, a sua utilização pode aumentar significativamente no futuro (ZETTEL; HTZMANN, 2018).

2.2 Gergelim

Gergelim (*Sesamum indicum* L.) é uma planta da família *Pedaliaceae*, é uma das culturas mais antigas, seu cultivo data de 1.500 a.C., no Oriente Médio, Ásia e África (ALI; YASUMOTO; SEKI-KATSUTA, 2007). A safra de gergelim é adaptada e cultivada tanto no trópico como nas zonas temperadas do mundo (BIABANI; PAKNIYAT, 2008). O óleo extraído das sementes é comestível, usado para fins industriais e farmacêuticos. Essa espécie não é apenas a nona oleaginosa mais plantada no mundo, mas também, um alimento de grande valor nutritivo, cultivada no Brasil no semiárido nordestino, fonte de proteína para o consumo humano (BELTRÃO; VIEIRA, 2001).

A cultura do gergelim pode ser anual ou perene, com 0,50 a 3,00 m de altura, de caule ereto, com ou sem ramificações e pelos, com sistema radicular pivotante, apresenta uma grande heterogeneidade quanto às características morfológicas. As folhas apresentam-se alternadas ou opostas, sendo as da parte inferior da planta adulta mais largas irregularmente dentadas ou lobadas, ao passo que as da parte

superior são lanceoladas. As flores (Figura 2a) são completas e axilares, variando de 1 a 3 por axila foliar; o fruto é uma cápsula (Figura 2b) alongada pilosa deiscente (que se abre ao atingir a maturação) ou indeiscente, de 2 a 8 cm de comprimento, dependendo da variedade; a cor das sementes varia do branco ao preto e são pequenas, conforme variedade (BELTRÃO; VIEIRA, 2001).

Segundo Ogbonna e Ukaan (2013) as sementes de gergelim de treze variedades diferentes da Nigéria, apresentam percentuais de umidade (5,0-8,0), proteínas (17,08-20,90), fibras (1,40-2,40), lipídios (28,0-46,0), carboidratos (27,63-44,85) e cinzas (1,10-2,90). São uma excelente fonte de cobre, cálcio, fósforo, ferro, magnésio, manganês, zinco e vitamina B1, apresentam efeito ligeiramente laxante e emoliente (ANILAKUMAR *et al.*, 2010). As sementes de gergelim (Figura 2c) têm muitas aplicações culinárias em produtos de panificação, produção de óleo com sementes cruas ou torradas, rico em ácidos graxos poli-insaturados utilizados na produção de margarina e na culinária na forma de óleo. O gergelim contém quantidades significativas de sesamina, lignanas e sesamolina, esses compostos têm efeitos benéficos na função hepática com marcante atividade antioxidante (GHARBY *et al.*, 2017). Além disso, possuem compostos ativos com efeitos anti-hipertensivo e anti-câncer (OYINLOYE *et al.*, 2016).

Figura 2 – Gergelim: planta (a), frutos (b) e sementes (c).



Fonte: Gergelim (2015).

A seleção de genótipos com elevada produção e valor nutricional vem sendo estudada, uma promissora cultura de oleaginosas para aplicações biotecnológicas. Dotada de tantas qualidades e nutrientes benéficos, a safra de gergelim possui um tremendo potencial de exportação e, ao longo dos anos, pode se tornar um dos

alimentos naturais mais importantes, com alto valor alimentício (PATHAK *et al.*, 2014).

O óleo mostra uma notável estabilidade à oxidação, devido à presença dos antioxidantes tocoferóis. As lignanas também são responsáveis pela grande estabilidade do óleo de sementes de gergelim frente à oxidação (CREWS *et al.*, 2006). Os principais ácidos graxos insaturados presentes são o linoleico (46,9%) seguido pelo oleico (37,4%), revelando um alto grau de insaturação, já em relação aos ácidos graxos saturados, o palmítico se destaca com 9,1%. Quanto aos tocoferóis, predomina o γ -tocoferol (90,5%) e o β -sitosterol representa 59,9% dos esteróis totais contidos no óleo de gergelim (GHARBY *et al.*, 2017). As sementes e o óleo de gergelim são importantes para nutrição humana, com aplicações em alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos.

2.3 Linhaça

A linhaça, de origem mesopotâmica, foi cultivada desde 5.000 anos a.C. O Canadá é o maior produtor mundial de linho, representando cerca de 80% do comércio global de linhaça, seguido por Índia, China, Estados Unidos, Etiópia, cultivada em mais de 2,6 milhões de hectares (BERNACCHIA; PRET; VINCI, 2014).

A linhaça (*Linum usitatissimum* L.) (Figura 3a) é uma planta da família da *Linaceas*, caracterizada por apresentar uma altura de 0,3 a 1,3 m, talos eretos, folhas estreitas lineares ou lanceoladas, alternando entre verde e verde claro. Entre seus nomes populares têm-se a linhaça e o linho (PINTO, 2007). A planta tem um talo principal do qual saem vários ramos onde nascem as folhas, as flores e os frutos. Da casca da planta é retirada a fibra do linho, matéria-prima para fabricação de tecidos, do fruto se obtém as sementes (MARQUES, 2008). A variedade de linhaça marrom é cultivada em regiões de clima quente e úmido, como o Brasil, e a dourada, em regiões frias, como o norte dos Estados Unidos e o Canadá. No cultivo da linhaça marrom são utilizados agrotóxicos, o que não ocorre com a variedade dourada (LIMA, 2008).

Segundo Novello e Pollonio (2012), em relação à composição química, as sementes de linhaça dourada e marrom (Figura 3b) são compostas por proteínas (23,14 e 27,14%), lipídios (35,62 e 36,91%), fibras (16,88 e 17,10%), carboidratos (33,17% e 28,23) e umidade (4,30 e 5,05%), respectivamente. Os óleos de linhaça

dourada e marrom são compostos por ácido linoleico (17,41 e 16,01%) e α -linolênico (46,15 e 42,24%), respectivamente.

Figura 3 – Linhaça: planta (a) e sementes (b).



Fontes: Linhaça (2015); Sementes (2015).

A linhaça contém substancial quantidade de fibra solúvel (20%) e insolúvel, (9%) (SHIM *et al.*, 2014). É considerada uma fonte de vitaminas e minerais como cálcio, magnésio e fósforo. A porção de 30 g da semente representa de 7 a 30% da recomendação nutricional dietética (RDAs) para estes minerais (SINGH *et al.*, 2011). Os compostos fenólicos também estão presentes, incluindo as lignanas, flavonóides e ácidos fenólicos (LOWCOCK; COTTERCHIO; BOUCHER, 2013).

Para o consumo humano, a linhaça é utilizada na forma de grãos embalados a vácuo ou em produtos enriquecidos. Pode ser incorporada ao pão, macarrão e em produtos de ovos (MERCIER *et al.*, 2014).

A linhaça tem propriedades nutricionais, funcionais e compostos como ácidos graxos poli-insaturados, aminoácidos essenciais, vitamina E, lignanas e fibras dietéticas, é uma fonte de satisfação de necessidades básicas na dieta humana e manutenção da saúde. Está relacionada a ação anti-inflamatória, antioxidante, atividade anticancerígena e à redução do colesterol, diminuição da doença cardiovascular e prevenção de diabetes (BERNACCHIA; PRET; VINCI, 2014).

A linhaça e seu óleo oferecem diferentes benefícios, o que encoraja o desenvolvimento de novos alimentos saudáveis e funcionais usando linhaça e seu óleo. Rica em ω 3, fibra alimentar e lignanas atrai a indústria de alimentos para explorar suas habilidades, se estendendo do setor comercial ao processamento de alimentos. Hoje, grande parte do mundo está sofrendo de distúrbios como doenças

cardiovasculares, diabetes, hipertensão, distúrbios neurológicos, portanto, há uma necessidade de melhoria da saúde adotando estratégias naturais. A linhaça é um dos alimentos emergentes que tem o potencial de prevenir esses distúrbios. Além de ingrediente nutritivo e funcional em produtos alimentícios, também pode ser usada pela indústria de cosméticos (GUTTE; SAHOO; RANVEER, 2015).

3 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS POR Prensagem a Frio

Os óleos vegetais comestíveis são utilizados no processamento de alimentos para melhoria de sabor e textura, além de outras aplicações medicinais. São extraídos do endosperma da semente e pericarpo do fruto, constituídos de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados e outras substâncias bioativas valiosas, como tocoferóis, tocotrienóis, polifenóis, fitosteróis, lignanas, carotenóides e clorofilas (GHANBARI *et al.*, 2012; ANANTH *et al.*, 2019).

A extração de sementes oleaginosas pode ser realizada por métodos a quente ou a frio. O método de extração depende da fonte, tipo de material a ser recuperado e o rendimento final da extração. A extração a frio é o melhor método para preservar fitonutrientes essenciais de sementes oleaginosas. Outras extrações, como extração química e prensagem a quente, incluem processos como desodorização e refino, que afetam a qualidade dos fitocompostos como ácidos graxos essenciais, tocoferóis e fitosteróis (ANANTH *et al.*, 2019).

Segundo Topkafa (2016), a técnica de extração por prensagem a frio é menos eficiente em relação ao rendimento quando comparada com outros métodos, porém os óleos prensados a frio têm alto valor nutritivo, porque a matéria-prima não é exposta ao tratamento térmico, o que causa a perda de nutrientes, e nem aos solventes orgânicos que são poluentes e tóxicos. Assim, os fitoquímicos benéficos naturais, tais como tocóis, esteróis, carotenoides, fosfolipídios e compostos fenólicos antioxidantes, bem como ácidos graxos essenciais são protegidos. Os consumidores preferem o sabor característico, o aroma e a cor intensa dos óleos prensados a frio, bem como seu alto valor nutricional e fatores benéficos à saúde.

Nos últimos anos, a prensagem a frio tornou-se um método muito apreciado para extração de óleo a partir de sementes oleaginosas e frutas. Devido a crescente procura por alimentos naturais, onde evita-se o uso de solventes como o hexano e a refinação química, os óleos prensados a frio são uma alternativa para melhoria da

saúde, prevenindo algumas doenças. Além disso, alguns óleos vegetais prensados a frio podem apresentar atividade antimicrobiana e, assim, fornecer uma maneira natural de reduzir os patógenos em produtos frescos. A extração a frio é um processo barato quando comparado a outras extrações comerciais, como a super crítica com dióxido de carbono, embora este método seja um dos mais apropriados para extração de óleo, o seu custo é mais elevado (GECGEL *et al.*, 2015). A prensagem a frio é um processo de extração simples, ecológico e não requer muita energia.

Siger, Nogala-Kalucka e Lampart-Szczapa (2008) estudando as propriedades antioxidantes dos extratos metanólicos dos óleos de soja, girassol, colza, milho, semente de uva, cânhamo, linhaça, farelo de arroz e abóbora prensados a frio, concluíram que as melhores capacidades antioxidantes foram exibidas pelos extratos obtidos dos óleos de cânhamo e abóbora que continham a maior quantidade de compostos fenólicos. A prensagem a frio dos óleos contribuiu para retenção de níveis mais altos de antioxidantes naturais, que podem ser removidos durante as etapas de refino. Esses óleos exibiram maior vida útil sem adição de antioxidantes sintéticos.

Koski *et al.* (2002) analisaram a influência dos compostos minoritários sobre a estabilidade oxidativa dos óleos de colza e azeite de oliva virgem extraídos por prensagem a frio e concluíram que os compostos fenólicos apresentaram efeito significativo sobre a estabilidade oxidativa do azeite de oliva virgem. Entretanto, em relação ao óleo de colza, a influência dos compostos minoritários sobre a estabilidade oxidativa não foi elucidada.

Hoje em dia, o óleo de sementes prensadas a frio é utilizado para fins particularmente comestíveis ou como matéria-prima para as indústrias farmacêuticas, devido às suas propriedades medicinais. Os óleos das sementes de gergelim, coco, amendoim e mamona extraídos por prensagem a frio, apresentaram retenção de compostos bioativos, especialmente antioxidantes e outros nutrientes (ANANTH *et al.*, 2019).

Óleos de sementes de cominho e cominho preto prensados a frio apresentaram níveis significativos de antioxidantes naturais, como tocoferóis e esteróis e podem ser considerados nutricionalmente como um suprimento não convencional para indústria farmacêutica e alimentícia, beneficiando a saúde dos consumidores (RAMADAN; ASKER; TADROS, 2012).

As características de qualidade e conteúdo de tocoferóis, fitoesteróis e polifenóis de quatro óleos de canola brutos, extraídos por diferentes métodos de extração (solvente, prensagem a quente e a frio) foram estudados. Os óleos de canola prensados a frio apresentaram menores concentrações de ácidos, peróxidos, ρ -anisidina e clorofila quando comparados com os demais métodos. Quanto aos tocoferóis e fitosteróis, o óleo extraído com solvente apresentou maiores teores. Isto pode significar que a prensagem a frio não é um método eficiente de extração de nutrientes do óleo de canola. Os métodos de extração têm efeito na qualidade e propriedades nutricionais do óleo de canola, pela mudança da composição em ácidos graxos, tocoferóis, fitosteróis totais e conteúdo de compostos fenólicos (GHAZANI; GARCÍA-LLATAS; MARANGONI, 2014).

A qualidade dos óleos de colza prensados a frio, bem como dos óleos virgens (de sementes aquecidas antes da prensagem) obtidos em laboratório, são comparados com a qualidade dos óleos refinados industrialmente. Os óleos prensados a frio foram menos estáveis no teste do Rancimat (5,08 h) em comparação aos óleos refinados (5,37 h), porém apresentaram maiores teores de tocoferóis, pois o processo de refinação reduziu 40% dos tocoferóis (WRONIAK; KRYGIER; KACZMARCZYK, 2008).

Topkafa (2016) estudou os óleos prensados a frio de sementes de cenoura que apresentaram quantidades significativas de ácidos graxos monoinsaturados, enquanto os de cebola, quiabo, rosa mosqueta e cártamo continham quantidades elevadas de ácidos poli-insaturados, e podem ser alternativas para substituição de óleos convencionais devido às suas propriedades químicas.

De acordo com Teh e Morlock (2015), os óleos de cânhamo, linhaça e canola extraídos por prensagem a frio são óleos saudáveis para consumo humano, contêm compostos que apresentam capacidade antioxidante, antimicrobiana, inibitória da acetilcolinesterase e estrogênica.

Os métodos de extração de óleo de chia, por prensagem a frio e solvente, influenciaram significativamente o rendimento. A extração do óleo por solvente apresentou rendimento superior em 30% em relação ao extraído por prensagem a frio. A composição de alguns constituintes minoritários e a qualidade do óleo foi influenciada pelo processo de extração, em contrapartida, a composição em ácidos graxos foi semelhante (IXTAÍNA *et al.*, 2011).

Óleo de sementes de limão foi extraído com hexano e prensagem a frio. O rendimento obtido foi superior para extração com solvente (71,29%), em relação a prensagem a frio (36,84%). Além disso, os teores de ácidos graxos livres, peróxidos e *p*-anisidina foram menores no óleo prensado a frio. Por outro lado, os compostos fenólicos, α -tocoferol e capacidade antioxidante apresentaram elevadas quantidades. Os principais ácidos graxos encontrados foram o linoléico e o palmítico, enquanto β -sitosterol e campesterol foram os esteróis dominantes. Com a técnica de extração por prensagem a frio, o óleo obtido foi de alta qualidade e pode ser usado em indústrias alimentícias, cosméticas e químicas (YILMAZ; GÜNESER, 2017).

A tecnologia de prensagem a frio é simples, de baixo custo e favorece o meio ambiente, porém apresenta algumas limitações como baixo rendimento e qualidade não uniforme do óleo. Os óleos prensados a frio são de crescente interesse entre os consumidores, contêm nutrientes benéficos como os tocoferóis, esteróis, carotenóides e fosfolipídios que são parcialmente removidos no refino, no entanto, ainda são pouco consumidos no mercado em muitos países, predominando os refinados (WRONIAK; KRYGIER; KACZMARCZYK, 2008).

4 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

A oxidação lipídica é uma das principais causas de deterioração da qualidade dos alimentos e afeta negativamente a integridade dos sistemas biológicos. As mudanças oxidativas nos alimentos originam o desenvolvimento de *off-flavours*, perda de nutrientes e bioativos, formação de compostos potencialmente tóxicos, tornando, assim, os alimentos compostos por lipídios, inadequados para consumo. Os organismos também podem sofrer oxidação durante o metabolismo aeróbico normal ou após exposição a outros agentes oxidantes (SHAHIDI; ZHONG, 2010). A oxidação *in vivo* tem efeitos celulares destrutivos e têm sido associados à fisiopatologia de numerosas doenças incluindo inflamação, aterosclerose, câncer, envelhecimento, entre outras (FLOYD; HENSLEY, 2002; KRUIDENIER; VERSPAGET, 2002).

Os óleos vegetais quando rancificados representam um problema sério na indústria alimentícia, devido ao desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis. Há dois tipos de rancidez: a hidrolítica por via enzimática ou química

e a oxidativa, devido as reações com oxigênio ou lipoxigenases. Os efeitos da reação de hidrólise podem ser minimizados pelo armazenamento a frio e/ou pela esterilização (JORGE, 2009).

São fatores determinantes para a estabilidade oxidativa dos lipídios: o número e a natureza das insaturações presentes, o tipo de interface entre os lipídios e o oxigênio (fase lipídica contínua, dispersa ou em emulsão), a exposição à luz e ao calor, a presença de pró-oxidantes (íons metálicos de transição) ou de antioxidantes. Os fenômenos de oxidação dos lipídios dependem de mecanismos reacionais diversos e extremamente complexos, os quais estão relacionados com o tipo de estrutura lipídica e o meio onde esta se encontra (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Para minimizar a oxidação de óleo comestível durante o processamento e armazenamento, recomenda-se que diminuir a temperatura, excluir luz e oxigênio, remover metais e compostos oxidados, usar concentrações apropriadas de antioxidantes (CHOE; MIN, 2006).

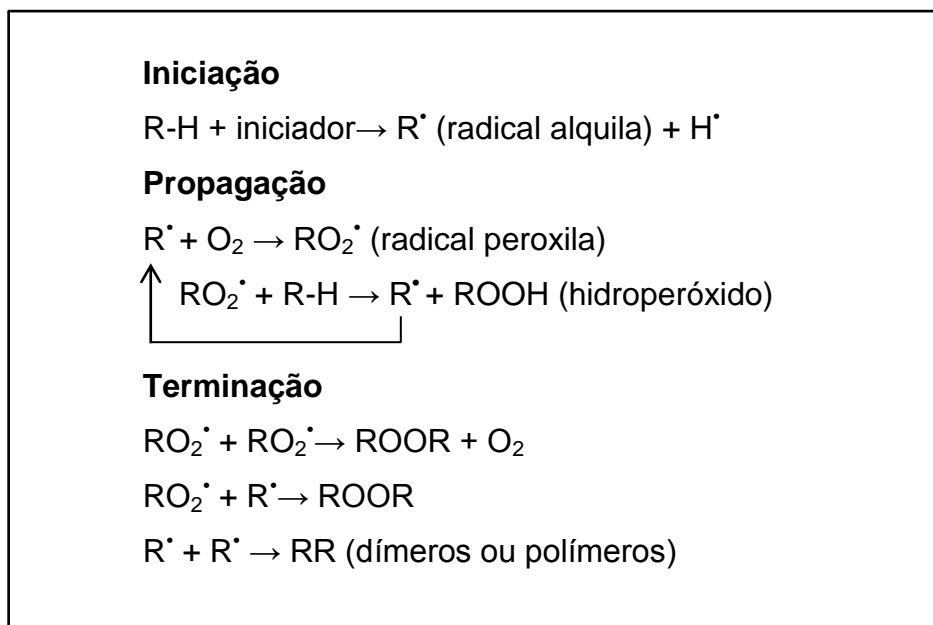
Do ponto de vista de saúde pública, a população deve ter ao seu alcance alimentos de boa qualidade, dentro de padrões pré-estabelecidos, não só em valores nutritivos, como, também, quanto às condições higiênicas, que propiciem segurança alimentar e nutricional para a saúde do consumidor.

4.1 Autoxidação

A oxidação lipídica ocorre através de um mecanismo em cadeia com a participação de radicais livres, que passa por três estágios distintos: iniciação, propagação e terminação, com a ocorrência de mudanças químicas complexas (SHAHIDI; ZHONG, 2010). O esquema que explica o mecanismo de autoxidação está apresentado na Figura 4.

Dois tipos de oxigênio podem reagir com ácidos graxos insaturados, o triplete ($^3\text{O}_2$) e o singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) reage com radicais lipídicos promovendo a autoxidação, que é uma reação em cadeia. A oxidação não ocorre de forma espontânea, e sim por influência dos agentes catalisadores, como luz, traços de metais, metaloproteínas, enzimas e calor durante a estocagem da matéria-prima ou do produto final, processamento e tratamento térmico (CHOE; MIN, 2006).

Figura 4 – Rota clássica de autoxidação lipídica.



Fonte: Chaiyasit *et al.* (2007).

Na iniciação, um radical de ácido graxo conhecido como radical alquila (R^\bullet) é formado pela subtração do hidrogênio do ácido graxo na presença de um iniciador (CHAIYASIT *et al.*, 2007). Essa reação não ocorre de forma espontânea, sendo necessária a presença de catalisadores, como metal, luz visível e ultravioleta, calor, que podem acelerar a formação de radicais livres de ácidos graxos ou acilgliceróis. A energia necessária para remover o hidrogênio dos ácidos graxos ou acilgliceróis é dependente da posição de hidrogênio nas moléculas (CHOE; MIN, 2006). A formação de peróxidos é pequena nesta etapa, não havendo alterações no odor ou sabor do óleo, é um processo lento com baixo consumo de oxigênio (POKORNY; YANISHLIEVA; GORDON, 2001).

O primeiro passo de propagação envolve a adição de oxigênio ao radical alquila resultando na formação de radical peroxila (RO_2^\bullet), que possui maior energia do que o radical alquila. Assim, o radical peroxila pode abstrair um hidrogênio de outro ácido graxo insaturado e produzir um hidroperóxido lipídico (ROOH) e um novo radical alquila (CHAIYASIT *et al.*, 2007). A formação do radical peroxila e de novos radicais livres pode ser repetida, em cadeia, por inúmeras vezes. No início da fase de propagação, os hidroperóxidos acumulam-se, porém, devido a sua natureza instável, com o decorrer da reação oxidativa, começam a se decompor. Como resultados da decomposição dos hidroperóxidos, obtêm-se hidrocarbonetos e ácidos

graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis, como carbonilas (aldeídos e cetonas), responsáveis pelo odor de ranço (JORGE, 2009).

Na terminação ocorre a interação de dois radicais livres ($RO_2\cdot$) para formar espécies não-radicalares, finalizando o processo. Essa etapa, às vezes não é muito importante nos alimentos, como a iniciação e propagação, uma vez que já estão rançosos, antes do término significativo das reações (CHAIYASIT *et al.*, 2007). No entanto, na fase de terminação, as alterações são mais intensas, podendo ocorrer mudanças na cor e na viscosidade dos óleos. Os produtos finais da oxidação lipídica são derivados da decomposição dos hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos, além de produtos de elevados pesos moleculares resultantes de reações de dimerização e polimerização (JORGE, 2009).

A oxidação lipídica tem efeitos prejudiciais sobre a qualidade dos alimentos e a saúde humana, e os esforços devem ser feitos para minimizá-la, e melhorar a estabilidade oxidativa dos produtos lipídicos. Antioxidantes têm sido empregados com sucesso na indústria de alimentos, para a preservação da qualidade dos produtos alimentícios e na indústria de medicamentos para a redução de risco de inúmeras doenças mediadas pelo estresse oxidativo (SHAHIDI; ZHONG, 2010).

4.2 Oxidação térmica

As principais alterações químicas que ocorrem nos óleos vegetais são por processos químicos como a autooxidação, a polimerização térmica ou a oxidação térmica, que podem ser acelerados pelo calor, luz (fotooxidação), ionização, traços de metais ou catalisadores (THODE FILHO *et al.*, 2014). Segundo Nawar (2007), reações radicalares são desencadeadas pelo aumento da temperatura e clivagem homolítica das ligações covalentes (C-C ou C-H) em posições específicas na cadeia. Assim, é formada uma variedade de radicais lipídicos, seguido de reações com o oxigênio para formação de peróxidos.

O aquecimento prolongado a altas temperaturas e o contato com o ar, como ocorre nos processos de fritura, provocam a degradação dos ácidos graxos presentes em óleos vegetais podendo dar origem a compostos químicos, aos quais são atribuídos efeitos nocivos (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002).

Os óleos vegetais apresentam compostos bioativos que constituem-se em antioxidantes naturais, sendo reconhecidos por exercerem efeitos biológicos que

protegem as membranas celulares, além de aumentar a estabilidade de óleos vegetais e gorduras animais. Entretanto, são sensíveis ao aumento de temperatura. Os tocoferóis são facilmente oxidados por agentes oxidantes, especialmente na presença de calor, luz, metais e álcali. Quando expostos à luz são oxidados e escurecidos. Entretanto, oxidam-se muito vagorosamente em atmosfera de oxigênio na ausência de luz. Na ausência de oxigênio, também são resistentes a álcalis e ao tratamento térmico superior a 200°C, já na sua presença, a quantidade de α -tocoferol diminui pela metade a cada 10°C acima de 40°C (LAMPI; KAMAL-ELDIN PIIRONEN, 2002).

Alvarenga (2012) estudou as sementes de linhaça dourada e marrom, submetidas a tratamento térmico, com temperaturas que variaram de 120 a 200°C por 40 min, e constatou que as temperaturas utilizadas não influenciaram os teores dos ácidos graxos linoleico e α -linolênico. Já, em relação aos compostos fenólicos totais, ocorreu um aumento e a atividade antioxidante manteve-se constante.

Em sementes de gergelim torradas a 150°C por 2 h com posterior extração do óleo por Soxhlet, observou-se que a torrefação aumentou os compostos fenólicos, flavonoides, lignanas e atividade antioxidante do óleo, no entanto, o aumento do tempo de torrefação reduziu a capacidade antioxidante e os compostos bioativos. Possivelmente, os compostos fenólicos e as lignanas são os principais responsáveis pelo potencial antioxidante do gergelim (RIZKI *et al.*, 2016).

Imram *et al.* (2016) estudaram as sementes de chia pré-tratadas com água em ebulição e posteriormente em autoclave. O óleo de chia, obtido por prensagem a frio, das sementes pré-tratadas, foi estocado à temperatura ambiente. Assim, constatou-se a redução da concentração de ácidos graxos essenciais durante o armazenamento do óleo. As tecnologias inovadoras para proteger os ácidos graxos poli-insaturados ω 3, usando antioxidantes, preparação adequada, refinação e/ou embalagem do óleo extraído das sementes de chia pré-tratadas, são muito importantes para aplicações nas indústrias alimentícia e farmacêutica.

Souza *et al.* (2014) submeteram o óleo bruto de chia a um tratamento térmico (190°C) e constataram intensa degradação do óleo, caracterizada pela diminuição expressiva do ácido α -linolênico, principalmente nos 30 min iniciais de aquecimento. Os compostos bioativos são sensíveis ao calor, como exemplo os tocoferóis, que são lábeis na presença de oxigênio, luz e calor. A velocidade relativa de

decomposição do tocoferol no aquecimento de óleos de soja e girassol, no simulando fritura, 180 °C por 12 h, foi $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ (RAMALHO; JORGE, 2006).

4.3 Fotoxidação

A degradação de hidroperóxidos é influenciada pela luz que favorece a formação de radicais livres, atuando como catalisador de reações na retirada de hidrogênio dos ácidos graxos poli-insaturados. 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. Já na induzida, a energia radiante produz espécies reativas, iniciando uma nova reação (POKORNY; YANISHLIEVA; GORDON, 2001). O efeito fotoquímico direto da luz nos ácidos graxos ocorre na presença de componentes naturalmente presentes no sistema lipídico e em presença de luz. Essa reação é acelerada na presença de agentes fotossensibilizadores, como os diferentes pigmentos vegetais: clorofila, heme proteínas e riboflavina. A energia luminosa age sobre os átomos de oxigênio transformando o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$) em oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), espécie 500 vezes mais reativa que a primeira, o que acelera a fotoxidação em relação a autoxidação (MÁRQUEZ-RUIZ; HOLGADO; VELASCO, 2014). O oxigênio singleto reage diretamente com as ligações duplas por adição formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (RAMALHO; JORGE, 2006).

5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Em relação aos óleos vegetais, parâmetros físicos e químicos são analisados e utilizados para garantir a qualidade dos mesmos, durante o seu processamento e armazenamento. As transformações químicas dos óleos vegetais e, ainda, no uso como meio de transferência de calor (REDA; CARNEIRO, 2007), podem conduzir à modificação do seu perfil físico-químico e estrutura, um processo evolutivo que afeta o valor nutricional e também os padrões de qualidade, como cor, odor, sabor e textura (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Esses padrões dependem da matéria-prima de origem, das condições climáticas e de cultivo, do processamento e da composição química dos triacilgliceróis presentes (SHAHIDI, 2005).

5.1 Ácidos graxos livres

A formação de ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol decorre da hidrólise, que envolve a quebra de ligações éster nos triacilgliceróis. Pode ser provocada por enzimas (lipases) ou por agentes químicos como ácidos e bases, catalisadas pela ação do calor e umidade (JORGE, 2009; FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013). A quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo está relacionada com as condições da matéria-prima e conservação do óleo (SHAHIDI, 2005), visto que a decomposição dos triacilgliceróis é acelerada pelo aquecimento e luz.

A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. A acidez livre de um lipídio não é uma constante, mas é uma variável relacionada com a natureza e a qualidade da matéria-prima, grau de pureza dos lipídios, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

Barroso *et al.* 2014 observaram que o óleo bruto de linhaça marrom apresentou qualidade superior ao de linhaça dourada, com ácidos graxos livres de 1,41 e 1,51 (% em oleico) e de peróxidos de 0,5 e 1,22 meq/kg, respectivamente.

Treze variedades de sementes de gergelim das planícies de Nsukka (Nigéria) foram estudadas em relação à qualidade do óleo. Apresentaram variação significativa no índice de peróxidos e ácidos graxos livres de 1,01 a 7,61 meq/kg e 0,34 a 1,43 mg/g, respectivamente. O estudo mostrou que a qualidade do óleo de gergelim das sementes cultivadas na planície de Nsukka são comparáveis às obtidas em outras áreas produtoras de gergelim (OGBONNA; UKAAN, 2013).

Para óleos prensados a frio e não refinados é estabelecido o teor máximo de acidez, 4,0 mg KOH/g (BRASIL, 2005; CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009).

5.2 Índice de peróxidos

A determinação do índice de peróxidos é uma importante medida para o controle de qualidade de óleos, no entanto, seu uso se restringe aos estágios iniciais da oxidação, por ser um indicador primário (PIZARRO *et al.*, 2013). Este parâmetro mede a concentração de compostos de degradação, consistindo principalmente em hidroperóxidos, que são instáveis e se decompõem produzindo compostos, como

cetonas e aldeídos que são responsáveis pelo desenvolvimento de *off flavor* (GUILLÉN; CABO, 2000).

Os peróxidos são de natureza transitória e instáveis, seu teor alcança um valor máximo, e se desintegram após sua formação, devido a sua instabilidade, sobretudo a temperaturas elevadas (RIBEIRO, 2013). Processos oxidativos envolvendo a formação de hidroperóxidos podem ocorrer durante o processamento ou armazenamento, através de autooxidação e fotooxidação (CHOE; MIN, 2006).

O método utilizado para determinação do índice de peróxidos envolve titulação iodométrica, que mede o iodo liberado a partir de iodeto de potássio após reação com os peróxidos presentes em amostras de óleos. O índice de peróxidos determina as substâncias em termos de miliequivalentes de peróxidos por 1.000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste (RUÍZ; CANADÃ; LENDL, 2001; CIRLINI *et al.*, 2012).

O *Codex Alimentarium Commission* (2009) estabelece índices de peróxidos de 10 e 15 meq/kg para óleos refinados e brutos, respectivamente.

5.3 Índice de *p*-anisidina

A *p*-anisidina, em meio acético, forma um complexo de cor amarela com os aldeídos que possuem duas duplas ligações conjugadas, em particular com o *trans*, *trans*-2,4-decadienal resultante da degradação do ácido linoleico. O valor é definido como o resultado de 100 vezes a absorbância medida a 350 nm de uma solução de um grama de óleo em mistura de solvente contendo anisidina (JORGE, 2009). Mensura os compostos de degradação, após a formação de hidroperóxidos, que são aldeídos, cetonas e lactonas, encontrados na maioria dos substratos oxidados. Pode ser utilizado na avaliação da deterioração do óleo durante o aquecimento. O valor de anisidina tende a aumentar com o tempo de aquecimento, de forma linear (HOULOULA; OREOPOULOU; TZIA, 2002). De acordo com Guillén e Cabo (2002) e Marina *et al.* (2009), óleos de boa qualidade devem ter índice de *p*-anisidina inferior a 10.

5.4 Valor total de oxidação (Totox)

O valor Totox é a medida da oxidação total, incluindo compostos de degradação. É a combinação do índice de peróxidos e índice de *p*-anisidina (Valor

Totox = 2 índice peróxidos + índice de *p*-anisidina). Durante a oxidação lipídica, primeiramente é observado um aumento no índice de peróxidos e, posteriormente, uma queda devido a decomposição dos hidroperóxidos. Os índice de peróxidos e *p*-anisidina refletem o nível de oxidação no início, e fases posteriores da reação, respectivamente. O valor Totox mede tanto hidroperóxidos quanto os produtos da degradação e fornece uma estimativa progressiva da deterioração oxidativa de óleos e gorduras (RIBEIRO, 2013). Considera-se que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar um valor Totox inferior a 10 (BERSET; CUVELIER, 1996). Ainda, de acordo com Matthäus, Haase e Unbehend (2009), o valor Totox limite para óleo de fritura é 30.

5.5 Compostos polares totais

São compostos de degradação que têm polaridade maior que os triacilgliceróis e que correspondem aos não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica. A quantificação dos compostos polares totais tem sido considerada como um parâmetro útil na avaliação da qualidade de óleos termoxidados (DOBARGANES; PÉREZ-CAMINO; MARQUÉZ-RUIZ; 1989). A determinação de compostos polares totais, na maioria dos casos, é o método que fornece a medida mais segura do processo de deterioração e quantifica de forma direta os compostos de alteração não voláteis (JORGE, 2010). É um dos indicadores mais utilizados para avaliação da qualidade do óleo, importante em relação a saúde pública (CHEN *et al.*, 2013).

O Brasil não tem regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras sob aquecimento. A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) recomenda, para óleos de fritura, por meio de Informe Técnico, que o teor de compostos polares não seja maior que 25% (BRASIL, 2004).

5.6 Índice de refração

Este índice é definido como a relação existente entre a velocidade da luz no ar e no óleo, referindo-se a massa molecular, ao comprimento da cadeia de ácido graxo, ao grau de insaturação e de conjugação. É afetado por alguns fatores como teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (GUNSTONE, 2011).

O índice de refração dos óleos e das gorduras aumenta com o aumento do comprimento da cadeia e também com a insaturação, e está relacionado com o índice de iodo, que permite conhecer o grau de insaturação das moléculas. A determinação do índice de refração tem grande utilidade no controle do processo de hidrogenação (JORGE, 2009).

5.7 Índice de iodo

O índice de iodo é um indicador utilizado para avaliar as propriedades dos óleos e gorduras. A ligação dupla carbono-carbono nos compostos orgânicos tem alta reatividade, e a oxidação pelo ar pode causar geração de calor (KAIBO, 2017). 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 aumenta o grau de saturação da amostra, tornando-a imprópria para o consumo humano. Pode ser calculado pela composição em ácidos graxos utilizando fatores específicos para cada ácido graxo insaturado (JOSEPH-NATHAN, 1982).

5.8 Índice de saponificação

Define-se como o peso do hidróxido de potássio (KOH), em mg, necessário para saponificar os ácidos graxos resultantes da hidrólise de um grama de óleo/gordura. Esse parâmetro é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos que compõem a amostra; quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação (GUNSTONE, 2011).

5.9 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa constitui parâmetro global para avaliação da qualidade de óleos e gorduras que não depende apenas da sua composição química e da qualidade da matéria-prima. Reflete também as condições a que os óleos foram submetidos durante o processamento e armazenamento até o momento em que se realiza a determinação do período de indução (HILL, 1994; GUTIÉRREZ-ROSALES, 1989). É avaliada com o óleo ou gordura submetido ao teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas e um ponto final é escolhido, no qual se observam sinais de deterioração oxidativa. Para se acelerar a oxidação, os

testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação, porém, o aquecimento é o meio mais utilizado e eficiente (ANTONIASSI, 2001). A determinação da estabilidade oxidativa baseada no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvida por Hadorn e Zurcher (1974), utilizando o equipamento denominado Rancimat.

Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo (mantido sob aquecimento em temperatura que varia de 100 a 140°C), depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis (principalmente ácido fórmico), gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água. Assim, é medido o período de indução que é expresso em horas, definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou considerável mudança na taxa de oxidação. É um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo para se avaliar diferentes tipos de óleos, alterações na composição em ácidos graxos, eficiência da adição de antioxidantes, entre outros (ANTONIASSI, 2001; GUNSTONE, 2011).

5.10 Matéria insaponificável

A composição da matéria insaponificável nos óleos vegetais é importante como um critério adicional à composição de compostos bioativos, inclui as substâncias presentes em óleos que são solúveis em solventes não polares (O'BRIEN, 2008). Essas substâncias naturalmente presentes, são os esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos (GUNSTONE, 2011).

Tanto a matéria insaponificável, quanto as suas frações isoladas são importantes compostos funcionais, que podem ter o potencial de retardar a degradação de ácidos graxos insaturados nos sistemas lipídicos (FARHOOSH; TAVASSOLI-KAFRANI; SHARIF, 2009). Os óleos brutos, obtidos por prensagem a frio, possuem vida de prateleira longa, sem a necessidade da adição de antioxidantes, devido ao arraste da matéria insaponificável e seus compostos bioativos durante o processo de extração (HERNANDEZ; KAMAL-ELDIN, 2013).

6 COMPOSTOS BIOATIVOS

Na relação entre dieta, saúde e bem estar, os alimentos funcionais desempenham um papel destacado. Existem muitas definições em todo o mundo

para alimentos funcionais. Segundo a Comissão Europeia sobre Ciência de Alimentos Funcionais na Europa, um alimento só pode ser considerado funcional se, juntamente com o impacto nutricional básico, apresentar efeitos benéficos em uma ou mais funções no organismo humano, melhorando as condições gerais e físicas e/ou diminuindo o risco de evolução das doenças (DOYON; LABRECQUE, 2008). A demanda do consumidor por alimentos com maiores efeitos benéficos, levou as indústrias alimentícias a aumentarem a produção de alimentos funcionais, que representam uma parcela significativa de novos produtos (BERNACCHIA; PRET; VINCI, 2014). Graças a sua composição em compostos bioativos, a chia, gergelim e linhaça, tanto as sementes quanto os óleos, vêm se destacando como ingredientes alimentícios com propriedades funcionais.

Os compostos bioativos são constituintes não nutricionais e ocorrem tipicamente em pequenas quantidades nos alimentos. Dietas ricas em alimentos de origem vegetal, sugerem que esses alimentos são capazes de exercer influência na redução do risco do desenvolvimento de doenças crônicas como: doenças cardiovasculares, distúrbios metabólicos, doenças degenerativas, processos inflamatórios e cânceres (MOO-HUCHIN *et al.*, 2014). Sintetizados por tecidos vegetais, são substâncias orgânicas, de baixa massa molecular, não são indispensáveis, nem sintetizados pelo organismo humano e apresentam ação protetora na saúde humana quando presentes na dieta em quantidades significativas (AZMIR *et al.*, 2013). São encontrados em frutas, vegetais e grãos integrais, incluem uma classe de compostos extremamente heterogêneos (compostos polifenólicos, carotenoides, tocoferóis, fitosteróis e compostos organossulfurados) com diferentes estruturas químicas (hidrofílicas ou lipofílicas), distribuídos na natureza (GALANAKIS, 2016).

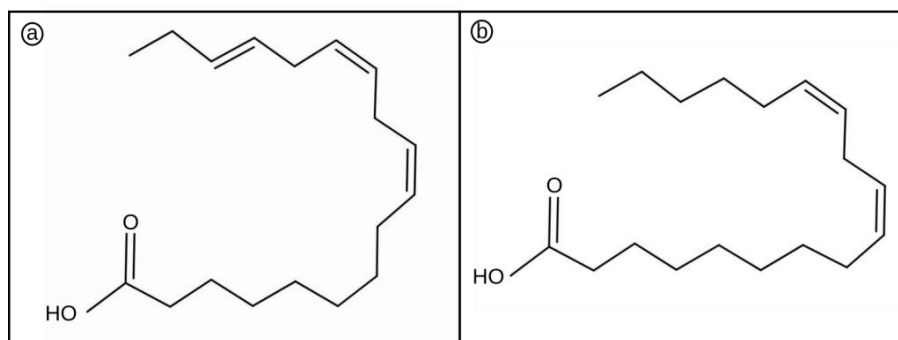
Os óleos vegetais são constituídos por aproximadamente 95% de triacilgliceróis e 2-5% de compostos não glicéridios, e as substâncias benéficas ao organismo estão presentes na fração insaponificável (SHAHIDI, 2005). Apresentam como principais compostos bioativos os ácidos graxos essenciais, carotenoides, compostos fenólicos, fitosteróis e tocoferóis.

6.1 Ácidos graxos essenciais

Os triacilgliceróis são os constituintes majoritários dos óleos vegetais e gorduras animais. O glicerol, um poli-alcoól, esterificado com um, dois ou três ácidos graxos, resultam em monoacilglicerol, diacilglicerol ou triacilglicerol, respectivamente (MU; HOY, 2004). Os ácidos graxos são classificados em saturados e/ou insaturados. Os ácidos graxos insaturados mais comuns contêm um número par de átomos de carbono e ligações duplas na configuração *cis*, com uma, duas e três duplas ligações e são de origem vegetal e animal. Aqueles com quatro ou mais duplas ligações e 20-24 átomos de carbono são encontrados principalmente em óleos de origem marinha (JORGE, 2009). Pertencem a diferentes séries, definidas pela localização da primeira dupla ligação na cadeia de carbono, a partir do terminal metila, identificada pela letra ω . Assim, esses ácidos graxos são classificados em série $\omega 3$, $\omega 6$ e $\omega 9$ (LOTTEMBERG, 2009).

Os ácidos graxos saturados mais comuns nos óleos vegetais são o palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0) e, entre os insaturados, o oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e α -linolênico (C18:3). Durante décadas, os óleos insaturados têm sido recomendados para a saúde do coração, exceto os ácidos graxos saturados, que têm sido alvo de redução, em conjunto com os ácidos graxos *trans*. Já os óleos insaturados são considerados saudáveis, as recomendações dietéticas enfatizam o uso de ácidos graxos insaturados tanto mono, quanto poli-insaturados (BAUM *et al.*, 2012). Os ácidos graxos da família $\omega 6$, derivada do ácido linoleico (C18:2) e a série dos $\omega 3$, derivada do ácido α -linolênico (C18:3), ácidos graxos essenciais (Figura 5), não são sintetizados pelo nosso organismo e a ingestão se dá por via oral.

Figura 5 – Estrutura química dos ácidos graxos essenciais α -linolênico (a) e linoleico (b).



Fonte: Silva (2014).

Ácidos graxos das séries $\omega 3$ e $\omega 6$ são precursores da síntese de prostaglandinas e leucotrienos, envolvidos em processos de coagulação e inflamação. Os $\omega 6$ participam da via inflamatória e os $\omega 3$ ativam a via anti-inflamatória. A produção de eicosanoides pelas plaquetas e células da parede vascular modula processos fisiológicos, minimizando o risco de aterosclerose. O balanço entre a produção das prostaglandinas é essencial à prevenção de complicações trombóticas (LOTTEMBERG, 2009). Já em relação aos ácidos graxos monoinsaturados, populações do Mediterrâneo, reconhecidas pelo alto consumo de ácido oleico, apresentam menor prevalência de obesidade, síndrome metabólica diabetes tipo 2 e eventos cardiovasculares, possivelmente devido ao consumo desse ácido graxo (DE LORGERIL; SALEN, 2006).

Ácido linoleico é abundante na natureza, encontrado nas sementes da maioria das plantas, exceto o coco, cacau e palma. Já, o ácido α -linolênico, é encontrado nos cloroplastos de vegetais de folhas verdes, nas sementes de linhaça, chia e nozes (SIMOPOULOS, 2016).

Os ácidos graxos da série $\omega 3$ são metabolizados a ácido docosaheptaenóico (C22:6, DHA) e ácido eicosapentaenóico (C20:5, EPA) e $\omega 6$ a ácido araquidônico (C20:4), por meio de processos enzimáticos que envolvem aumento no tamanho e no grau de insaturação da cadeia. São essenciais para desenvolvimento e crescimento, desempenham papel fundamental na prevenção e redução de doenças coronarianas, hipertensão arterial diabetes, artrite, câncer e outras doenças inflamatórias e autoimunes (GEBAUER *et al.*, 2006; SIMOPOULOS, 2009). O ácido araquidônico é encontrado em grãos de alimentação animal, produtos lácteos e ovos e o EPA e DHA em óleos de peixes gordos (SIMOPOULOS, 2016).

A ingestão adequada de ácidos graxos pode ser determinada pela razão do consumo de ácidos graxos $\omega 6/\omega 3$ na dieta, bem como a prevenção do aparecimento de doenças como trombose, arritmias, artrite, asma e psoríase (PERINI *et al.*, 2010). Quanto à influência da razão $\omega 6/\omega 3$, Simopoulos (2009) considera que um índice adequado entre $\omega 6$ e $\omega 3$ é importante para a prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares. A proporção de 4:1 foi associada a uma redução de 70% em mortalidade total, o que concorda Caramia (2008), enfatizando que uma dieta adequada proporcionada por uma razão $\omega 6/\omega 3$ de 4:1, pode ser eficaz e necessária para atender aos requisitos do corpo e promover saúde e longevidade.

Nas últimas três décadas, na dieta do oeste dos Estados Unidos, a ingestão de ácido graxo $\omega 6$ aumentou, já o de $\omega 3$ diminuiu, resultando em um grande aumento na proporção $\omega 6/\omega 3$, que era de 1:1 com elevação para 20:1, favorecendo o aparecimento de sobrepeso e obesidade (SIMOPOULOS, 2016). A proporção ideal de ácido graxo deve ser definida de acordo com as necessidades específicas das diferentes doenças, fatores dietéticos importantes, bem como possíveis fatores genéticos que possam condicionar os requisitos desses nutrientes (GÓMEZ CANDELA; BERMEJO LÓPEZ; LORIA KOHEN, 2011).

Segundo Perini *et al.* (2010), no Brasil, informações sobre a razão $\omega 6/\omega 3$ na dieta dos brasileiros são restritas, os resultados de pesquisas existentes incluem a composição em ácidos graxos de alguns alimentos isolados.

No óleo de sementes de chia foi encontrada elevada porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados (79,47%), 62,02% de ácido α -linolênico, 17,36% de ácido linoleico e 10,76% de monoinsaturados (COELHO; SALAS-MELLADO, 2014). As sementes de linhaça marrom apresentaram 53% de ácido α -linolênico, 17% de ácido linoleico e 19% de ácido oleico (BERNACCHIA; PRET; VINCI, 2014).

Os óleos ricos em ácidos graxos insaturados são mais susceptíveis à oxidação, que aumenta proporcionalmente ao número de duplas ligações, logo, o elevado percentual de ácido graxo α -linolênico torna esses óleos menos estáveis.

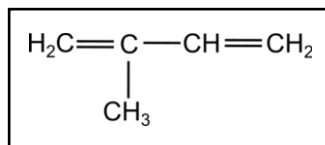
6.2 Carotenoides

São pigmentos coloridos que variam do amarelo claro, laranja ao vermelho escuro, são biossintetizados por todas as bactérias fotossintéticas, cianobactérias, algas, plantas superiores e também por algumas bactérias não fotossintéticas, fungos e leveduras. As cores de muitos pássaros, insetos e invertebrados marinhos também é devido à presença de carotenoides, originários da dieta. Os animais não são capazes de sintetizar os carotenoides, entre eles, a astaxantina, e precisam da dieta como fonte desses compostos (NAMITHA; NEGI, 2010).

Nos alimentos são tetraterpenoides compostos por 40 carbonos formados pela união cauda-cabeça de oito unidades isoprenoides (Figura 6) com cinco carbonos, exceto na posição central, onde a junção ocorre no sentido cauda-cauda, invertendo assim a ordem e resultando numa molécula simétrica. A característica de maior destaque nestas moléculas é um sistema extenso de duplas ligações conjugadas

que é cromóforo e confere aos carotenoides as suas atraentes cores (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Figura 6 – Estrutura química do isopreno.



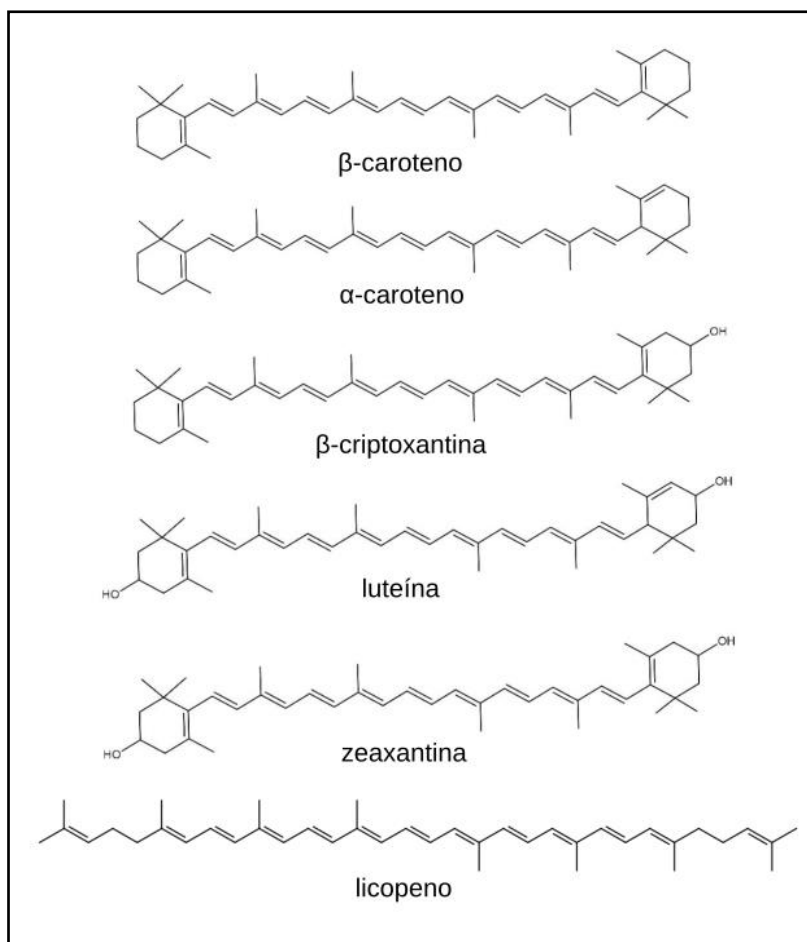
Fonte: Morais (2012).

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 (Figura 7), já compreendem por volta de 70% do total consumido (BRITTON; LIAAEN-JENSEN; PFANDER, 2009). O β -caroteno, α -caroteno e β -criptoxantina são pró-vitaminas A. Basicamente, a estrutura da vitamina A (retinol) é a metade da molécula do β -caroteno, com uma molécula de água adicionada no final da cadeia poliênica. Conseqüentemente, o β -caroteno é o carotenoide de maior potência vitamínica A e ao qual se atribui 100% de atividade (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008).

Os carotenoides classificam-se em carotenos ou xantofilas. Os carotenos são hidrocarbonetos poliênicos com variados graus de insaturação e as xantofilas são sintetizadas a partir dos carotenos. Em decorrência da presença das insaturações, os carotenoides são sensíveis à luz, temperatura, acidez, bem como reações de oxidação. São compostos hidrofóbicos, lipofílicos, insolúveis em água e solúveis em solventes, como acetona, álcool e clorofórmio (AMBRÓSIO; SIQUEIRA CAMPOS; DE FARO, 2006).

Frutos e vegetais são geralmente considerados como contribuintes importantes para uma dieta saudável e sua ingestão é extremamente útil para reduzir o risco de doenças específicas como cânceres, doenças cardiovasculares, defeitos do tubo neural e cataratas. Componentes bioativos de frutos e vegetais, como carotenoides, ácido fólico e fibras alimentares parecem desempenhar papéis importantes na prevenção dessas doenças (SAINI; NILE; PARK, 2015).

Figura 7 – Estrutura química de alguns carotenoides.

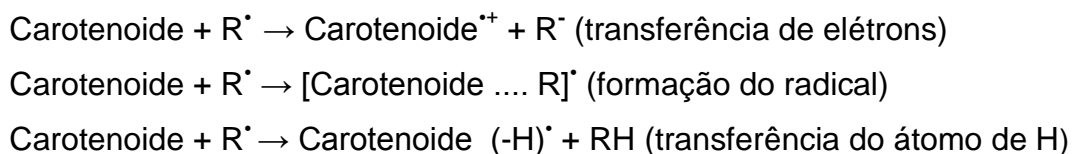


Fonte: adaptado de Rao e Rao (2007).

Os carotenoides atuam como antioxidantes biológicos e possivelmente desempenham um papel importante na saúde humana, protegendo células e tecidos dos efeitos nocivos dos radicais livres e do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), que pode ser formado pela transferência de energia eletrônica de um composto, em estado excitado, para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$). Em sistemas biológicos, moléculas como porfirinas, clorofilas e riboflavina podem levar à formação do $^1\text{O}_2$, acarretando efeitos deletérios como alteração do DNA e peroxidação de lipídios (UENOJO; MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

Os carotenoides se acumulam na pele, oriundos de uma dieta normal e não suplementada, conferem benefício fotoprotetor (na pele branca levemente pigmentada), que está diretamente ligado à sua concentração no tecido, também parecem contribuir de forma mensurável e significativa com a cor da pele humana normal (ALALUF *et al.*, 2002). Quanto à eliminação de radicais oxidantes por carotenoides, três caminhos de reação são considerados (Figura 8).

Figura 8 – Reação entre carotenoides e radicais.



Fonte: Skibsted (2012).

A eficácia dos carotenoides como antioxidantes também depende da sua interação com outros coantioxidantes, especialmente vitaminas E e C. Os carotenoides podem, no entanto, perder a eficácia de antioxidantes em altas concentrações ou em alta pressão de oxigênio. O β -caroteno pode agir como um pró-oxidante em altas pressões de oxigênio e altas concentrações do carotenoide. Uma vez que os carotenoides em sistemas biológicos estarão sempre associados com outros sistemas de óxido-redução, a interação com outros antioxidantes poderá gerar efeitos sinérgicos. Sabe-se que a estrutura dos carotenoides exerce grande influência sobre a atividade antioxidante, a cataxantina e a astaxantina apresentam melhores atividades anti-oxidantes que o β -caroteno ou zeaxantina (UENOJO; MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

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

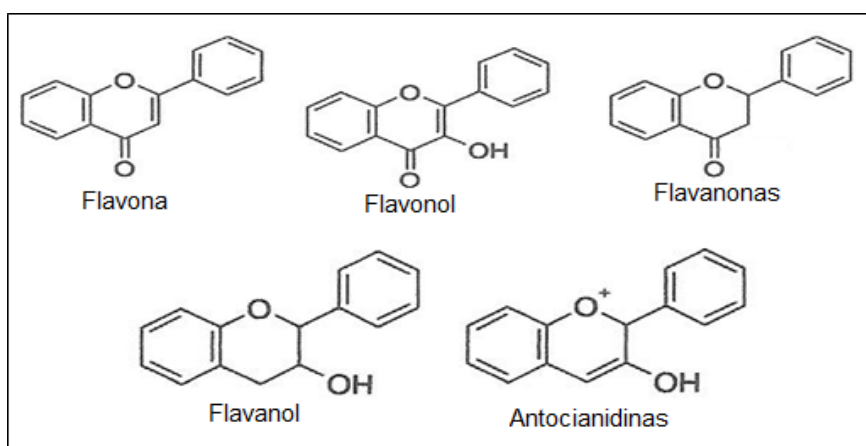
Carotenoides estão presentes em óleos vegetais. O óleo de colza prensado a frio contém 0,5-1,5 mg de carotenoides totais/100 g (FRANKE *et al.*, 2010). Veronezi e Jorge (2012) encontraram 26,8 e 26,03 $\mu\text{g/g}$ de carotenoides totais, na fração lipídica de sementes de abóboras mini paulista e menina brasileira, respectivamente. Silva e Jorge (2014) estudando óleos de sementes de melão constataram a existência de 6,3 $\mu\text{g/g}$ de carotenoides totais.

6.3 Compostos fenólicos

Um termo genérico que se refere a um grande número de compostos (mais de 8.000) amplamente distribuídos em todo reino vegetal, são metabólitos secundários,

caracterizados por ter pelo menos um anel aromático, com um ou mais grupos hidroxila ligados. Os fenólicos variam de compostos simples, de baixo peso molecular, de um único anel aromático a taninos complexos e polifenóis derivados (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2006; PEREIRA *et al.*, 2009). De acordo com as Figuras 9 e 10 podem ser classificados com base no número e arranjo de seus átomos de carbono em flavonoides (flavona, flavonol, flavanonas, flavanol e antocianidinas) e não flavonoides (ácidos fenólicos, hidroxicinâmicos, hidroxibenzóicos) respectivamente, estilbenos e outros; são comumente encontrados conjugados com açúcares e ácidos orgânicos (CROZIER; JAGANATH; CLIFFORD, 2006).

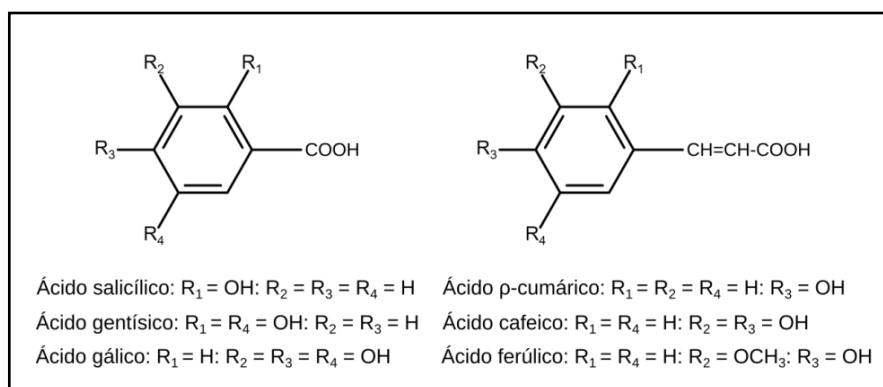
Figura 9 – Estrutura genérica da maior classe de flavonoides e arranjos de seus átomos de carbono em flavonoides.



Fonte: Balasundram, Sundram e Samman (2006).

Os flavonóis são representados principalmente por quercetina, kaempferol e miricetina. O número de estudos realizados para o uso de flavonóides em várias áreas da indústria vem aumentando, devido às suas propriedades antioxidantes na área de alimentos, medicina e agricultura (SHAHIDI; AMBIGAIPALAN, 2015). Os compostos fenólicos são oriundos do metabolismo secundário de plantas, atuam como mecanismos de defesa vegetal contra o estresse ambiental e ataque de outros organismos; nos alimentos, esses compostos contribuem com as propriedades sensoriais (cor, amargor e adstringência) que irão influenciar a sua aceitação (DE OLIVEIRA; DE CARVALHO; MELO, 2014).

Figura 10 – Estruturas químicas dos principais fenólicos derivados do ácido benzoico (a) e ácido cinâmico (b).



Fonte: adaptado de Silva (2014).

A oxidação lipídica é uma grande preocupação na indústria alimentícia, pois gera produtos que são indesejáveis pela degradação de lipídios e produção de compostos voláteis.

As mudanças sensoriais ocorridas levam à destruição de componentes essenciais, diminuindo o valor nutricional e formando compostos tóxicos indesejáveis durante o processamento. A alternativa para evitar a oxidação lipídica em alimentos é o uso de antioxidantes naturais, que têm melhor aceitação pelos consumidores. Frutos, legumes, cereais e especiarias são produtos que apresentam em sua constituição compostos com ação antioxidante, dentre os quais os compostos fenólicos se destacam (DIMITRIOS, 2006).

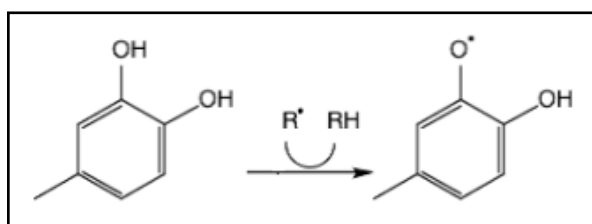
Segundo Zhang *et al.* (2009), a toxicidade de compostos antioxidantes sintéticos intensificou pesquisas sobre fontes naturais destes compostos, principalmente em frutos e vegetais. A maioria dos compostos fenólicos não é encontrada no estado livre na natureza, mas sob forma de ésteres ou de heterosídeos, sendo, portanto, solúveis em água e em solventes orgânicos polares. Antioxidantes sintéticos são deletérios para saúde humana e a busca por antioxidantes naturais, menos tóxicos é crescente em muitos países que priorizam a segurança alimentar.

Os antioxidantes naturais podem ser usados para consumo humano em relação à promoção da saúde e prevenção de doenças, entre os fitoquímicos que possuem capacidade antioxidante, os compostos fenólicos são um dos grupos mais importantes (JAHANGIR *et al.*, 2009). Quando ingeridos, protegem também o organismo contra o stresse oxidativo (BENZIE; WACHTEL-GALOR, 2011). Muitos

desses compostos (ácido ascórbico, tocoferóis, carotenóides, polifenóis) são capazes de neutralizar espécies reativas de oxigênio (ROS). Exemplos de produtos comercializados com base nos possíveis benefícios dos antioxidantes incluem alimentos integrais e bebidas (açai, *gogi berry*, chá verde, hibisco, *Ginkgo biloba*) bem como substâncias isoladas, comercializadas, principalmente como suplementos alimentares (ácido ascórbico, licopeno, selênio) ou adicionados aos alimentos (vitamina E) (FINLEY *et al.*, 2011).

O potencial de captação de radicais livres está diretamente ligado ao potencial de oxidação dos polifenóis. Estes compostos apresentam elevada facilidade em doar o hidrogênio do grupo hidroxila fenólico, dando origem a um radical fenoxila (Figura 11). Deste modo, os compostos fenólicos podem exercer a sua ação antioxidante sequestrando os radicais livres (MORAIS, 2012).

Figura 11 – Captação de radicais livres por compostos fenólicos.



Fonte: Krinsky (2003).

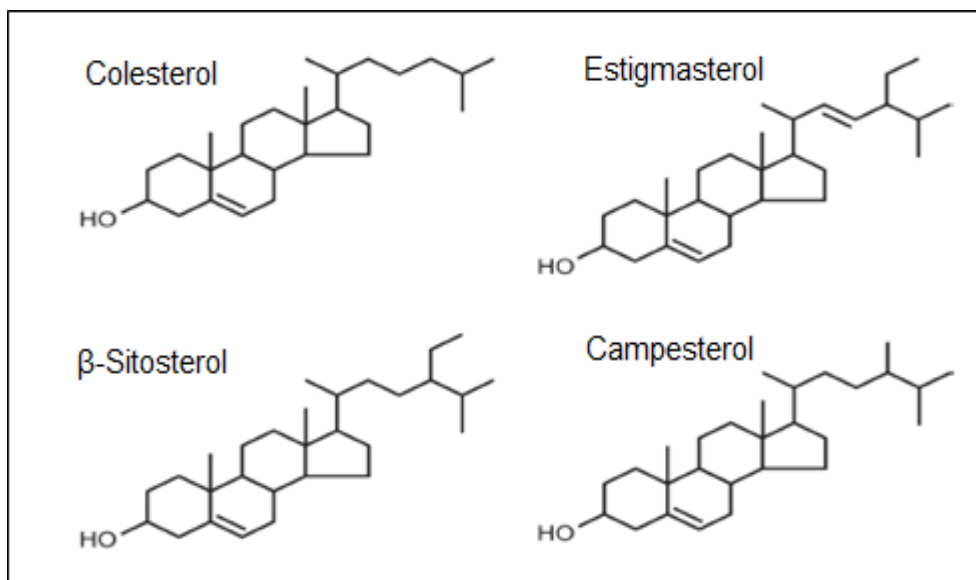
Vários estudos epidemiológicos sugerem que uma alta ingestão de alimentos ricos em antioxidantes naturais aumenta a capacidade antioxidante do plasma e reduz o risco de alguns tipos de câncer, doenças cardíacas e acidentes vasculares cerebrais. A ingestão dietética de flavonóides para a população brasileira foi estimada em 60-106 mg/dia. Embora os estudos indiquem uma ingestão razoável destes compostos, não está claro quanto do valor ingerido é absorvido, e responsável pelos efeitos biológicos esperados (SHASHIREKHA; MALLIKARJUNA; RAJARATHNAM, 2015).

6.4 Fitosteróis

Os esteróis são componentes essenciais das membranas celulares, produzidos por animais e plantas. O colesterol é exclusivamente um esteroide animal. Mais de 40

esteróis de plantas (ou fitosteróis) foram identificados, mas β -sitosterol, campesterol e estigmasterol são os mais abundantes (Figura 12).

Figura 12 – Estrutura química do colesterol e fitosteróis.



Fonte: Silva (2014).

Os fitosteróis são classificados de acordo com a presença ou ausência de insaturações, se subdividem em esteróis ou estanois, respectivamente. Compostos com 28 ou 29 carbonos, diferindo do colesterol (27 carbonos) pela presença de um radical metila ou etila adicional na cadeia carbônica com ramificações (NUGUYEN, 1999). Estão presentes na fração insaponificável dos óleos vegetais, não são sintetizados em seres humanos, pouco absorvidos e são excretados mais rapidamente do fígado do que o colesterol, o que explica sua baixa presença nos tecidos humanos (RAJU *et al.*, 2013). Atuam na diminuição da absorção de colesterol no intestino delgado por um mecanismo de competição, com consequente aumento na excreção fecal.

Esta competição ocorre porque a estrutura química dos fitosteróis é semelhante à do colesterol, diferindo no tamanho da cadeia (28 ou 29 carbonos) (WOYENGO; RAMPRASATH; JONES, 2009). Fontes ricas de fitosteróis incluem leguminosas, gergelim, grão de bico, lentilhas, ervilhas, cereais, trigo, milho, centeio, cevada, óleos vegetais, incluindo óleo de milho, pecã, pinho, pistache, amendoim, castanha de caju e amêndoas, o seu consumo reduz a absorção intestinal de colesterol, levando a uma diminuição no sangue dos níveis de colesterol LDLc

(lipoproteína de baixa densidade) e redução do risco de doença cardiovascular. Recomenda-se 2 g/dia de fitosteróis, não oferecendo riscos à saúde, há evidências crescentes que os fitosteróis podem potencialmente prevenir o desenvolvimento de câncer (WOYENGO; RAMPRASATH; JONES, 2009).

O principal mecanismo pelo qual os fitosteróis diminuem os níveis de LDLc é através da redução (30-50%) na absorção intestinal de colesterol. Essa redução pode ser mediada por alguns mecanismos, dentre os quais se destaca a competição com o colesterol pela solubilização nas micelas mistas na luz intestinal, diminuindo a quantidade de colesterol disponível para absorção (COHN *et al.*, 2010).

O consumo de produtos enriquecidos com fitosteróis diminui as concentrações do colesterol LDLc e pode prevenir o desenvolvimento da aterosclerose. Alguns dados confirmam esta hipótese, com a redução da placa aterosclerótica após o consumo de fitosterol (BRUFAU; CANELA; RAFECAS, 2008).

Os fitosteróis e os seus ésteres de ácidos graxos são compostos bastante estáveis e sofrem degradação durante o processamento do óleo a altas temperaturas, na presença de oxigênio. A oxidação da fração de fitosterol pode ocorrer, da mesma forma que a do colesterol (RAJU *et al.*, 2013).

Segundo Penz (2010), o aquecimento do azeite de oliva a 180°C/30 min. não levou a perda dos fitosteróis ocorrendo inclusive elevação de seus níveis. Esse fato pode ser devido ao aumento da solubilidade desses compostos com a elevação da temperatura.

Em estudo com 14 ensaios randomizados, envolvendo um total de 531 voluntários, foi avaliado o efeito dos fitostanóis *versus* o efeito dos fitosteróis quando foram administradas as doses que variavam entre 0,6 g a 2,5 g/dia a indivíduos saudáveis e hipercolesterolêmicos durante um período que variava de 3 a 16 semanas. Não houve diferença significativa tanto estatística como clinicamente entre estanois e esteróis, segundo o que foi observado, em relação as suas propriedades em modificar os níveis de colesterol total, colesterol LDLc ou triglicerídes (TALATI, *et al.*, 2010).

Os óleos vegetais (Tabela 1) têm grandes quantidades de fitosteróis, com várias propriedades funcionais, tais como efeito hipo-colesterolêmico, efeito antioxidante, atividade anticancerígena e atividade imunomoduladora, no entanto, o efeito de redução do colesterol tem sido a atração para estudos de pesquisa (WADIKAR; LAKSHMI; PATKI, 2017).

Tabela 1 – Fontes de fitosteróis em óleos vegetais.

Óleos	Fitosteróis totais (mg/100 g)
Coco	91
Milho	952
Algodão	327
Chia*	413
Gergelim**	618
Linhaça	338
Oliva	176
Amendoim	206
Farelo de arroz	1055
Soja	221
Trigo	553
Palma	49

Fonte: adaptado de Wadikar, Lakshmi e Patki (2017);

* Ciftci, Przybylski e Rudzińska (2012); ** Lu *et al.* (2007).

6.5 Tocoferóis e tocotrienóis

Os tocoferóis são compostos apolares e lipossolúveis que são derivados de um composto chamado tocol e têm atividade de vitamina E. Consistem em um anel de cromanol e uma cadeia hidrocarbonada de 16 átomos de carbono. Existem quatro tipos de tocoferóis; α -, β -, γ - e δ -tocoferol que diferem uns dos outros com diferentes grupos laterais (R_1 e R_2) no anel de cromanol, que pode ser um grupo metila ou hidrogênio (Figura 13a).

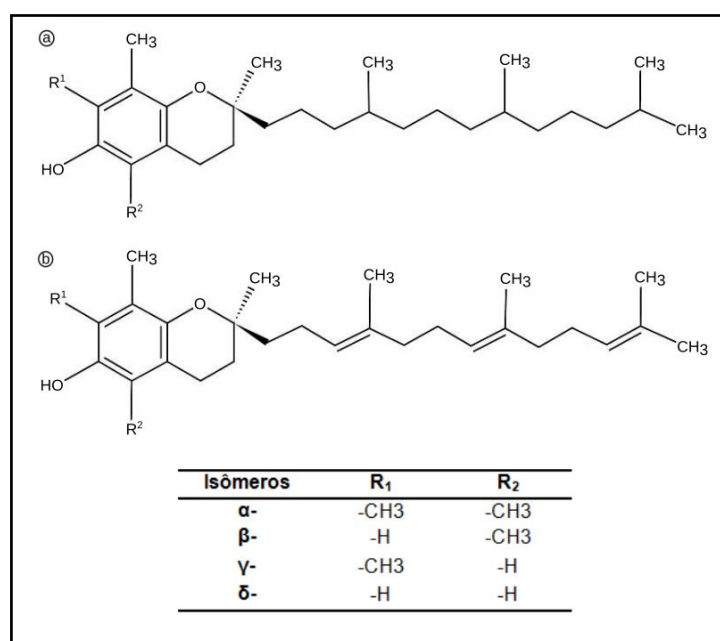
O α -tocoferol é metilado tanto em R_1 quanto em R_2 , o β - e o γ -tocoferol têm um grupo hidrogênio e um grupo metila cada um, e diferem um do outro na posição do grupo metila. O δ -tocoferol tem dois átomos de hidrogênio e, portanto, o menor peso molecular (GREGORY, 2007).

Os tocotrienóis são idênticos aos tocoferóis, com exceção da presença de três duplas ligações na cadeia carbônica dos tocotrienóis, enquanto os tocoferóis apresentam cadeia alifática saturada (Figura 13b) (DUNFORD, 2001).

Nos óleos vegetais, os tocoferóis protegem os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica, e no organismo humano apresentam atividade biológica de

vitamina E, com atividade antioxidante *in vivo* e *in vitro* (AZZI; STOCKER, 2000). A vitamina E possui considerável atividade biológica, é considerada um dos principais antioxidantes, uma vez que protege membranas celulares de oxidação e lipoproteínas de baixa densidade contra a peroxidação lipídica. Além da sua atividade antioxidante e sua capacidade de eliminar os radicais livres, pode reduzir o risco de câncer e prevenir a progressão das lesões pré-cancerosas.

Figura 13 – Estrutura química do (a) tocoferol e (b) tocotrienol.



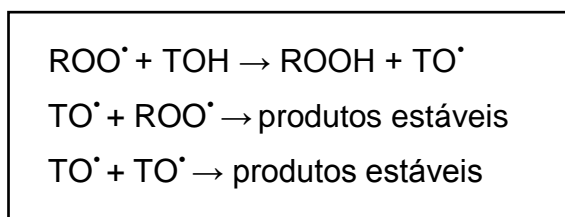
Fonte: Silva (2014).

A vitamina E está presente nos tecidos das plantas e, em menor quantidade, nos alimentos de origem animal, como ovos e fígado (PINHEIRO-SANT'ANA *et al.*, 2011). Assim, o conhecimento do conteúdo de vitamina E nos alimentos é de grande importância para garantir a ingestão diária ideal como fator essencial na saúde humana (SÁNCHEZ-PÉREZ *et al.*, 2000). Os óleos vegetais são considerados as fontes mais importantes, seguidas por sementes oleaginosas e vegetais de folhas verde escuro (KRINSKY, 2003).

Entre esses alimentos, os óleos são muito estudados e bem caracterizados quanto ao conteúdo de vitamina E (PINHEIRO-SANT'ANA *et al.*, 2011). Os tocoferóis (TOH) e tocotrienóis apresentam capacidade antioxidante porque são capazes de doar hidrogênio aos radicais peroxila (ROO[•]), originados pela oxidação lipídica, formando um hidroperóxido (ROOH) e um radical tocoferoxila (TO[•]) (Figura

14) que possuem menor capacidade de propagar a peroxidação lipídica se comparado com o radical peroxila (LAMPI *et al.*, 1999). Assim, aumentam a estabilidade oxidativa de óleos vegetais, além de reduzirem a peroxidação de ácidos graxos poli-insaturados e os danos causados pelo radical peroxila ao endotélio vascular e tecido cardíaco (CLARKSON; THOMPSON, 2000).

Figura 14 – Mecanismo de ação dos tocoferóis.



Fonte: Lampi *et al.* (1999).

Estão principalmente localizados nas membranas de células e organelas, onde podem exercer seu efeito protetor máximo, mesmo quando sua razão de concentração pode ser apenas uma molécula para cada 2.000 moléculas de fosfolipídios, atuam de pronto contra a peroxidação lipídica, protegendo as membranas celulares do ataque de radicais livres. O α -tocoferol inibe a produção de novos radicais livres, enquanto o γ -tocoferol os neutraliza (RIZVI *et al.*, 2014).

A capacidade antioxidante dos tocoferóis *in vivo* segue a ordem $\alpha > \beta > \gamma > \delta$, já *in vitro*, a ordem é inversa, embora alguns estudos demonstrem que é a mesma, várias pesquisas comprovam o contrário (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996).

Quando o processo de lipoperoxidação é intenso, o tocoferol pode ser totalmente convertido perdendo sua ação como antioxidante. Entretanto, a vitamina C e glutadiona entre outras, podem regenerá-lo a tocoferol novamente (YANKAH, 2006).

Segundo Rizvi *et al.* (2014), a vitamina E é fortemente dependente da vitamina C, da vitamina B₃, selênio e glutadiona. Uma dieta rica em vitamina E não pode ter um efeito satisfatório, a menos que também seja rico em alimentos que forneçam esses outros nutrientes.

Ao óleo de milho foram adicionados tocoferóis e tocotrienóis com concentrações entre 100-5.000 mg/kg para investigação da capacidade antioxidante. Menores concentrações de α -tocoferol e α -tocotrienol foram mais eficientes, do que

concentrações mais elevadas na prevenção da formação de hidroperóxidos, o efeito pró-oxidante foi encontrado em concentrações superiores a 700 mg/kg. Em contraste, o δ -tocoferol, δ -tocotrienol e γ -tocotrienol não mostraram efeitos pró-oxidantes e exibiram atividade antioxidante dependente da concentração (DOLDE; WANG, 2011).

A estabilidade dos tocoferóis e tocotrienóis pode ser influenciada pelo sistema em que estão presentes, em alimentos pela composição de ácidos graxos de sua fração lipídica, que difere mesmo entre diferentes cultivares da mesma cultura, armazenamento e processamento de matérias-primas e métodos de aquecimento empregados (SHAHIDI; DE CAMARGO, 2016). Os óleos refinados contêm teor reduzido em até 80%, de acordo com as condições de processamento e armazenamento, devido à exposição à luz, oxigênio e elevadas temperaturas. A espécie do vegetal, as condições climáticas de crescimento e colheita, estágio de maturação das sementes, presença de ácidos graxos insaturados, processos de extração e refinação do óleo influenciam na quantidade de tocoferóis e tocotrienóis (DEL CARO *et al.*, 2006).

Silva e Jorge (2014) estudando os óleos de sementes de uva, goiaba, melão, maracujá, abóbora e tomate, encontraram 270 mg/kg de tocoferóis totais, destacando-se o γ -tocoferol para o óleo de sementes de melão.

Nos óleos de semente de quatro variedades de abóbora, o β -tocoferol estava presente em apenas duas, já o α - e δ -tocoferol se apresentavam em maior quantidade, com destaque para o δ -tocoferol (SHAHIDI; DE CAMARGO, 2016).

Um estudo demonstrou que o teor de α -tocoferol varia muito em azeites de oliva comerciais. Considerando uma ingestão diária de 30 g, o azeite poderia fornecer uma média de 50% da ingestão diária necessária de α -tocoferol (12 mg de vitamina E). Um alimento é considerado fonte de vitamina E, desde que seu consumo ofereça um suplemento de pelo menos 15%, portanto, os azeites extra virgens comerciais são considerados fontes de vitamina E (CAPORASO *et al.*, 2015).

Os tocoferóis estão relacionados a muitos benefícios para a saúde e desempenham um papel crucial na prevenção de certos tipos de câncer e doenças cardiovasculares. Devido à atividade antioxidante geralmente maior de tocotrienóis em comparação com seus homólogos de tocoferol, o desenvolvimento de cultivares

de alto tocotrienol por geneticistas agrônômicos deve ser priorizado (SHAHIDI; DE CAMARGO, 2016).

7 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

Atenção considerável deve ser dada às substâncias com propriedades antioxidantes, que possivelmente reduzem os riscos e perigos inerentes a ação de radicais livres. As espécies reativas de oxigênio na forma de ânion superóxido, peróxido de hidrogênio e radical hidroxila são subprodutos naturais do metabolismo do corpo. Quando presentes em excesso podem atacar moléculas biológicas, como lipídios, proteínas, enzimas, DNA e RNA, levando a injúria da célula ou tecido associado com doenças degenerativas (AMAROWICZ *et al.*, 2004).

Apesar do corpo de mamíferos possuir certos mecanismos de defesa para combate e redução ao dano oxidativo, evidências epidemiológicas indicam que o consumo de alimentos contendo fitonutrientes como os antioxidantes em geral, flavonoides e outros polifenóis, é vantajoso para a saúde (PULIDO; BRAVO; SAURA-CALIXTO, 2000).

Os radicais livres atuam de maneira deletéria também sobre os alimentos por meio da oxidação lipídica, que é uma grande preocupação econômica na indústria de alimentos, porque afetam muitas características de qualidade, como sabor (rancidez), cor, textura e valor nutritivo dos alimentos (CHAIYASIT *et al.*, 2007). A aplicação de antioxidantes sintéticos foi introduzida na indústria de alimentos na década de 1940, quando se descobriu que o butil-hidroxianisol (BHA) retardava a oxidação. Antioxidantes sintéticos comuns atualmente utilizados pela indústria alimentar incluem BHA, butil-hidroxitolueno (BHT), galato de propila (GP) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ). No entanto, o uso de antioxidantes sintéticos agora é limitado devido a crescente preocupação com os seus potenciais efeitos cancerígenos. Como opção surgiram os antioxidantes naturais oriundos de plantas e seus constituintes. Frutos, vegetais, especiarias, ervas, cereais, grãos, óleos, sementes e chás são fontes importantes de antioxidantes derivados de plantas, especialmente compostos fenólicos, incluindo tocol (SHAHIDI; ZHONG, 2010). Os óleos vegetais apresentam grande variedade de antioxidantes naturais, tais como tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos e esteróis.

Os antioxidantes naturais presentes nos óleos vegetais têm sido foco de interesse científico e tecnológico nas áreas de Ciência de Alimentos e Nutrição, a partir de duas abordagens principais: promoção de maior estabilidade oxidativa dos óleos e bioatividade no organismo humano (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

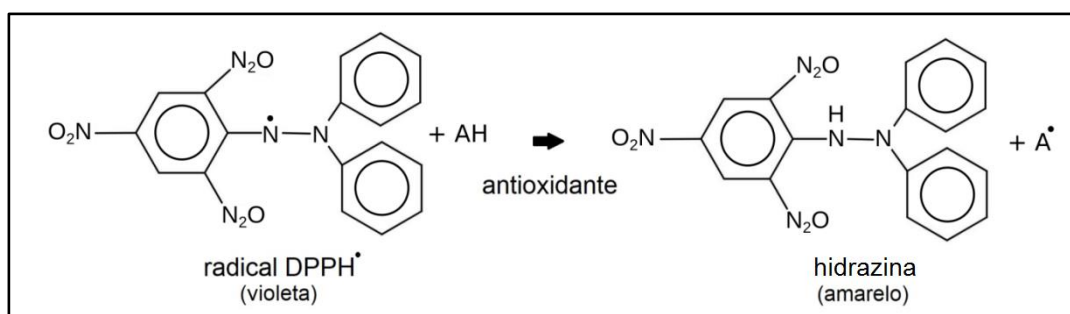
Óleos prensados a frio apresentam elevada vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos, devido a retenção de altos níveis de antioxidantes naturais e, desta forma, promovem benefícios à saúde (PARKER *et al.*, 2003).

Os métodos mais comumente utilizados para avaliar a capacidade antioxidante *in vitro* de compostos isolados, misturas, fluidos biológicos e tecidos, são: DPPH[•], ABTS^{•+}, FRAP, β-caroteno/ácido linoleico e ORAC.

7.1 Método do radical livre DPPH[•]

Para avaliar a atividade antioxidante de compostos ou extratos específicos, a atividade antioxidante pode ser determinada pela reação com um radical estável, 2,2-diphenyl-picrilidrazilo (DPPH[•]) numa solução de metanol. Este ensaio se baseia na medida da capacidade antioxidante de uma determinada substância em sequestrar o radical DPPH[•], reduzindo-o a hidrazina (Figura 15).

Figura 15 – Estrutura química do DPPH[•] e reação com um antioxidante.



Fonte: adaptado de Silva (2014).

Quando uma determinada substância que age como doador de átomos de hidrogênio é adicionada a uma solução de DPPH[•], a hidrazina é obtida com mudança simultânea na coloração de violeta a amarelo pálido. A capacidade redutora do antioxidante é determinada em 30 min pela redução da absorvância, em comprimento de onda de 517 nm (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSSET, 1995; ALVES *et al.*, 2010). Os resultados podem ser expressos em porcentagem de

inibição da oxidação, eficiência antirradical, eficiente de concentração e equivalentes de Trolox (GOURINE *et al.*, 2010).

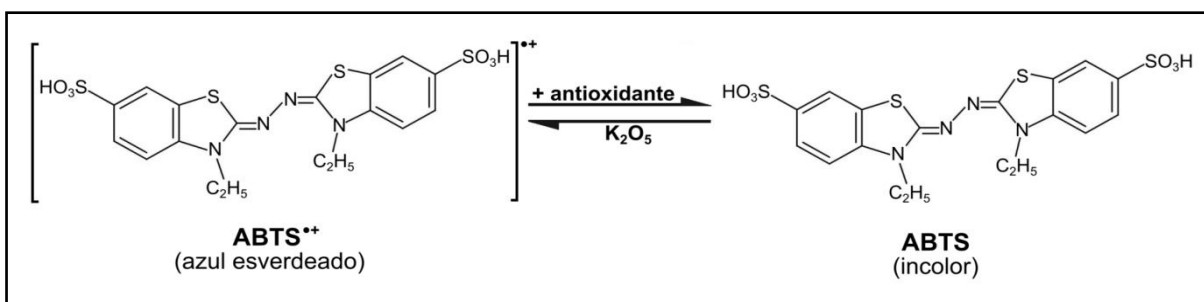
7.2 Método do radical ABTS^{•+}

O método do radical ABTS^{•+} (2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfônico)) é um ensaio muito utilizado para determinação da capacidade antioxidante em óleos vegetais. O radical ABTS^{•+} deve ser gerado por meio de reação química, conforme descrito por Re *et al.* (1999), diferente do DPPH[•] que já vem pronto.

Essa metodologia baseia-se na geração do ABTS^{•+} de cor azul esverdeado por meio da reação do ABTS com persulfato de potássio. Com a adição de um antioxidante ocorre a redução do radical ABTS^{•+} a ABTS promovendo a perda da coloração do meio reacional (Figura 16), em um comprimento de onda normalmente utilizado de 734 nm.

A reatividade das amostras é expressa como equivalentes molares de Trolox (6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-ácido carboxílico), de acordo com Re *et al.* (1999).

Figura 16 – Redução do ABTS^{•+} por um antioxidante e sua formação pelo persulfato de potássio.



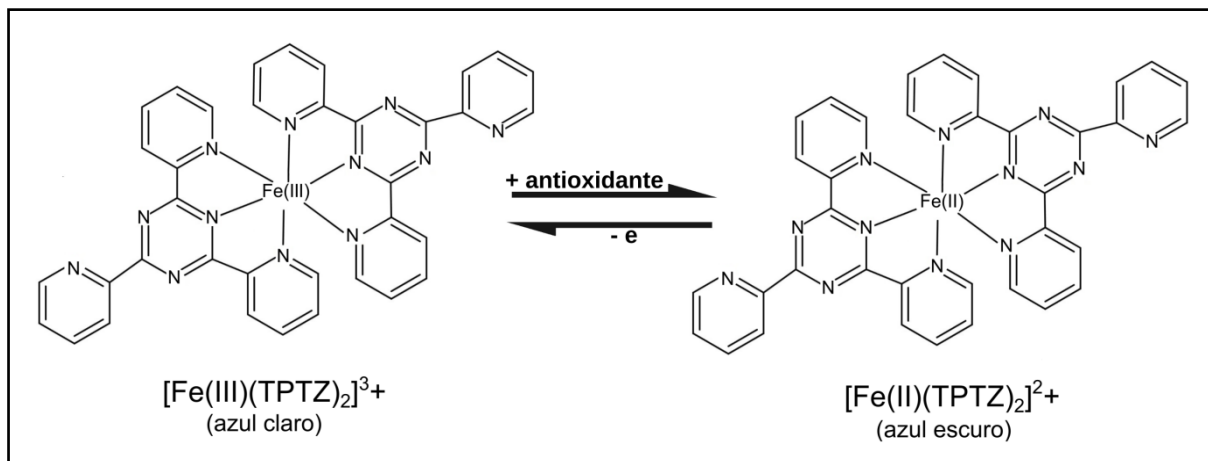
Fonte: adaptado de Silva (2014).

7.3 Método FRAP

Segundo Szydłowska-Czerniak, Karlovits e Dianoczki (2008), o método FRAP - *Ferric Reducing Antioxidant Power* (Poder Antioxidante de Redução do Ferro) é utilizado para a determinação da capacidade dos antioxidantes em reduzir o complexo férrico tripiridiltriazina (Fe⁺³-TPTZ) ao complexo ferroso tripiridiltriazina (Fe⁺²-TPTZ) de coloração azul escura, em meio ácido.

A absorvância da solução é medida a 595 nm (Figura 17). Os resultados da capacidade antioxidante das amostras podem ser expressos como equivalentes de trolox ou equivalentes de sulfato ferroso.

Figura 17. – Redução do complexo Fe^{+3} -TPTZ a Fe^{+2} -TPTZ.



Fonte: adaptado de Silva (2014).

7.4 Método β -caroteno/ácido linoleico

A descoloração (oxidação) do β -caroteno é induzida pelos produtos de degradação oxidativa do ácido linoleico, e é avaliada por medidas espectrofotométricas. O método utiliza Tween 40 como emulsificante, e avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico (MARCO, 1968; MILLER, 1971). Este método determina a capacidade de uma amostra ou composto, de proteger um substrato lipídico da oxidação. A determinação é realizada a 470 nm, na presença e na ausência de um antioxidante (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999). Os resultados são expressos em porcentagem.

7.5 Método ORAC

O método ORAC baseia-se na capacidade de captura de um radical específico, o peroxila, gerado a partir de uma molécula orgânica 2,2-azino-bis-(2-methylpropionamide dihydrochloride) (AAPH). Os radicais atacam a molécula de fluoresceína oxidada que já não emite fluorescência. Na presença dos antioxidantes, a reação do radical peroxila com a fluoresceína faz com que esta mantenha a mesma emissão de fluorescência, então compara-se o decréscimo da

fluorescência, produzida na presença e na ausência de um antioxidante (OU; HAMPCH-WOODILL; PRIOR, 2001). Os resultados são expressos em μMol de trolox/g.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os óleos brutos de chia, gergelim e linhaça, extraídos por prensagem a frio, agem de maneira benéfica na alimentação, fornecem ácidos graxos essenciais, compostos bioativos e apresentam significativa capacidade antioxidante e, possivelmente, contribuem para redução dos riscos de ocorrência de algumas doenças crônicas degenerativas. Quando ingeridos deve se levar em consideração a sua qualidade, dependendo da sua constituição em ácidos graxos, quando submetidos a altas temperaturas produzem compostos tóxicos e sensorialmente inaceitáveis o que pode levar ao comprometimento da saúde do consumidor. Dessa maneira, essa revisão enfatizou a possibilidade do uso de óleos brutos especiais extraídos por prensagem a frio, como fonte de ácidos graxos essenciais e compostos bioativos benéficos à saúde.

REFERÊNCIAS

ABDALA, V. Produção de grãos no Brasil deve crescer 1,6% este ano, diz IBGE. **Agência Brasil**, Rio de Janeiro, 11 abr. 2019. Economia. Disponível em:

<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-04/producao-de-graos-no-brasil-deve-crescer-16-este-ano-diz-ibge>. Acesso em: 6 maio 2019.

ADKINS, Y.; KELLEY, D. S. Mechanisms underlying the cardioprotective effects of omega-3 polyunsaturated fatty acids. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 21, n. 9, p. 781-792, 2010.

ALALUF, S.; HENRICH, U.; STAHL, W.; TRONNIER, H.; WISEMAN, S. Dietary carotenoids contribute to normal human skin color and UV photosensitivity. **The Journal of Nutrition**, Bedford, v. 132, p. 399-403, 2002.

ALFREDO, V. O.; GABRIEL, R. R.; LUÍS, C. G.; DAVID, B. A. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie= Food Science and Technology= Science et Technologie Alimentaire**, London, v. 42, n. 1, p. 168-173, 2009.

ALI, G. M.; YASUMOTO, S.; SEKI-KATSUTA, M. Assessment of genetic diversity in sesame (*Sesamum indicum* L.) detected by amplified fragment length polymorphism markers. **Electronic Journal of Biotechnology**, Valparaiso, v. 10, p. 12-23, 2007.

ALVARENGA, Izaara Carvalho. **Armazenamento e Forneamento de Linhaça.**

Orientador: Maria de Fátima Piccolo Barcelos. 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. L.; AGUIAR, R. M. Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.

AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B.; RAHIMI-MOGHADDAN, P.; BARL, B.; WEIL, J. A. Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. **Food Chemistry**, London, v. 84, n. 4, p. 551-562, 2004.

AMBRÓSIO, C. L. B.; SIQUEIRA CAMPOS, F. A. C.; DE FARO, Z. P. Carotenoids as an alternative against hypovitaminosis A. **Revista de Nutrição= Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 233-243, 2006.

ANANTH, D. A.; DEVIRAM, G.; MAHALAKSHMI, V.; SIVASUDHA, T.; TIETEL, Z. Phytochemical composition and antioxidant characteristics of traditional cold pressed seed oils in South India. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, Seoul, v. 17, p. 416-421, 2019.

ANDERSON, J. W.; BAIRD, P.; DAVIS, R. H.; FERRERI, S.; KNUDTSON, M.; KORAYM, A.; WATERS, V.; WILLIAMS, C. L. Health benefits of dietary fiber. **Nutrition Reviews**, Bethesda, v. 67, n. 4, p. 188-205, 2009.

ANILAKUMAR, K. R.; PAL, A.; KHANUM, F.; BAWA, A. S. Nutritional, medicinal and industrial uses of sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds: an overview. **Agriculturae Conspectus Scientificus**, Zagreb, v. 75, n. 4, p. 159-168, 2010.

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.

AYERZA, R.; COATES, W. **Chia**: rediscovering a forgotten crop of the aztecs. Tucson: The University of Arizona Press, 2005. 197 p.

AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K. M.; MOHAMED, A.; SAHENA, F.; JAHRURUL, M. H.; GHAFUOR, K.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 117, n. 4, p. 426-436, 2013.

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

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.

BARROSO, A. K. M.; TORRES, A. G.; CASTELO BRANCO, V. N.; FERREIRA, A.; FINOTELLI, P. V.; FREITAS, S. P.; ROCHA LEÃO, M. H. M. Linhaça marrom e dourada: propriedades químicas e funcionais das sementes e dos óleos prensados a frio. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 1, p. 181-187, 2014.

- BAUM, S. J.; KRIS ETHEERTON, P. M.; WILLET, W. C.; LICHTENSTEIN, A. H.; RUDEL, L.L.; MAKI, K. C.; WHELAN, J.; RAMSDEN, C. E.; BLOCK, R. C. Fatty acids in cardiovascular health and disease: a comprehensive update. **Journal of Clinical Lipidology**, Atlanta, v. 6, n. 1, p. 216-234, 2012.
- BELTRÃO, N. E. M.; VIEIRA, D. J. **O agronegócio do gergelim no Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2001. p. 121-160.
- BENZIE, I. F. F.; WACHTEL-GALOR, S. **Herbal medicine: biomolecular and clinical aspects**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 500 p.
- BERNACCHIA, R.; PRETI, R.; VINCI, G. Chemical composition and health benefits of flaxseed. **Austin Journal of Nutrition and Food Science**, Jersey, v. 2, n. 8, p. 1045, 2014.
- BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. **Sciences des Aliments**, Dijon, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.
- BIABANI, A. R.; PAKNIYAT, H. Evaluation of seed yield related characters in sesame (*Sesamum indicum* L.) using factor and path analysis. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, Faisalabad, v. 11, p. 1157-1160, 2008.
- BORNEO, R.; AGUIRRE, A.; LEÓN, A. E. Chia (*Salvia hispanica* L) gel can be used as egg or oil replacer in cake formulations. **Journal of the American Dietetic Association**, New York, v. 110, n. 6, p. 946-949, 2010.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Science et Technologie Alimentaire**, London, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- 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 União**, Poder Executivo. Brasília, DF, 5 outubro 2004.
- BRASIL. Ministério da Saúde. 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 União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2005.
- BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H. **Carotenoids: nutrition and health**. Basel: Birkhäuser Verlag, 2009. 447 p.
- BRUFAU, G.; CANELA, A. M.; RAFECAS, M. Phytosterols: physiologic and metabolic aspects related to cholesterol lowering properties. **Nutrition Research**, New York, v. 28, n. 4, p. 217-225, 2008.
- BUENO, M.; DI SAPIO, O.; BAROLO, M.; BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; SEVERINI, C. Análisis de la calidad de los frutos de *Salvia hispanica* L. (Lamiaceae) comercializados en la ciudad de Rosario (Santa Fe, Argentina). **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas**, Santiago, v. 9, n. 3, p. 221-227, 2010.

BUSILACCHI, H.; QUIROGA, M.; BUENO, M.; DI SAPIO, O.; FLORES, V.; SEVERINI, C. Evaluacion de *Salvia hispanica* L. cultivada en el sur de Santa Fe (República Argentina). **Cultivos Tropicales**, San José de las Lajas, v. 34, n. 4, p. 55-59, 2013.

CAHILL, J. P.; PROVANCE, M. C. Genetics of qualitative traits in domesticated Chia (*Salvia hispanica* L). **The Journal of Heredity**, Oxford, v. 93, n. 1, p. 2000-2003, 2002.

CAPORASO, N.; SAVARESE, M.; PADUANO, A.; GUIDONE, G.; DE MARCO, E.; SACCHI, R. Nutritional quality assessment of extra virgin olive oil from the italian retail market: do natural antioxidants satisfy EFSA health claims? **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 40, p. 154-162, 2015.

CARAMIA, G. The essential fatty acids omega-6 and omega-3: from their discovery to their use in therapy. **Minerva Pediatrica**, Turin, v. 60, n. 2, p. 219-233, 2008.

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= Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 47, n. 1, p. 299-317, 2007.

CHEN, W. A.; CHIU, C. P.; CHENG, W. C.; HSU, C. K.; KUO, M. I. Total polar compounds and acid values of repeatedly used frying oils measured by standard and rapid methods. **Journal of Food and Drug Analysis**, Philadelphia, v. 21, n. 1, p. 58-65, 2013.

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

CIFTCI, O. N.; PRZYBYLSKI, R.; RUDZIŃSKA, M. Lipid components of flax, perilla, and chia seeds. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 114, n. 7, p. 794-800, 2012.

CIRLINI, M.; CALIGIANI, A.; PaLLA, G.; DE ASCENTIIS, A.; TORTINI, P. Stability studies of ozonized sunflower oil and enriched cosmetics with a dedicated peroxide value determination. **Ozone: Science & Engineering**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 293-299, 2012.

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.

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

- COELHO, S.; SALAS-MELLADO, M. M. Chemical characterization of chia (*Salvia hispânica* L.) for use in food products. **Journal of Food and Nutrition Research**, Bratislava, v. 2. n. 5, p. 263-269, 2014.
- CREWS, C.; HOUGH, P.; GODWARD, J.; BRERETON, P.; LEES, M.; GUIET, S.; WINKELMANN, W. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 6261-6265, 2006.
- CROZIER, A.; JAGANATH, I. B.; CLIFFORD, M. N. Phenols, polyphenols and tannins: an overview. *In*: CROZIER, A.; CLIFFORD, M. N.; ASHIHARA, I. (ed.). **Plant secondary metabolites: occurrence, structure and role in the human diet**. Oxford: Blackwell: Oxford, 2006. p. 1-24.
- DE LORGERIL, M.; SALEN, P. The mediterranean-style diet for the prevention of cardiovascular diseases. **Public Health Nutrition**, Paris, v. 9, n. 1A, p. 118-123, 2006.
- DE OLIVEIRA, L.; DE CARVALHO, M. V.; MELO, L. Health promoting and sensory properties of phenolic compounds in food. **Ceres**, Viçosa, v. 61, p. 764-779, 2014.
- DEL CARO, A.; VACCA, V.; POIANA, M.; FENU, P.; PIGA, A. 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.
- DELLA LUCIA, C. M.; CAMPOS, F. M.; CAMPOS MATA, G. M. S.; SANT'ANA, H. M. P. Controle de perdas de carotenóides em hortaliças preparadas em unidade de alimentação e nutrição hospitalar. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 5, p. 1627-1636, 2008.
- DIMITRIOS, B. Sources of natural phenolic antioxidants. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 17, p. 505-512, 2006.
- 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.
- DOLDE, D.; WANG, T. Oxidation of corn oils with spiked tocopherols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, p. 1759-1765, 2011.
- DOYON, M.; LABRECQUE, J. Functional foods: a conceptual definition. **British Food Journal**, Bradford, v. 110, p. 1133-1149, 2008.
- DUNFORD, N. T. Health benefits and processing of lipid-based nutritionals. **Food Technology**, Chicago, v. 55, n. 11, p. 38-44, 2001.
- FARHOOSH, R.; EINAFSHAR, S.; SHARAYEI, P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 115, n. 3, p. 933-938, 2009.

FINLEY, J. W.; KONG, A. N.; HINTZE, K. J.; JEFFERY, E. H.; JI, L. L.; LEI, X. G. Antioxidants in foods: state of the science important to the food industry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, p. 6837-6846, 2011.

FLOYD, R. A.; HENSLEY, K. Oxidative stress in brain aging: implications for therapeutics of neurodegenerative diseases. **Neurobiology of Aging**, New York, v. 23, n. 5, p. 795-807, 2002.

FRANKE, S.; FRÖHLICH, K.; WERNER, S.; BOHM, V.; SCHÖNE, F. Analysis of carotenoids and vitamin E in selected oilseeds, press cakes and oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, n. 112, p.1122-1129, 2010.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição= Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.

GALANAKIS, C. M. Introducion. *In*: GALANAKIS, C. M (ed.). **Nutraceutical and functional food components: effects of innovative processing techniques**. London: Academic Press, 2016. p. 1-10.

GANZAROLI, J. F.; SANCHEZ, J. L.; DA SILVA, M. V.; TANAMATI, A. A. C.; FUCHS, R. H. B.; TANAMATI, A. Absolute quantification of fatty acids in chia seeds produced in Brazil. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 35, n. 1, 2017.

GEBAUER, S. K.; PSOTA, T. L.; HARRIS, W. S.; KRIS ETHEERTON, P. M. N-3 fatty acid dietary recommendations and food sources to achieve essentiality and cardiovascular benefits. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 83, p.1526-1535, 2006.

GECGEL, U.; DEMIRCI, A. S.; DULGER, G. C.; GECGEL, U.; TASAN, M.; ARICI, M.; AY, O. Some physicochemical properties, fatty acid composition and antimicrobial characteristics of different cold-pressed oils. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, Milano, v. 92, p.187-200, 2015.

GERGELIM, *Sezamo indicum [sic]*, Família: *Pedaliaceae*. *In*: LUDWIG, D. G. Gergelim: semente: flor. **Diário com a natureza**, São Paulo, 9 maio 2015. Blog pessoal. Disponível em: <http://denisegomesludwig.blogspot.com/2015/05/09-de-maio-gergelim-semente-flor.html>. Acesso em: 6 maio 2019.

GHANBARI, R.; ANWAR, F.; ALKHARFY, K. M.; GILANI, A. H.; SAARI, N. Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (*Olea europaea* L.) - a review. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 13, n. 3, p. 3291-3340, 2012.

GHARBY, S.; HARHAR, H.; BOUZOUBAA, Z.; ASDADI, A.; EL YADINI, A.; CHARROUF, Z. Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, Riyadh, v. 16, p. 105-111, 2017.

GHAZANI, S. M.; GARCÍA-LLATAS, G.; MARANGONI, A. G. Micronutrient content of cold-pressed, hot-pressed, solvent extracted and RBD canola oil: Implications for nutrition and quality. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v.116, n. 4, p. 380-387, 2014.

GÓMEZ CANDELA, C.; BERMEJO LÓPEZ, L. M.; LORIA KOHEN, V. Importance of a balanced omega 6/omega 3 ratio for the maintenance of health: nutritional recommendations. **Nutrición Hospitalaria**, Madrid, v. 26, n. 2 , p. 323-329, 2011.

GOURINE, N.; YOUSFI, M.; BOMBARDA, I.; NADJEMI, B.; STOCKER, P.; GAYDOU, E. M. Antioxidant activities and chemical composition of essential oil of *Pistacia atlantica* from Alegria. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p. 203-208, 2010.

GREGORY III, J. F. Vitamins. **Fennemas Food Chemistry**. 4th ed. Boca Raton :CRC: Taylor & Francis, p. 439-523, 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.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 80, p. 2028-2036, 2000.

GUIOTTO, E. N.; IXTAÍNA, V. Y.; TOMÁS, M. C.; NOLASCO, S. M. Moisture-dependent engineering properties of chia (*Salvia hispánica* L.) seeds. *In*: MUZZALUPO, I. (ed.). **Food Industry**. London: INTECH, 2013. p. 381-397.

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

GUTTE, K. B.; SAHOO, A. K.; RANVEER, R.C. Bioactive components of flaxseed and its health benefits. **International Journal of Pharmaceutical Science Review and Research**, Bangalore, v. 31, p. 42-51, 2015.

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

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

HARO, C.; GARCIA-CARPINTERO, S.; ALCALA-DIAZ, J. F.; GOMEZ-DELGADO, F.; DELGADO-LISTA, J.; PEREZ-MARTINEZ, P.; ZUÑIGA, O. A. R.; QUINTANA NAVARRO, G. M.; LANDA, B. B.; CLEMENTE, J. C.; LOPEZ-MIRANDA, J.; CAMARGO, A.; PEREZ-JIMENEZ, F. The gut microbial community in metabolic syndrome patients is modified by diet. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 27, p. 27-31, 2016.

HERNANDEZ, E. M.; KAMAL-EDIN, A. **Processing and nutrition of fats and oils**, Chichester, Wiley Blackwell, 2013. 276 p.

HILL, S. E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. **Inform**, Silver Spring, v. 5, n. 1, p. 104-109, 1994.

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.

IMRAN, M.; NADEEN, M.; MANZOOR, M. F. JAVED, A.; ALI, Z.; AKLTAR, M. N.; ALI, M.; HUSSAIN, Y. Fatty acids characterization, oxidative perspectives and consumer acceptability of oil extracted from pre-treated chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Lipids in Health and Disease**, London, v. 15, n. 1, p. 162, 2016.

IXTAINA, V. Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Industrial Crops and Products**, New York, v. 28, n. 3, p. 286-293, 2008.

IXTAÍNA, V. Y.; MARTÍNEZ, M. L.; SPOTORNO, V.; MATEO, C. M.; MAESTRI, D. M.; DIEHL, B. W. K.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. **Journal of Food Composition Analysis**, Maryland Heights, v. 24, n. 2, p. 166-174, 2011.

JAHANGIR, M.; KIM, H. K.; CHOI, Y. H.; VERPOORTE, R. Health-affecting compounds in *Brassicaceae*. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 8, p. 31-43, 2009.

JIMÉNEZ, Francisco Erik González. **Caracterización de compuestos fenólicos presente en la semilla y aceite de chía (*Salvia hispanica* L.), mediante electroforesis capilar**. Orientadores: María Del Carmen Beltrán Orozco e María Gabriela Vargas Martínez. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Instituto Politécnico Nacional, Escola Nacional de Ciências Biológicas, Cidade do México, 2010.

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

JORGE, N. **Matérias graxas alimentícias**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2010. 139 p.

JOSEPH-NATHAN, P. **Resonancia magnetica nuclear de hidrogenio-1 y de carbono-13**. 2. ed. Cidade do México: Instituto Politécnico Nacional, 1982. 164 p.

KAIBO, T. **Iodine made simple**. Boca Raton: CRC: Taylor & Francis, 2017.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L. A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, Champaign, v. 31, n. 7, p. 671-701, 1996.

KAUR, N.; CHUGH, V.; GUPTA, A. K. Essential fatty acids as functional components of foods-a review. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 51, n.10, p. 2289-2303, 2014.

KOSKI, A.; PSOMIADOU, E.; TSIMIDOU, M.; HOPIA, A.; KEFALAS, P.; WÄHÄLÄ, K.; HEINONEN, M. Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 214, n. 4, p. 294-298, 2002.

KRINSKY, N. I. Human requirements for fat-soluble vitamins, and other things concerning these nutrients. **Molecular Aspects of Medicine**, Elmsford, v. 24, p. 317-324, 2003.

KRUIDENIER, L.; VERSPAGET, H. W. Oxidative stress as a pathogenic factor in inflammatory bowel disease-radicals or ridiculous? **Alimentary Pharmacology & Therapeutics**, Chichester, v. 16, n. 12, p. 1997-2015, 2002.

LAMPI, A. M.; KAMAL-ELDIN, A.; PIIRONEN, V. Chapter 1. *In*: SHI, J.; MAZZA, G.; MAGUER, M, L. (ed.). **Functional foods, biochemical and processing aspects: tocopherols and tocotrienols from oil and cereal grains**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

LAMPI, A. M.; KATAJA, L.; KAMAL-ELDIN, A.; VIENO, P. Antioxidant activities of α - and γ -tocopherols in the oxidation of rapeseed oil triacylglycerols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 76, n. 6, p. 749-755, 1999.

LATTIMER, J. M.; HAUB, M. D. Effects of dietary fiber and its components on metabolic health. **Nutrients**, Basel, v. 2, n. 12, p. 1266-1289, 2010.

LIMA, J. R. Caracterização físico-química e sensorial de hambúrguer vegetal elaborado à base de caju. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 1, p. 191-195, 2008.

LINHAÇA, *Linum usitatissimum*, Família: *Linaceae*. *In*: LUDWIG, D. G. Linhaça: semente: flor. **Diário com a natureza**, São Paulo, 8 maio 2015. Blog pessoal. Disponível em: <http://denisegomesludwig.blogspot.com/2015/05/08-de-maio-linhaca-semente-flor.html>. Acesso em: 6 maio 2019.

LOTTENBERG, A. M. P. Importance of the dietary fat on the prevention and control of metabolic disturbances and cardiovascular disease. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia= Brazilian Archives of Endocrinology and Metabolism**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 595-607, 2009.

LOWCOCK, E. C.; COTTERCHIO, M.; BOUCHER, B. A. Consumption of flaxseed, a rich source of lignans, is associated with reduced breast cancer risk. **Cancer Causes & Control**, Dordrecht, v. 24, p. 813-816, 2013.

LU, B.; ZHANG, Y.; WU, X.; SHI, J. Separation and determination of diversiform phytosterols in food materials using supercritical carbon dioxide extraction and ultraperformance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 588, n.1, p. 50-63, 2007.

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.

MARINA, A. M.; CHE MAN, Y. B.; NAZIMAH, S. A. H.; AMIN, I. Chemical properties of virgin coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 4, p. 301-307, 2009.

MARINELI, R. S.; MORAES, E. A.; LENQUISTE, A. S.; GODOY, A. T.; EBERLIN, M. N.; MARÓSTICA, M. R. Chemical characterization and antioxidant potential of chilean chia seeds and oil (*Salvia hispanica* L.). **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie= Food Science and Technology= Science et Technologie Alimentaire**, London, v. 59, p. 1304-1310, 2014.

MARQUES, Anney Castro. **Propriedades funcionais da linhaça (*Linum usitatissimum* L.) em diferentes condições de preparo e de uso em alimentos**. Orientador: Luisa Helena Rycheki Hecktheuer. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

MÁRQUEZ-RUIZ, G.; HOLGADO, F.; VELASCO, J. Mechanism of oxidation in food lipids. In: BARTOSZ, G. **Food oxidants and antioxidants: chemical, biological and functional properties**. Boca Raton: CRC Press, 2014. Cap 4, p. 79-114.

MATTHÄUS, B., HAASE, N. U.; UNBEHEND, G. Chemical and sensory characteristics of products fried in high-oleic, low-linolenic rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 8, p.799-808, 2009.

McCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A.; WEISS, J. Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, p. 109-124, 2007.

MERCIER, S.; VILLENEUVE, S.; MORESOLI, C.; MONDOR, M.; MARCOS, B.; POWER, C. A. Flaxseed-enriched cereal-based products: a review of the impact of processing conditions. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 13, p. 400-412, 2014.

MIGLIAVACCA, R. A.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTOS, C. L.; BAPTISTELLA, J. L. C. Uso da cultura da chia como opção de rotação no sistema de plantio direto. In: ENCONTRO NACIONAL DE PLANTIO DIRETO NA PALHA, 2014, Bonito. **Anais [...]** Brasília: Embrapa, 2014.

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

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

MORAIS, Ana Luísa Fernandes. **Propriedades antioxidantes de bebidas e chás preparados a partir de diferentes formulações**. Orientadores: Maria Beatriz Prior Pinto Oliveira e Isabel Cristina Fernandes Rodrigues Ferreira. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade) - Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Porto, 2012.

MU, H.; HOY, C. E. The digestion of dietary triacylglycerols. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 43, p. 105-133, 2004.

MUÑOZ, L. A.; COBOS, A.; DIAZ, O.; AGUILERA, J. M. Chia seed (*Salvia hispanica*): an ancient grain and a new functional food. **Food Reviews International**, New York, v. 29, n. 4, p. 394-408, 2013.

NADEEM, M.; IMRAN, M.; TAJ, I.; AJMAL, M.; JUNAID, M. Omega-3 fatty acids, phenolic compounds and antioxidant characteristics of chia oil supplemented margarine. **Lipids in health and disease**, London, v. 16, n. 1, p. 102, 2017.

NAMITHA, K. K.; NEGI, P. S. Chemistry and biotechnology of carotenoids. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, v. 50, n. 8, p. 728-760, 2010.

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

NOVELLO, D.; POLLONIO, M. A. R. Caracterização físico-química e microbiológica da linhaça dourada e marrom (*Linum Usitatissimum* L.). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 71, n. 2, p. 291-300, 2012.

NUGUYEN, T. T. The cholesterol-lowering action of plant stanol esters. **Journal of Nutrition**, Rockville, v. 129, p. 2109-2112, 1999.

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

OGBONNA, P. E.; UKAAN, S. I. Chemical composition and oil quality of seeds of sesame accessions grown in the nsukka plains of south eastern Nigeria. **African Journal of Agricultural Research**, Victoria Island, v. 8, n. 9, p. 797-803, 2013.

OLIVEIRA, R. L.; SILVA, M.; CARVALHO, L.; GOMES, M. Caracterização físico-química do óleo bruto de coco babuçu (*Orbignya phalerata* Mart.) comercializado na zona rural de José de Freitas-PI. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2007, João Pessoa. **Anais [...]** João Pessoa, 2007.

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

OYINLOYE, B. E.; AJIBOYE, B. O.; OJO, O. A.; NWOZO, S. O.; KAPPO, A. P. Cardioprotective and antioxidant influence of aqueous extracts from *Sesamum indicum* seeds on oxidative stress induced by cadmium in Wistar rats. **Pharmacognosy Magazine**, Bilaspur, v. 12, p. S170-S174, 2016.

PARKER, T. D.; ADAMS, D. A.; ZHOU, K.; HARRIS, M.; Yu, L. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 4, p. 1240-1243, 2003.

PATHAK, N.; RAI, A. K.; KUMARI, R.; BHAT, K. V. Value addition in sesame: A perspective on bioactive components for enhancing utility and profitability. **Pharmacognosy Reviews**, Mumbai, v. 8, n. 16, p. 147, 2014.

PENZ, Lizângela Rita. **Estudo das alterações físico-químicas do azeite de oliva após tratamento térmico**. Orientador: Simone Stülp. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) - Centro Universitário da Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2010.

PEREIRA, D.; VALENTÃO, P.; PEREIRA, J.; ANDRADE, P. Phenolics: from chemistry to biology. **Molecules**, Basel, v. 14, n. 6, p. 2202-2211, 2009.

PERINI, J. A. L.; STEVANATO, F. B.; SARGI, S. C.; VISENTAINER, J. E. L.; DALALIO, M. M. O.; MATSHUSHITA, M.; DE SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6: metabolismo em mamíferos e resposta imune. **Revista de Nutrição= Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v. 23, n. 6, p. 1075-1086, 2010.

PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; GUINAZI, M.; OLIVEIRA, D. S.; DELLA LUCIA, C. M.; REIS, B. L.; BRANDÃO, S. C. C. Method for simultaneous analysis of eight vitamin E isomers in various foods by high performance liquid chromatography and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1218, p. 8496-8502, 2011.

PINTO, F. S. T. **Produção de farinha**. Porto Alegre: SENAI, Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2007.

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; RODRÍGUEZ-TECEDOR, S.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J. M. Determination of the peroxide value in extra virgin olive oils through the application of the stepwise orthogonalisation of predictors to mid-infrared spectra. **Food Control**, Surrey, v. 34, n. 1, p. 158-167, 2013.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in food: practical applications**. Sawston: Woodhead Publishing, 2001. 388 p.

POWER, K. A.; LEPP, D.; ZAREPOOR, L.; MONK, J. M.; WU, W.; TSAO, R.; LIU, R. Dietary flaxseed modulates the colonic microenvironment in healthy C57Bl/6 male mice which may alter susceptibility to gut-associated diseases. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 28, p. 61-69, 2016.

PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 8, p. 3396-3402, 2000.

RAJU, M. P.; BABU, D. G. A.; KUMAR, B. R.; RAJASHEKAR, C. H. The role of phytosterols enriched foods: - a review. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, Ghaziabad, v. 7, p. 40-47, 2013.

RAMADAN, M. F.; ASKER, M. M. S.; TADROS, M. Antiradical and antimicrobial properties of cold-pressed black cumin and cumin oils. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 234, n. 5, p. 833-844, 2012.

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

RAO, A. V.; RAO, L. G. Carotenoids and human health. **Pharmacological Research**, London, v. 55, n. 3, p. 207-216, 2007.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology e Medicine**, New York, v. 26, n. 9/10, p. 1231-1237, 1999.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 27, p. 60-67, 2007.

REYES-CAUDILLO, E.; TECANTE, A.; VALDIVIA-LÓPEZ, M. A. Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Food Chemistry**, Barking, v. 107, n. 2, p. 656-663, 2008.

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. D. S.; DE MOURA, J. M. L. N.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 23, n. 1, p. 1-22, 2005.

RIBEIRO, Paula Cristina Engler. **Avaliação da qualidade oxidativa de margarinas adicionadas de extratos de casca de noz-pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch) e de alecrim (*Rosmarinus Officinallis*)**. Orientador: Jane Mara Block. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

RIZKI, H.; NABLOUSSI, A.; KZAIBER, F.; ELHARFI, M.; ENNAHLI, S.; HADDIOUI, A.; HANINE, H. Evaluation of the effects of processing parameters of roasting on the antioxidant activity and bioactive molecules of seeds oil of sesame (*Sesamum Indicum* L.). **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, Ghaziabad, v. 10, n. 6, 2016.

RIZVI, S.; RAZA, S.T.; AHMED, F.; AHMAD, A.; ABBAS, S.; MAHDI, F. The role of vitamin E in human health and some diseases. **Sultan Qaboos University Medical Journal**, Muscat, v. 14, n. 2, p. 157-165, 2014.

RODRIGUEZ- AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenoides**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2008.

RUÍZ, A.; CANÁDA, M. J. A.; LENDL, B. A rapid method for peroxide value determination in edible oils based on flow analysis with Fourier transform infrared spectroscopic detection. **The Analyst**, London, v. 126, n. 2, p. 242-246, 2001.

SAINI, R, K.; NILE, S. H.; PARK, S. Carotenoids from fruits and vegetables: chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. **Food Research International**, Barking, v. 76, p. 735-750, 2015.

SALAS, J. J.; SÁNCHEZ, J.; RAMLI, U. S.; MANAF, A. M.; WILLIAMS, M.; HARWOOD, J. L. Biochemistry of lipid metabolism in olive and other oil fruits. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 151-180, 2000.

SÁNCHEZ-PÉREZ, A.; DELGADO-ZAMARRENO, M. M.; BUSTAMANTE-RANGEL M.; HERNANDEZ-MÉNDEZ, J. Automated analysis of vitamin E isomers in vegetable oils by continuous membrane extraction and liquid chromatography – electrochemical detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 881, p. 229-241, 2000.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredients South América**, Campinas, v.18, p.64-71, 2002.

[SEMENTES de linhaça dourada e marrom]. *In*: LUCAS. Semente de linhaça: benefícios e como usar. **Suplementos Brasil**, [s. n.], 11 ago. 2015. Disponível em: <https://www.suplementosbrasil.org/alimentos-2/semente-de-linhaca/>. Acesso em: 6 maio 2019.

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

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: antioxidant activity and health effects:-a review. **Journal of Functional Foods**, Amsterdam, v. 18, p. 820-897, 2015.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, n. 11, p. 4067-4079, 2010.

SHAHIDI, F.; DE CAMARGO, A. C. Tocopherols and tocotrienols in common and emerging dietary sources: Occurrence, applications, and health benefits. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 17, n. 10, p. 1745, 2016.

SHASHIREKHA, M. N.; MALLIKARJUNA, S. E.; RAJARATHNAM, S. Status of bioactive compounds in foods, with focus on fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 55, n. 10, p. 1324-1339, 2015.

SHIM, Y. Y.; GUI, B.; ARNISON, P. G.; WANG, Y.; REANEY, M. J. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) bioactive compounds and peptide nomenclature: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 38, n. 1, p. 5-20, 2014.

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

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

SILVA, Ana Carolina. **Potencial de resíduos agroindustriais como fontes de compostos bioativos**. Orientador: Neuza Jorge. 2014. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2014.

- 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.
- SIMOPOULOS, A. P. An increase in the omega-6/omega-3 fatty acid ratio increases the risk for obesity. **Nutrients**, Basel, v. 8, n. 128, p. 1-17, 2016.
- SIMOPOULOS, A. P. Omega-6/omega-3 essential fatty acids: biological effects. **World Review of Nutrition and Dietetics**, Basel, v. 99, p.1-16, 2009.
- SINGH, K. K.; SINGH, K. K.; MRIDULA, D.; REHAL, J.; BARNWAL, P. Flaxseed: a potential source of food, feed and fiber. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 51, n. 3, p. 210-222, 2011.
- SKIBSTED, L. H. Carotenoids in antioxidant networks: colorants or radical scavengers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 60, p. 2409–2417, 2012.
- SOUZA, A. L.; MARTINEZ, F. E. P.; FERREIRA, S. B.; KAISER, C. R. Avaliação da estabilidade termo-oxidativa do óleo de chia (*Salvia hispanica* L.) através de RMN de ¹H. In: **37a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 2014.
- SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapessed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.
- TALATI, R.; SOBIERAJ, D. M.; MAKANJI, S. S.; PHUNG, O. J.; COLEMAN, C. I. The comparative efficacy of plant sterols and stanols on serum lipids: a systematic review and meta analysis. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 110, n. 5, p. 719-726, 2010.
- TEH, S. S.; MORLOCK, G. E. Effect-directed analysis of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils by planar chromatography linked with (bio) assays and mass spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 187, p. 460-468, 2015.
- TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; KASAPIS, S.; ADHIKARI, B. Molecular and functional characteristics of purified gum from australian chia seeds. **Carbohydrate Polymers**, United Kingdom, v. 136, p. 128–136, 2016.
- TOPKAFKA, M. Evaluation of chemical properties of cold pressed onion, okra, rosehip, safflower and carrot seed oils: triglyceride, fatty acid and tocol compositions. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 8, n. 21, p. 4220-4225, 2016.
- THODE FILHO, S.; CABRAL, G. B.; MARANHÃO, F. S.; SENA, M. F. M.; SILVA, E. R. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, p. 07-13, 2014.
- TOSCO, G. Os Benefícios da “Chia” em Humanos e Animais. **Atualidades Ornitológicas**, Ivaiporã, n. 119, p. 7, 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.

(UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE) (USDA). Foreign Agricultural Service. **Oilseeds**: world market and trade. Washington, 2019. Disponível em: [https://usda.library.cornell.edu/concern/publications/tx31qh68h? locale=en](https://usda.library.cornell.edu/concern/publications/tx31qh68h?locale=en) >. Acesso em: 02 maio 2019.

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.

WADIKAR, D. D.; LAKSHMI, L.; PATKI, P. E. Phytosterols: an appraisal of present scenario. **Acta Scientific Nutritional Health**, Hyderabad, v. 1, n. 1, p. 25-34, 2017.

WRONIAK, M.; KRYGIER, K.; KACZMARCZYK, M. Comparison of the quality of cold pressed and virgin rapeseed oils with industrially obtained oils. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, Olsztyn ,v. 58, n. 1, p. 85-89, 2008.

WOYENGO, T. A.; RAMPRASATH, V. R.; JONES, P. J. H. Review: anticancer effects of phytosterols. **European Journal of Clinical Nutrition**, London, v. 63, p. 813-820, 2009.

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

YILMAZ, E.; GÜNEŞER, B. A. Cold pressed versus solvent extracted lemon (*Citrus limon L.*) seed oils: yield and properties. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 54, n. 7, p. 1891-1900, 2017.

ZETTEL, V.; HITZMANN, B. Applications of chia (*Salvia hispanica L.*) in food products. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 80, p. 43-50, 2018.

ZHANG, Z.; LIAO, L.; MOORE, J.; WU, T.; WANG, Z. Antioxidant phenolic compounds from walnut kernels (*Juglans regia L.*). **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 1, p. 160-165, 2009.

Capítulo 2

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS BIOATIVOS
DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA**

RESUMO

Os óleos vegetais especiais são susceptíveis à oxidação lipídica, devido a sua composição em ácidos graxos insaturados, por apresentarem compostos bioativos como carotenoides, compostos fenólicos, fitosteróis e tocoferóis que podem sofrer reações de degradação em altas temperaturas. Estes óleos são utilizados para preparação de pratos culinários e enriquecimento de alimentos industrializados, com restrição de uso em temperaturas mais elevadas, devido a sua composição química. Objetivou-se caracterizar as sementes de chia, gergelim, linhaça e os seus respectivos óleos extraídos por prensagem a frio e avaliar as alterações ocorridas às temperaturas de 60, 90 e 120°C por 5 h. Dentre as sementes estudadas, as de gergelim apresentaram teores de lipídios superiores a 40% e cerca de 21% de proteínas. O óleo de chia apresentou menor estabilidade quando submetido a diferentes temperaturas, devido aos elevados índices de acidez, maiores teores de peróxidos, *p*-anisidina e ácido α -linolênico. Por outro lado, os óleos de gergelim se destacaram pela maior estabilidade oxidativa (média = 10 h) e menor teor de compostos polares totais (média = 9%). Os teores de carotenoides dos óleos diminuíram com o aumento da temperatura, porém, o óleo de gergelim branco apresentou maior retenção a 120°C (94%). Os teores de tocoferóis decresceram com a elevação da temperatura. Os óleos de gergelim mostraram quantidades consideráveis de tocoferóis totais (2.591,84 mg/kg). Dentre os óleos utilizados nas condições apresentadas deste estudo, os de gergelim se sobressaíram pela estabilidade oxidativa e maiores quantidades de compostos bioativos. Os óleos mostraram significativa capacidade antioxidante quando submetidos a elevação de temperatura, com habilidade para inibir radicais livres e também recomenda-se que possam ser de interesse do ponto de vista funcional, devido a presença de compostos bioativos. Assim, concluiu-se que os óleos de chia, gergelim e linhaça podem ser utilizados a 60, 90 e 120°C/5 h, nas condições avaliadas.

Palavras-chave: degradação térmica. peroxidação lipídica. fitoquímicos bioativos.

ABSTRACT

Special vegetable oils are prone to lipid oxidation, due to their unsaturated fatty acid composition, as well as for presenting bioactive compounds such as carotenoids, phenolic compounds, phytosterols, and tocopherols, which can undergo degradation reactions in high temperatures. These oils are used in the preparation of dishes and in the enrichment of industrialized foods, despite their restraint in high temperatures, due to their chemical composition. Therefore, this study aimed to characterize chia, sesame, and linseed, as well as their oils extracted by cold pressing, and evaluate changes at temperatures of 60, 90, and 120°C for 5 h. Among the seeds studied, sesame presented lipid content higher than 40% and about 21% of protein content. Chia oil had lower stability when subjected to different temperatures, due to high acidity levels, high values of peroxide and p-anisidine, and high content of α -linolenic acid. On the other hand, sesame oils stood out for their higher oxidative stability (average = 10 h) and lower content of total polar compounds (average = 9%). The content of carotenoids decreased in the oils as temperature increased. However, white sesame oil presented higher retention at 120°C (94%). The levels of tocopherols decreased with temperature elevation. Sesame oils showed considerable amounts of total tocopherols (2,591.84 mg/kg). Among the oils used under the conditions presented in this study, sesame oils stood out for their oxidative stability and higher contents of bioactive compounds. The oils showed significant antioxidant capacity when subjected to increase of temperature, with the ability to inhibit free radicals. In addition, they are recommended for being of possible interest from the functional point of view, due the presence of bioactive compounds. Thus, it was possible to conclude that chia, sesame, and linseed oils can be used at 60, 90, and 120°C/5 h, in the evaluated conditions.

Keywords: thermal degradation. lipid peroxidation. bioactive phytochemicals.

1 INTRODUÇÃO

Os lipídios são componentes importantes dos alimentos, constituintes estruturais e funcionais das células em sistemas biológicos. No entanto, este grupo diversificado de substâncias é propenso à oxidação através de vários caminhos. Sua estabilidade oxidativa depende de um número de fatores intrínsecos e extrínsecos, incluindo a insaturação de seus ácidos graxos, condições ambientais, uso de antioxidantes, entre outros. A oxidação lipídica tem efeitos prejudiciais, tanto na qualidade dos alimentos, como na saúde humana (SHAHIDI; ZHONG, 2010).

A gastronomia utiliza diversas fontes lipídicas para muitas preparações culinárias, entre elas, os óleos vegetais especiais de chia, gergelim e linhaça que fornecem benefícios à saúde. A procura por alimentos saudáveis, sejam os obtidos por preparações culinárias ou industrializados, é frequente. O consumo de alimentos que podem retardar o aparecimento de doenças, aliado à prática de exercícios físicos, proporcionam qualidade de vida, o que reflete em uma maior longevidade.

As sementes de chia são ricas em lipídios (35,13%), proteínas (24,11%) e fibras (34,46%) (SEGURA-CAMPOS *et al.* 2014), as de gergelim são fontes de lipídios (50%), vitaminas do complexo B, ricas em minerais (cálcio, fósforo, magnésio, sódio, zinco e selênio) (QUEIROGA; GONDIM; QUEIROGA, 2009) e as de linhaça apresentam, em média, 38% de lipídios, 22% de proteínas e 23% de fibra (NOVELLO; POLLONIO, 2012; BERNACCHIA; PRET; VINCI, 2014).

No entanto, os óleos de chia, linhaça e gergelim são compostos por ácidos graxos poli-insaturados (MORRIS, 2003; QUEIROGA; GONDIM; QUEIROGA, 2009; COELHO; SALAS-MELLADO, 2014), o que impossibilita que sejam utilizados em elevadas temperaturas, sem grande degradação lipídica (STEENSON; MIN, 2000).

O óleo de chia é poli-insaturado, composto por cadeias longas de ácidos graxos, altamente suscetíveis à oxidação lipídica, o que é considerado um problema, que, muitas vezes leva à perda do prazo de validade, aceitabilidade pelo consumidor, funcionalidade, valor e segurança (IMRAM *et al.*, 2016). O óleo de gergelim apresenta cerca de 44% de ácidos graxos poli-insaturados (TUNDE-AKINTUNDE; OKE; AKINTUNDE, 2012). Em comparação com outros óleos vegetais, o de linhaça distingue-se pelo mais alto conteúdo do ácido graxo α -

linolênico (53%), importante para o organismo humano, mas infelizmente baixo em estabilidade oxidativa (POPA *et al.*, 2012; BERNACCHIA; PRETI; VINCI, 2014).

Óleos originários de certas fontes vegetais, bem como os provenientes de origem marinha são conhecidos por seu alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, e estão entre os mais instáveis, exibindo mudanças significativas na composição durante a oxidação, que fornecem uma medida indireta para a extensão da oxidação (SHAHIDI; ZHONG, 2010). A oxidação não ocorre de forma espontânea, e sim por influência dos agentes catalisadores, como luz, traços de metais, metaloproteínas, enzimas e calor, durante a estocagem da matéria-prima ou do produto final, processamento e tratamento térmico com ocorrência da polimerização ou oxidação térmica, que podem ser aceleradas pelo calor (CHOE; MIN, 2006; THODE FILHO *et al.*, 2014).

Segundo Lima (1994), os ácidos graxos insaturados geram monohidroperóxidos como produtos de sua reação, depois de formados reagem para formar uma variedade de compostos de degradação, como compostos polares, incluindo dímeros, polímeros, produtos de degradação voláteis e não voláteis. Tais substâncias podem agir como pró-oxidantes, provocando modificações físico-químicas nos óleos.

A oxidação lipídica é a maior causa de deterioração nos alimentos e leva ao desenvolvimento de *off-flavours*, perda de nutrientes e bioativos, formação de compostos potencialmente tóxicos e afeta negativamente a integridade do sistema biológico (SHAHIDI; ZHONG, 2010). Os produtos oriundos da oxidação são absorvidos pelo organismo e representam riscos para a mucosa intestinal. Os peróxidos afetam a atividade de diversas enzimas, alteram proteínas de baixa densidade (LDLc) e interagem com o DNA, funcionando como promotores da carcinogênese (ARAÚJO, 2011).

Assim, o aumento da busca por alimentos mais saudáveis, principalmente de origem vegetal e a necessidade de óleos vegetais ricos em compostos bioativos com considerável estabilidade oxidativa, motivaram o estudo dos óleos de chia, gergelim e linhaça submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 h, com a possibilidade de conhecer a viabilidade de aplicação em preparações culinárias diversas e enriquecimento de produtos industrializados. É uma contribuição científica devido a escassez de trabalhos nas condições do referido estudo.

2 OBJETIVOS

Objetivou-se com o presente estudo caracterizar quimicamente as sementes de chia (*Salvia hispânica* L.), gergelim branco e preto (*Sesamum indicum* L.), linhaça dourada e marrom (*Linum usitassimum* L.) e seus óleos extraídos por prensagem a frio, quanto às propriedades físico-químicas, parâmetros de qualidade, composição química de compostos bioativos e capacidade antioxidante, submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 h, visando a utilização destas sementes e seus respectivos óleos para fins alimentícios.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Sementes

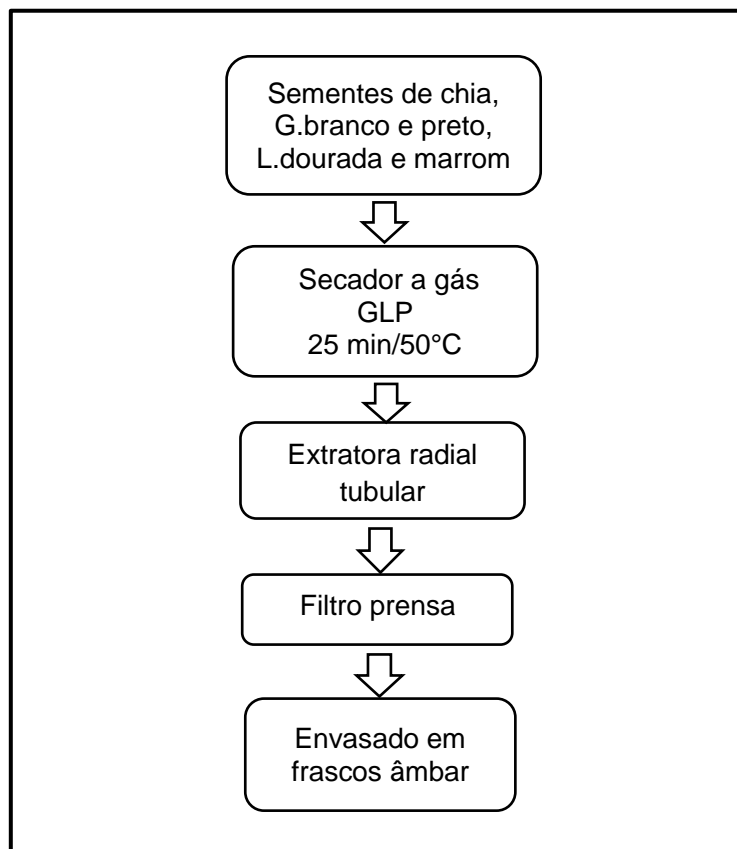
Lotes de 10 kg de sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom, foram adquiridos no comércio atacadista de São Paulo (Vanucci & Delgado Ltda.). As sementes de chia são oriundas do Brasil, gergelim branco e preto da Índia, linhaça dourada do Canadá e linhaça marrom da Argentina. As sementes são da safra de 2016, exceto o gergelim branco, que é de 2015.

3.1.2 Óleos

Os óleos das sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom foram obtidos por prensagem a frio na empresa Scott Tech Equipamentos, localizada na cidade de Vinhedo-SP, Brasil. As etapas de extração dos óleos estão descritas na Figura 1.

As sementes foram introduzidas em um secador a gás GLP (Modelo SMR 610-G, Scott Tech, Vinhedo, Brasil) por 25 minutos a 50°C para redução do teor de umidade, parâmetro definido pela empresa. Posteriormente, foram destinadas à extratora de óleos vegetais (Modelo ERT 60 III, Scott Tech, Vinhedo, Brasil) em sistema de extração radial tubular. Concluída a extração, os óleos passaram por filtro prensa (Modelo FP 240-N2-5, Scott Tech, Vinhedo, Brasil), envasados em frascos âmbar, mantidos sob congelamento, transportados até o Laboratório de Óleos e Gorduras em recipiente térmico e mantidos a -18°C.

Figura 1 – Representação esquemática da extração dos óleos de chia, gergelim e linhaça por prensagem a frio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os rendimentos de extração dos óleos foram: chia (21%), gergelim branco (28%), gergelim preto (30%), linhaça dourada (27%) e linhaça marrom (30%), segundo relatório da empresa Scott Tech.

Os óleos estudados foram submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 h no equipamento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), empregando 120 g de cada óleo. Finalizado o aquecimento, os óleos foram armazenados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso e acondicionados à -18°C até o momento das análises.

3.2 Métodos

3.2.1 Composição centesimal das sementes

- Umidade, realizada em estufa a vácuo por aquecimento a 70°C, com pesagem a cada 2 horas até peso constante, de acordo com o método CA 2d-25 da AOCS (2009);
- Lipídios, quantificados por extração com éter de petróleo de 40-60°C utilizando um extrator Soxhlet, de acordo com o método Ba 3-38 da AOCS (2009);
- Proteínas, determinadas por análise de micro Kjeldahl, utilizando fator de 6,25 segundo o método 984.13 AOAC (2005);
- Cinzas quantificadas por calcinação em mufla a 550°C de acordo com o método Ba5a-49 da AOCS (2009);
- Carboidratos disponíveis, obtidos por diferença, subtraindo-se de 100 as porcentagens de umidade, lipídios, proteínas e cinzas;
- Valor calórico, calculado utilizando fator de correção de 9 kcal/g para lipídios e 4 kcal/g para os teores de proteínas e carboidratos (Merril; Watt ,1973; BRASIL, 2003).

3.2.2 Propriedades físico-químicas

- Índice de refração (IR), medido a 40°C com utilização do refratômetro de Abbé de acordo com o método Cc 7-25, proposto pela AOCS (2009);
- Índice de iodo (II), 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 (IS), calculado pelo método Cd 3a-94 proposto pela AOCS (2009), por meio do perfil de ácidos graxos e expresso em mg KOH/g;
- Matéria insaponificável (MI), análise realizada segundo o método Ca 6b-53 proposto pela AOCS (2009), expressa em porcentagem.

3.2.3 Parâmetros de qualidade

- Índice de acidez (IA), determinado segundo o método Ca 5a-40 proposto pela AOCS (2009), e calculado pela multiplicação da quantidade de ácidos graxos livres por 1,99, expresso em mg KOH/g;

- Índice de peróxidos (IP), realizado segundo o método Cd 8-53 proposto pela AOCS (2009), expresso em meq/kg;
- Índice de ρ -anisidina ($I\rho A$), 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 por meio da equação: $Totox = 2 (IP) + (I\rho A)$ (PEREIRA DE ABREU *et al.*, 2010);
- Estabilidade oxidativa (EO), determinado utilizando o instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), expresso em horas;
- Compostos polares totais (CPT), determinados 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%, resultado expresso em %.

3.2.4 Composição química de compostos bioativos

- Perfil de ácidos graxos, realizado por cromatografia gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método Ce 2-66 AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, 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, USA) de 60 m de comprimento, 0,20 mm de espessura de filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 90°C/10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrão de pureza entre 99,1 e 99,9% (Supelco, Bellefonte, USA) expresso em porcentagem;
- 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, análise realizada 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 (μg 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, determinados 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, cujos resultados foram expressos em mg/kg;
- Perfil de fitosteróis, determinados por cromatografia em fase gasosa a partir da matéria insaponificável. A saponificação foi realizada conforme 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 RTX5, 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 a 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 a 95% (Supelco, Bellefonte, USA), analisados 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/kg;
- 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, USA), com detector de fluorescência, coluna de aço inóx empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, 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. A vitamina E foi calculada de acordo com o método descrito por Mclaughlin e Weihrauch (1979). Os fatores de conversão foram os seguintes: α -tocoferol x 1,0; β -tocoferol x 0,40; γ -tocoferol x 0,10 e δ -tocoferol x 0,01. O resultado foi expresso como equivalentes de α -tocoferol (mg/kg).

3.2.5 Capacidade antioxidante

Três metodologias distintas foram utilizadas para determinação da capacidade antioxidante, realizadas em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão).

- Capacidade de eliminação do radical DPPH[•], determinada conforme metodologia descrita por Kalantzakis *et al.* (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v). Em 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH[•] (40 μ g/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vórtex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso a 25°C no escuro por 30 min. A absorvância foi medida a 517 nm em espectrofotômetro. Além disso foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH[•] 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;
- Capacidade antioxidante pelo método ABTS^{•+}, realizada pela metodologia descrita por Re *et al.* (1999), 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 μ L 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 μ L 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 μ mol). O resultado foi expresso em μ M Trolox/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, 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 $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em μM trolox/100 g.

3.3 Análise estatística

O experimento foi realizado por meio do delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (4 Temperaturas x 5 Óleos). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição centesimal das sementes

O APÊNDICE A apresenta as análises de variância para a composição centesimal das sementes estudadas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para as variáveis estudadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 1.

De acordo com os resultados obtidos das determinações analíticas, as sementes de chia apresentaram o maior teor de umidade (6,48%), em relação às demais, provavelmente devido à facilidade de absorção de umidade pelas fibras insolúveis presentes (MUÑOZ *et al.*, 2013). Esse valor é condizente com Coelho e Salas-Mellado (2014) (6,2%). Em contrapartida, as de gergelim branco mostraram apenas 2,85%, porém estão de acordo com o relatado por El-khier, Ishag e Yagoub (2008) (2,7-4,7%), ao estudarem 10 variedades de gergelim. O teor de umidade das sementes de linhaça dourada e marrom não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) com valor médio de 5,27%.

Tabela 1 – Composição centesimal e valor calórico das sementes de chia, gergelim e linhaça.

Nutrientes (%)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Umidade	6,48 ± 0,14 ^a	2,85 ± 0,03 ^d	4,09 ± 0,07 ^c	5,37 ± 0,05 ^b	5,18 ± 0,12 ^b
Lipídios	31,35 ± 0,14 ^d	46,68 ± 0,38 ^a	41,38 ± 0,04 ^b	35,47 ± 0,17 ^c	31,51 ± 0,17 ^d
Proteínas	18,33 ± 0,27 ^c	25,55 ± 0,29 ^a	16,61 ± 0,51 ^d	19,45 ± 0,11 ^b	17,65 ± 0,51 ^c
Cinzas	5,25 ± 0,05 ^a	3,04 ± 0,03 ^c	5,35 ± 0,06 ^a	3,12 ± 0,08 ^c	3,31 ± 0,01 ^b
Carboidratos*	38,58 ± 0,32 ^b	21,87 ± 0,66 ^e	32,57 ± 0,48 ^d	36,59 ± 0,10 ^c	42,33 ± 0,67 ^a
Valor calórico**	508,83 ± 1,11 ^e	609,82 ± 1,74 ^a	569,21 ± 0,23 ^b	543,38 ± 0,69 ^c	523,58 ± 0,84 ^d

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

*Calculado por diferença.

**kcal/100 g.

A composição das sementes de linhaça pode variar com a genética, crescimento, ambiente, processamento e métodos de análise (BERNACCHIA; PRET; VINCI, 2014). Diferentes ecossistemas têm efeitos significativos na variação da composição de nutrientes nas sementes de chia, especialmente no teor de proteína, conteúdo de óleo e também na composição de ácidos graxos. Os fatores ambientais que podem influenciar a composição das sementes de chia incluem temperatura, luz, composição do solo, tipo e variedade, além de decrescer o conteúdo de proteína com aumento de altitude (AYERZA; COATES, 2004).

Na prática, as sementes são secas com o objetivo de aumentar o rendimento na extração de óleos, além de manter por maior tempo as características químicas e nutricionais (BELMIRO *et al.*, 2010).

Os teores de lipídios nas sementes variaram de 31,35 a 46,68%; as de chia e linhaça marrom não apresentaram diferença significativa, resultados que estão de acordo com outros autores (POPA *et al.*, 2012; MIGLIAVACCA *et al.*, 2014; GAZEM; SHARADA, 2016). No entanto, as de gergelim branco e preto e linhaça dourada se sobressaíram com teores de 46,68, 41,38 e 35,47%, respectivamente. Outros autores também relataram percentuais de lipídios similares nas mesmas sementes (POPA *et al.*, 2012; TUNDE-AKINTUNDE; OKE; AKINTUNDE, 2012; ASGHAR; MAJEED, 2013).

As sementes estudadas são boas fontes de óleo, quando comparadas com as sementes de soja que apresentam aproximadamente 20% de lipídios (ORTHOEFER, 1996).

Quanto às proteínas, as sementes de gergelim branco e linhaça dourada se sobressaíram com 25,5 e 19,4%, respectivamente. Estes valores são superiores aos encontrados para alguns grãos de cereais como: trigo (12,2%), centeio (11,6%), cevada (10,9%), aveia (11,3%), milho (10,2%), sorgo (11%) e arroz marrom (8,1%) (KULP, 2000).

Em relação ao teor de cinzas, as sementes de chia (5,2%) e gergelim preto (5,3%) não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$). Valores similares para o percentual de cinzas do gergelim (4.5%-6.2%) foram encontrados por Zebib, Bultosa e Abera (2015) que estudaram três variedades de gergelim do norte da Etiópia.

Quanto aos carboidratos disponíveis, as sementes de gergelim branco apresentaram a menor quantidade (21,9%). Segundo Yasothai (2014), as sementes de gergelim contêm cerca de 14% de carboidratos, essa diferença foi devido a esse

valor estar interligado com quantidades de lipídios e proteínas. Por outro lado, Tunde-Akintunde, Oke e Akintunde (2012) relataram valores na faixa de 20-25%, e Nepa (2011) 21,6%, valores condizentes aos encontrados nesse estudo.

As sementes estudadas mostraram significativo valor calórico quando acrescentadas na dieta, e representam um aporte energético. O valor calórico foi superior para as sementes com maior percentual de lipídios como as de gergelim branco (609,82 kcal/100 g), seguidas pelas de gergelim preto (569,21 kcal/100 g). As sementes de linhaça dourada apresentaram valor calórico superior as de linhaça marrom, resultados próximos aos encontrados por Nepa (2011).

4.2 Propriedades físico-químicas

O APÊNDICE B apresenta as análises de variância para os índices de refração, iodo, saponificação e matéria insaponificável. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para as variáveis estudadas, cujos resultados encontram-se na Tabela 2.

Os índices de refração variaram de 1,4650 a 1,4850, indicando que os óleos de gergelim são mais estáveis que os demais, visto que apresentaram menores índices, ou seja, menor grau de insaturação, em contrapartida, o de chia apresentou maior valor, o que se deve ao seu elevado grau de insaturação. Segundo o *Codex Alimentarium Commission* (2009), o índice de refração a 40°C para o óleo de gergelim é de 1,466, condizente com o encontrado nesse estudo, para o de gergelim preto.

O índice de refração é um parâmetro influenciado pelo comprimento da cadeia e grau de insaturação dos ácidos graxos e também por alguns fatores como teor de ácidos graxos livres, oxidação e temperatura (GUNSTONE, 2011). Os compostos com elevado grau de insaturação apresentam índices de refração superiores em relação aos saturados (SEGURA-CAMPOS *et al.*, 2014).

Quanto ao índice de iodo, o óleo de gergelim branco foi o que exibiu menor valor (89,42 g I₂/100 g) seguido pelo de gergelim preto (91,21 g I₂/100 g), por apresentarem menores índices de insaturação e baixos índices de refração. A chia se sobressaiu com 185,95 g I₂/100 g, atribuído ao seu elevado grau de insaturação. Ogbonna e Ukaan (2013) encontraram para óleos de gergelim, índices de iodo na faixa de 76,14-130,07 g I₂/100 g, corroborando com os resultados desse estudo.

Tabela 2 – Índices de refração (IR), iodo (II), saponificação (IS) e matéria insaponificável (MI) dos óleos brutos estudados.

Análises	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
IR (40°C)	1,4850 ± 0,02 ^a	1,4650 ± 0,01 ^c	1,4660 ± 0,01 ^c	1,4720 ± 0,01 ^b	1,4730 ± 0,02 ^b
II (g I ₂ /100 g ⁻¹)	185,95 ± 0,02 ^a	89,42 ± 0,06 ^e	91,21 ± 0,02 ^d	169,79 ± 0,05 ^b	158,11 ± 0,15 ^c
IS (mg KOH/g)	194,28 ± 0,01 ^a	193,21 ± 0,01 ^b	193,01 ± 0,01 ^d	193,02 ± 0,01 ^d	193,09 ± 0,01 ^c
MI (%)	2,13 ± 0,09 ^b	1,95 ± 0,10 ^b	3,45 ± 0,18 ^a	1,84 ± 0,05 ^c	2,41 ± 0,14 ^b

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

Os resultados obtidos nesse estudo não estão de acordo com o *Codex Alimentarium Commission* (2009), cujo índice de iodo para o óleo de gergelim encontra-se na faixa de 104-120 g I₂/100 g.

Um índice de saponificação baixo sugere, em média, ácidos graxos de pesos moleculares elevados. Entre os óleos pesquisados (Tabela 2), o menor índice de saponificação foi apresentado pelos óleos de gergelim preto e linhaça dourada (193 mg KOH/g), não evidenciando diferença significativa ($p > 0,05$). Resultados similares foram encontrados por Gadade *et al.* (2017) ao estudarem nove variedades diferentes de gergelim, 188,5-193,6 mg KOH/g. Segundo o *Codex Alimentarium Commission* (2009), o índice de saponificação para o óleo de gergelim está na faixa de 186-195 mg KOH/g corroborando com os valores encontrados nesse estudo.

O óleo de gergelim preto se sobressaiu com elevada quantidade (3,45%) de matéria insaponificável, superior ao valor preconizado pelo *Codex Alimentarium Commission* (2009), $\leq 2,0\%$, o que pode ser devido ao relevante teor de tocoferóis totais. Os outros óleos também exibiram maiores quantidades quando comparados a óleos vegetais brutos como girassol e soja ($\leq 1,5\%$), de acordo com o *Codex Alimentarium Commission* (2009). A matéria insaponificável é composta por substâncias naturalmente presentes como esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos, que após a saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa (GUNSTONE, 2011).

4.3 Parâmetros de qualidade

O APÊNDICE C apresenta as análises de variância para os índices de acidez, peróxidos, *p*-anisidina e Totox dos óleos submetidos a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Temperaturas x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 3.

Com a elevação da temperatura, os óleos estudados apresentaram aumento no teor de acidez, exceto os de linhaça dourada e marrom. O óleo de chia apresentou maior teor a 120°C (5,45 mg KOH/g), por outro lado, o de linhaça marrom o menor. O de linhaça dourada não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) perante o aumento de temperatura, mostrando-se mais estável à degradação hidrolítica.

Tabela 3 – Índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ -anisidina (IpA) e Totox dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Análises/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
IA (mg KOH/g)					
Controle	5,27 ± 0,01 ^{aB}	2,75 ± 0,01 ^{bC}	2,58 ± 0,06 ^{cBC}	1,29 ± 0,06 ^{dA}	0,92 ± 0,06 ^{eAB}
60	5,33 ± 0,06 ^{aB}	2,91 ± 0,05 ^{bB}	2,54 ± 0,01 ^{cC}	1,36 ± 0,01 ^{dA}	0,99 ± 0,01 ^{eA}
90	5,29 ± 0,03 ^{aB}	3,06 ± 0,06 ^{bA}	2,66 ± 0,01 ^{cAB}	1,28 ± 0,07 ^{dA}	0,99 ± 0,01 ^{eA}
120	5,45 ± 0,08 ^{aA}	3,13 ± 0,06 ^{bA}	2,73 ± 0,07 ^{cA}	1,32 ± 0,01 ^{dA}	0,88 ± 0,01 ^{eB}
IP (meq/kg)					
Controle	2,76 ± 0,11 ^{aC}	0,19 ± 0,01 ^{bB}	0,19 ± 0,01 ^{bC}	0,37 ± 0,01 ^{bB}	0,19 ± 0,01 ^{bB}
60	2,75 ± 0,06 ^{aC}	0,19 ± 0,05 ^{cB}	0,37 ± 0,01 ^{bC}	0,56 ± 0,01 ^{bB}	0,37 ± 0,01 ^{bcB}
90	4,37 ± 0,12 ^{aA}	0,20 ± 0,01 ^{dB}	2,49 ± 0,12 ^{bB}	2,63 ± 0,01 ^{bA}	2,00 ± 0,11 ^{cA}
120	3,13 ± 0,08 ^{bB}	3,20 ± 0,06 ^{bA}	5,10 ± 0,07 ^{aA}	2,67 ± 0,01 ^{cA}	2,12 ± 0,01 ^{dA}
IpA					
Controle	3,15 ± 0,01 ^{aC}	1,01 ± 0,11 ^{bB}	0,36 ± 0,01 ^{cB}	0,65 ± 0,01 ^{cC}	0,34 ± 0,02 ^{cC}
60	3,09 ± 0,19 ^{aC}	1,51 ± 0,16 ^{bA}	0,39 ± 0,01 ^{cB}	1,74 ± 0,07 ^{bB}	0,53 ± 0,04 ^{cC}
90	5,01 ± 0,05 ^{aB}	1,55 ± 0,05 ^{cA}	0,52 ± 0,03 ^{dAB}	1,78 ± 0,04 ^{cB}	3,53 ± 0,16 ^{bB}
120	7,06 ± 0,23 ^{aA}	1,49 ± 0,02 ^{cA}	0,71 ± 0,05 ^{dA}	5,18 ± 0,21 ^{bA}	5,12 ± 0,06 ^{bA}
Totox					
Controle	8,79 ± 0,01 ^{aB}	1,39 ± 0,10 ^{bC}	0,74 ± 0,07 ^{cC}	1,40 ± 0,07 ^{bD}	0,73 ± 0,07 ^{cD}
60	8,64 ± 0,31 ^{aB}	1,91 ± 0,16 ^{cB}	0,79 ± 0,01 ^{dC}	2,86 ± 0,08 ^{bC}	1,28 ± 0,04 ^{dC}
90	13,83 ± 0,23 ^{aA}	1,95 ± 0,05 ^{dB}	5,58 ± 0,25 ^{cB}	7,04 ± 0,04 ^{bB}	7,50 ± 0,08 ^{bB}
120	13,46 ± 0,23 ^{aA}	8,09 ± 0,30 ^{dA}	10,36 ± 0,28 ^{bA}	10,58 ± 0,20 ^{bA}	9,59 ± 0,08 ^{cA}

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

O índice de acidez é uma medida do conteúdo de ácidos graxos livres, um importante parâmetro de qualidade na produção, armazenamento, comercialização de óleos e gorduras comestíveis e no controle oficial de alimentos (SKIERA *et al.*, 2012).

O óleo de chia encontra-se fora do limite preconizado pela legislação, que admite até 4 mg KOH/g de acidez para óleos prensados a frio e não refinados (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009), o que reflete sua qualidade inferior como matéria-prima para extração de óleo. As sementes de chia apresentaram maior teor de umidade, 6,48%, aliado a ação das lipases, pode ter favorecido o aumento da acidez.

Com o aumento da temperatura, os óleos apresentaram maior quantidade de peróxidos, exceto o de chia, que oscilou, o que pode ser devido a decomposição dos hidroperóxidos, formação de hidrocarbonetos, ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis ou, ainda, reações com antioxidantes naturais presentes. O óleo de gergelim preto atingiu maior quantidade de peróxidos a 120°C, 5,10 meq/kg.

Os peróxidos são de natureza transitória e instáveis, seu teor alcança um valor máximo, e se decompõem após sua formação, devido a sua instabilidade, sobretudo com aumento da temperatura (RIBEIRO, 2013).

O *Codex Alimentarium Commission* (2009) estabelece índice de peróxidos de 15 meq/kg para óleos brutos. Considerando que esse índice é utilizado como um parâmetro de qualidade para avaliar a formação dos compostos de degradação, os óleos em questão, quando submetidos a diferentes temperaturas apresentaram considerável qualidade.

Kaleem *et al.* (2015) estudaram 20 óleos a diferentes temperaturas, e constataram que o aquecimento favoreceu o aumento do índice de peróxidos.

Com a elevação da temperatura, os óleos também apresentaram aumento no teor de *p*-anisidina. O óleo de chia apresentou maior valor a 120°C (7,06) e os de linhaça dourada e marrom não apresentaram diferença significativa, com valor médio de 5,15. Segundo Guillén e Cabo (2002) e Marina *et al.* (2009), um óleo de boa qualidade deve apresentar índice de *p*-anisidina inferior a 10. Assim, é possível inferir que os óleos estudados apresentaram boa qualidade. Shahidi e Zhong (2005) relataram que os óleos brutos devem ter índice de *p*-anisidina de 1 a 3.

O índice de *p*-anisidina é um parâmetro utilizado para determinar a qualidade

dos óleos, quanto à eficiência do processamento e às alterações durante a estocagem (O'BRIEN, 2008). Mensura os produtos de oxidação secundária após a formação de hidroperóxidos, que são aldeídos, cetonas e lactonas, encontrados na maioria dos substratos oxidados. Maiores índices de *p*-anisidina podem estar relacionados com maiores índices de peróxidos, o que se confirma nesse estudo para o óleo de chia.

Os valores Totox se elevaram com o aumento da temperatura, o óleo de chia a 120°C, obteve maior valor (13,46), enquanto o de gergelim branco o menor (8,10), indicando ser o mais estável e resistente às alterações oxidativas. Berset e Cuvelier (1996) consideram que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar Totox inferior a 10. Assim, observa-se que a 120°C, somente os óleos de gergelim branco e linhaça marrom atendem ao limite recomendado por estes autores. De acordo com Matthäus, Haas e Unbehend (2009), o valor Totox limite para óleo de fritura é 30. Assim, os óleos atendem ao limite recomendado (≤ 10), independente das temperaturas estudadas.

O Totox mede tanto hidroperóxidos quanto os produtos de degradação e fornece uma estimativa progressiva da deterioração oxidativa de óleos e gorduras (RIBEIRO, 2013). Uma vez que o valor Totox está associado ao índice de peróxidos e *p*-anisidina, a variação observada entre os óleos estudados, deve-se a diferentes valores obtidos para estes índices em cada análise.

No APÊNDICE C encontra-se a análise de variância para estabilidade oxidativa dos óleos submetidos a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) apenas para o efeito principal Óleos, cujos resultados encontram-se na Tabela 4. O aumento da temperatura não influenciou significativamente ($p > 0,05$) na estabilidade oxidativa dos óleos, cujo valor médio foi 4,5 h.

Dentre os óleos estudados, os de gergelim apresentaram maiores valores para estabilidade oxidativa, sobressaindo o branco com 12,17 h, possivelmente devido a presença de antioxidantes naturais, γ -tocoferol, sesamina, sesamolina e sesamol (GHARBY *et al.*, 2017). Por outro lado, os óleos de chia e linhaça exibiram índices de estabilidade oxidativa abaixo de 1 h. Segundo Michotte *et al.* (2011), o alto teor de ácidos graxos insaturados do óleo de linhaça, o torna extremamente sensível às reações oxidativas.

Tabela 4 – Médias da estabilidade oxidativa para os fatores
Temperaturas e Óleos.

Fatores	Estabilidade oxidativa (h)
Temperaturas (°C)	
Controle	4,51 ^a
60	4,58 ^a
90	4,44 ^a
120	4,48 ^a
Óleos	
Chia	0,81 ^c
G. branco	12,17 ^a
G. preto	8,33 ^b
L. dourada	0,53 ^c
L. marrom	0,68 ^c

Valores médios seguidos pelas mesmas letras não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Por se tratarem de óleos brutos, devido a possível presença de compostos interferentes como fosfolipídios e pigmentos, a detecção da redução da estabilidade oxidativa com o aumento da temperatura dos óleos tenha sido dificultada. Os pigmentos naturais, carotenoides e clorofilas, além de conferirem cor característica a tipos específicos de óleos não refinados, podem influenciar na estabilidade oxidativa (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

A estabilidade oxidativa dos óleos é um indicador importante da qualidade e prazo de validade, favorecendo a sua qualidade nutricional e segurança (MARTÍNEZ-CRUZ; PAREDES LÓPEZ, 2014).

No APÊNDICE C encontra-se a análise de variância para compostos polares totais dos óleos submetidos a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo, ($0,01 \leq p < 0,05$) e ($p \leq 0,01$), para os efeitos principais Temperaturas e Óleos, respectivamente. A interação Temperaturas x Óleos foi não significativa ($p > 0,05$), cujos resultados encontram-se na Tabela 5.

A temperatura entre 60 e 120°C não influenciou ($p > 0,05$) o teor dos compostos polares totais, apresentando valores inferiores ao limite estabelecido para descarte de óleos aquecidos, 25% (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013).

Tabela 5 – Médias de compostos polares totais para os fatores Temperaturas e Óleos.

Fatores	Compostos polares totais (%)
Temperaturas (°C)	
Controle	14,90 ^b
60	15,55 ^a
90	15,55 ^a
120	15,65 ^a
Óleos	
Chia	20,25 ^a
G. branco	9,25 ^b
G. preto	8,37 ^b
L. dourada	19,62 ^a
L. marrom	19,56 ^a

Valores médios seguidos pelas mesmas letras não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

O óleo de chia foi o que apresentou o maior teor de compostos polares (20,25%), seguido pelos óleos de linhaça dourada e marrom que não apresentaram diferença significativa, com valor médio de 19,59%, o que possivelmente se deve ao elevado grau de insaturação. Segundo Ju *et al.* (2019), os compostos oriundos da oxidação do óleo de fritura, podem perturbar a função hepática através da inibição da taxa de crescimento, promovendo o aumento do fígado e atenuando as enzimas de desintoxicação relacionadas com os mecanismos de defesa contra a peroxidação lipídica *in vivo*.

A determinação dos compostos polares totais é um dos indicadores mais utilizados para avaliação da qualidade do óleo de fritura, devido a sua importância em relação à saúde pública (CHEN *et al.*, 2013).

4.4 Composição química de compostos bioativos

Os APÊNDICES D e E apresentam as análises de variância para a composição de ácidos graxos dos óleos estocados a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Temperaturas x Óleos, sendo então, necessário proceder ao desdobramento dessas interações, cujos resultados encontram-se na Tabela 6 e Figura 2.

Tabela 6 – Composição de ácidos graxos dos óleos brutos antes e após o aquecimento por 5 horas.

Ác. Graxos (%)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Palmitico (16:0)					
Controle	15,64 ± 0,04 ^{cA}	17,89 ± 0,05 ^{aA}	16,68 ± 0,01 ^{bA}	10,26 ± 0,01 ^{eA}	11,64 ± 0,01 ^{dA}
120	15,36 ± 0,01 ^{cB}	17,87 ± 0,01 ^{aA}	16,64 ± 0,03 ^{bA}	10,23 ± 0,03 ^{dA}	10,28 ± 0,03 ^{dB}
Esteárico (18:0)					
Controle	2,84 ± 0,04 ^{eB}	6,20 ± 0,02 ^{bA}	6,35 ± 0,02 ^{aB}	3,76 ± 0,02 ^{dB}	5,09 ± 0,02 ^{cA}
120	3,33 ± 0,01 ^{eA}	6,18 ± 0,01 ^{bA}	6,42 ± 0,01 ^{aA}	3,82 ± 0,01 ^{dA}	4,81 ± 0,00 ^{cB}
Oleico (18:1n9c)					
Controle	7,46 ± 0,03 ^{dB}	48,52 ± 0,01 ^{aA}	48,48 ± 0,02 ^{aA}	25,39 ± 0,02 ^{cA}	27,36 ± 0,02 ^{bA}
120	7,90 ± 0,04 ^{dA}	48,57 ± 0,01 ^{aA}	48,52 ± 0,01 ^{aA}	25,34 ± 0,01 ^{bA}	24,41 ± 0,01 ^{cB}
Linoleico (18:2n6c)					
Controle	16,04 ± 0,03 ^{cA}	27,06 ± 0,01 ^{bA}	28,27 ± 0,04 ^{aA}	11,91 ± 0,04 ^{eA}	13,34 ± 0,04 ^{dA}
120	15,89 ± 0,01 ^{cB}	27,09 ± 0,03 ^{bA}	28,23 ± 0,01 ^{aA}	11,88 ± 0,01 ^{eA}	12,63 ± 0,01 ^{dB}
α-Linolênico (18:3n3)					
Controle	58,01 ± 0,01 ^{aA}	0,31 ± 0,02 ^{dA}	0,21 ± 0,03 ^{dA}	48,67 ± 0,03 ^{bA}	42,61 ± 0,03 ^{cB}
120	57,51 ± 0,02 ^{aB}	0,29 ± 0,01 ^{dA}	0,18 ± 0,01 ^{dA}	48,72 ± 0,01 ^{bA}	47,85 ± 0,01 ^{cA}

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

Embora a composição de ácidos graxos tenha apresentado pequenas mudanças entre o Controle e 120°C, os óleos de gergelim branco, preto e linhaça dourada não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) para ácidos graxos palmítico, oleico, linoleico e α-linolênico (Tabela 6).

Em relação ao ácido esteárico, o óleo de chia apresentou cerca de 14% de aumento a 120°C, o que possivelmente foi devido a elevação de temperatura que ocasionou a quebra das ligações duplas presentes nos ácidos insaturados, transformando-os em saturados.

Maiores quantidades de ácidos palmítico e oleico foram encontradas nos óleos de gergelim branco e preto, mostrando-se mais estáveis. Pesquisas demonstraram que a presença de ácido oleico na dieta humana diminui os níveis da fração de lipoproteínas de baixa densidade no sangue, a pressão sanguínea, além de melhorar as doenças inflamatórias (LOPEZ-HUERTAS, 2010). Elevadas quantidades

de ácido oleico nos óleos fazem com que estes sejam desejáveis em termos de nutrição e culinária, representando estabilidade em óleos utilizados para aquecimento. Por outro lado, óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados se oxidam facilmente, quando usados em elevadas temperaturas (BRINKMANN, 2000).

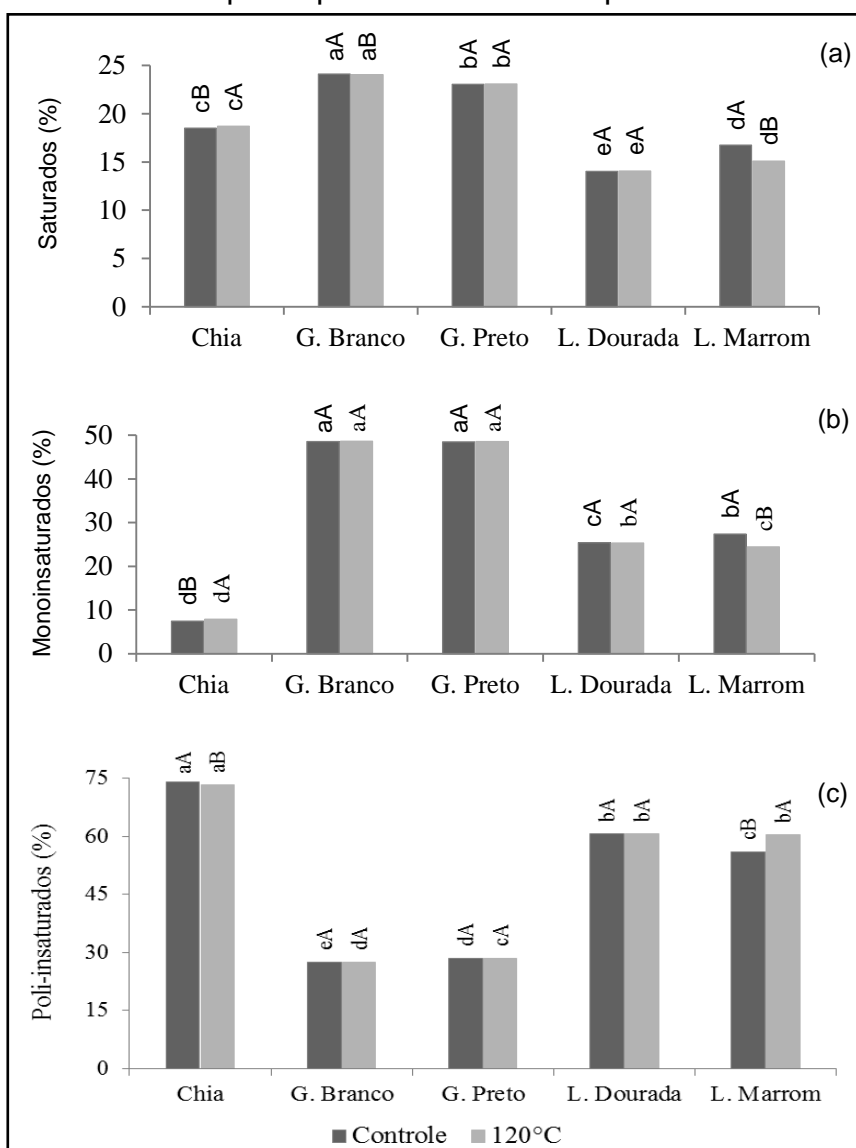
Apesar do óleo de chia, em 120°C, ter apresentado uma redução de ácido α -linolênico, ainda se destacou com a maior quantidade, 57,51%. Considerando a porcentagem desse ácido graxo em óleos comestíveis como canola (5-13%) e soja (4,5-11%) (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2009), os óleos de chia e linhaça analisados neste estudo, apresentaram quantidades consideravelmente altas deste ácido graxo essencial, que é muito importante do ponto de vista nutricional, visto que não é produzido pelo ser humano, porém necessário para formação de membranas celulares, vitamina D e muitos hormônios (FRUHWIRTH; HERMETTER, 2007).

Com a elevação da temperatura, os óleos de gergelim (branco e preto) e linhaça dourada não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) nas quantidades de ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados, demonstrando maior estabilidade (Figura 2). Os óleos estudados são principalmente constituídos de ácidos graxos insaturados, com destaque para os óleos de linhaça, cuja média é 85% do total. Esse perfil é considerado ideal para óleos comestíveis, cuja qualidade e digestibilidade são determinadas pela quantidade e composição de ácidos graxos insaturados, com possível uso para saladas ou na formulação de margarinas (MALACRIDA; JORGE, 2012).

A Figura 3a apresenta a composição inicial dos ácidos graxos do óleo de chia, que mostrou maior quantidade do ácido α -linolênico, seguido pelo de linhaça dourada (Figura 3b), enquanto o de gergelim branco (Figura 3c), apresentou maiores teores dos ácidos palmítico, oleico e linoleico.

Com base nos ácidos graxos, observou-se a presença de 17 tipos de triacilgliceróis (Tabela 7). Os PLiLi, LLiLi, LiLiLi, se sobressaíram em maior quantidade nos óleos de chia e linhaça, devido a presença significativa do ácido α -linolênico, com destaque para o LiLiLi no óleo de chia. Os POO, PLO, OLL e OLO estão presentes exclusivamente nos óleos de gergelim, devido a maior quantidade dos ácidos palmítico, oleico e linoleico, sobretudo, o OLO, com maior percentual. Com o decorrer do aquecimento, pequenas mudanças ocorreram no perfil de triacilgliceróis dos óleos estudados.

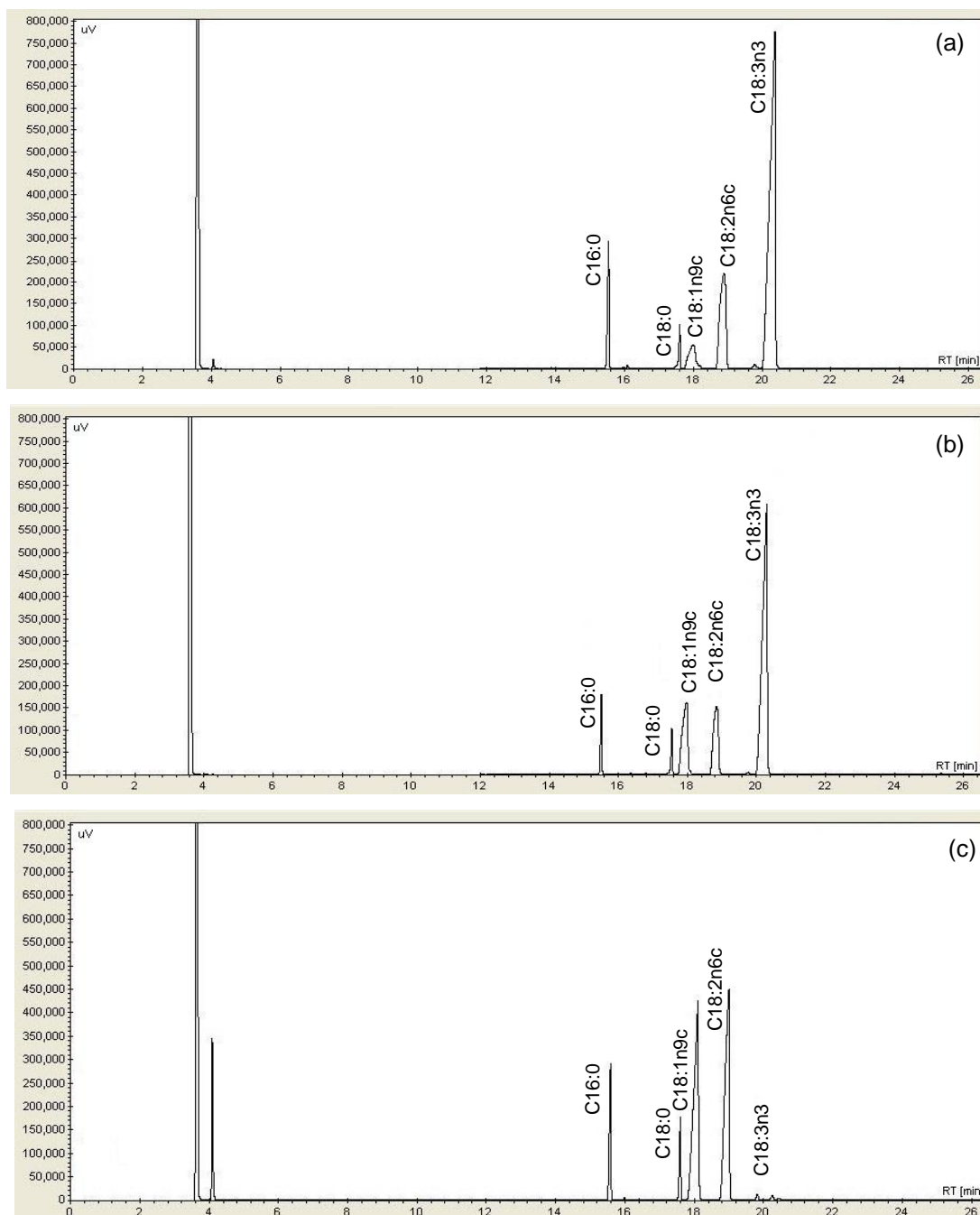
Figura 2 – Composição de ácidos graxos saturados (a), monoinsaturados (b) e poli-insaturados (c) dos óleos brutos antes e após aquecimento a 120°C por 5 horas.



Para cada temperatura, médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para cada óleo, médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3 – Cromatogramas dos perfis de ácidos graxos dos óleos brutos de chia (a), linhaça dourada (b) e gergelim branco (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Perfil de triacilgliceróis dos óleos brutos antes e após aquecimento a 120°C por 5 horas.

Triacilgliceróis (%)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
PLiP (50:3)					
Controle	4,80	-	-	-	-
120	4,94	-	-	-	-
POO (52:2)					
Controle	-	18,58	16,00	-	-
120	-	18,59	15,90	-	-
PLO (52:3)					
Controle	-	20,80	18,60	-	-
120	-	20,73	18,54	-	-
PLiO (52:4)					
Controle	-	-	-	10,70	12,85
120	-	-	-	10,63	10,60
PLiL (52:5)					
Controle	12,81	-	-	-	12,85
120	12,73	-	-	-	10,63
PLiLi (52:6)					
Controle	23,30	-	-	10,25	9,90
120	23,00	-	-	10,17	10,40
OOO (54:3)					
Controle	9,91	16,80	15,49	-	-
120	10,10	16,83	15,53	-	-
SLO (54:3)					
Controle	-	-	7,13	-	-
120	-	-	7,15	-	-
OLL (54:4)					
Controle	-	15,72	15,72	-	-
120	-	15,70	15,75	-	-
OLO (54:4)					
Controle	-	28,14	27,03	-	-
120	-	28,15	27,10	-	-
OLiO (54:5)					
Controle	-	-	-	13,23	15,20
120	-	-	-	13,24	12,55

Tabela 7 – Perfil de triacilgliceróis dos óleos brutos antes e após aquecimento a 120°C por 5 horas.

Triacilgliceróis (%)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
SLiLi (54:6)					
Controle	3,22	-	-	-	-
120	4,00	-	-	-	-
OLiL (54:6)					
Controle	4,83	-	-	12,50	14,70
120	4,23	-	-	12,51	12,96
OLiLi (54:7)					
Controle	11,20	-	-	25,30	23,60
120	11,80	-	-	25,33	24,64
LLiL (54:7)					
Controle	5,10	-	-	-	-
120	5,13	-	-	-	-
LLiLi (54:8)					
Controle	23,90	-	-	12,00	11,45
120	23,80	-	-	11,97	12,72
LiLiLi (54:9)					
Controle	28,90	-	-	16,10	12,22
120	28,66	-	-	16,15	16,12

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

O APÊNDICE F apresenta as análises de variância para carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos sob diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Temperaturas x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Análises/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Carotenoides totais ($\mu\text{g/g}$)					
Controle	19,02 \pm 0,72 ^{CA}	128,44 \pm 1,74 ^{AA}	4,10 \pm 0,32 ^{DA}	32,52 \pm 0,28 ^{BA}	17,85 \pm 0,67 ^{CA}
60	13,86 \pm 0,19 ^{DB}	125,68 \pm 0,66 ^{AB}	2,79 \pm 0,10 ^{eAB}	27,20 \pm 0,61 ^{BB}	17,77 \pm 0,62 ^{CA}
90	10,29 \pm 0,48 ^{DC}	123,47 \pm 1,45 ^{AC}	2,44 \pm 0,19 ^{EB}	20,01 \pm 0,50 ^{BC}	15,61 \pm 0,58 ^{CB}
120	9,03 \pm 0,19 ^{CC}	120,41 \pm 0,22 ^{AD}	2,46 \pm 0,13 ^{EB}	8,39 \pm 0,58 ^{DD}	15,21 \pm 1,19 ^{BB}
Fenólicos totais (mg/kg)					
Controle	218,40 \pm 1,00 ^{BA}	135,07 \pm 0,67 ^{CA}	218,85 \pm 5,43 ^{BA}	287,29 \pm 5,35 ^{AA}	214,14 \pm 1,5 ^{BA}
60	78,73 \pm 5,67 ^{AB}	51,40 \pm 1,00 ^{CB}	61,40 \pm 0,33 ^{bcB}	66,40 \pm 4,37 ^{BC}	70,65 \pm 0,79 ^{abB}
90	54,07 \pm 0,33 ^{BC}	41,29 \pm 3,01 ^{CB}	42,40 \pm 2,00 ^{bcC}	77,95 \pm 5,05 ^{AB}	45,84 \pm 3,68 ^{bcC}
120	29,51 \pm 2,34 ^{BD}	17,51 \pm 1,39 ^{cdC}	28,62 \pm 2,34 ^{bcD}	42,40 \pm 2,40 ^{AD}	16,52 \pm 1,16 ^{dD}

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

Os teores de carotenoides dos óleos Controle variaram de 4,10 a 128,44 $\mu\text{g/g}$ para o óleos de gergelim preto e branco, respectivamente. Com a elevação da temperatura, os óleos apresentaram decaimento significativo ($p \leq 0,05$) nos teores de carotenoides totais até 90°C. Entre 90 e 120°C, os óleos de chia, gergelim preto e linhaça marrom não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$). O óleo de gergelim branco, independentemente da temperatura, apresentou maiores valores, podendo contribuir para prevenção da oxidação lipídica.

Os óleos de gergelim branco e linhaça marrom apresentaram, a 120°C, retenções de 94 e 85% de carotenoides, respectivamente (Tabela 9). A elevada retenção para o gergelim branco se deveu, provavelmente, pela presença de 48% de ácido oleico.

Tabela 9 – Retenções de carotenoides, fenólicos, tocoferóis totais e vitamina E dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Retenções (%)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Carotenoides totais					
Controle	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
60	72,87	97,85	68,00	83,64	99,55
90	54,10	96,13	59,51	61,57	87,45
120	47,48	93,75	60,00	56,55	85,21
Fenólicos totais					
Controle	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
60	36,05	38,05	28,00	23,11	33,00
90	24,75	30,57	19,37	27,14	21,41
120	13,51	13,00	13,01	13,01	7,71
Tocoferóis totais					
Controle	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
60	99,90	98,95	93,25	98,83	96,60
90	89,45	96,96	92,51	98,74	94,75
120	85,53	83,16	82,15	97,52	93,43
Vitamina E					
Controle	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
60	99,95	99,99	95,11	98,28	96,60
90	89,00	96,84	94,80	98,20	94,70
120	85,00	83,64	77,00	97,22	92,60

Esses conteúdos diferentes de carotenoides entre as variedades de sementes são comuns, visto que possuem coloração e, conseqüentemente, são constituídos por pigmentos distintos. De acordo com Rafalowski *et al.* (2008), o β -caroteno está presente em maiores concentrações nos óleos prensados a frio, quando comparados aos óleos refinados, visto que durante o processamento há perda desse composto. Enfatizam, ainda, que a sua presença é importante por ser um efetivo antioxidante natural.

A síntese e acúmulo de carotenoides em alimentos de origem vegetal é variável em função da espécie, variedade, manejo, condições climáticas, estágio de maturação e condições de armazenamento (FERREYRA *et al.*, 2007). Devido à

estrutura altamente insaturada, os carotenoides são propensos à degradação durante o processamento, armazenamento, exposição à luz e ao aumento de temperatura (ACHIR *et al.* 2010).

Os compostos fenólicos totais para os óleos Controle variaram de 135,07 mg/kg para o de gergelim branco a 287,29 mg/kg para o de linhaça dourada e, de acordo com Kasote (2013), a linhaça é rica em diferentes tipos de fenólicos, como lignanas, ácidos fenólicos, flavonóides, fenilpropanóides e taninos. Por outro lado, o gergelim branco apesar de apresentar menor quantidade, possui outros compostos antioxidantes, como os carotenoides.

Os teores de fenólicos totais reduziram significativamente ($p \leq 0,05$) com o aumento da temperatura para os óleos estudados, exceto para o de linhaça dourada, que apresentou oscilações. Em 120°C, o óleo de linhaça dourada se sobressaiu com maior valor (42,40 mg/kg), seguido pelos de chia e gergelim preto e apresentaram retenções, em torno de 13% de compostos fenólicos (Tabela 9).

Réblová (2012) estudou a influência da temperatura sobre a capacidade antioxidante de compostos fenólicos, que diminuiu com o aumento da temperatura, na faixa de 90 a 150°C. A decomposição térmica tem sido apontada como a maior causadora da redução do conteúdo de polifenóis (MOURE *et al.*, 2000). Ainda, segundo Conde *et al.* (1998), o conteúdo total de fenólicos diminui com o aumento da temperatura, o que foi observado nesse estudo.

Segundo Franco *et al.* (2014), a quantidade de compostos fenólicos totais nos azeites virgens de oliva de sete variedades, apresentam variações, mesmo entre cultivares de mesma espécie. Uma série de processos metabólicos, tais como reações químicas e enzimáticas ocorrem, e induzem a produção de fenóis livres e variações no teor de compostos fenólicos totais.

Freitas (2015), estudando os óleos brutos de soja, canola, milho e girassol, encontrou teores de compostos fenólicos totais que variaram de 130,62 a 337,07 mg/kg, corroborando com os resultados encontrados para os óleos Controle, investigados nesse estudo.

O APÊNDICE G apresenta as análises de variância para o perfil de fitosteróis dos óleos de chia e gergelim a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Temperaturas x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Perfil de fitosteróis dos óleos brutos de chia e gergelim submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Fitosteróis (mg/kg)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto
Campesterol			
Controle	19,37 ± 0,11 ^{aA}	10,94 ± 0,06 ^{bA}	3,83 ± 0,08 ^{cB}
60	4,33 ± 0,23 ^{bB}	6,20 ± 0,15 ^{aC}	5,69 ± 0,57 ^{aA}
90	4,07 ± 0,15 ^{cB}	7,61 ± 0,23 ^{aB}	5,56 ± 0,16 ^{bA}
120	4,69 ± 0,22 ^{bB}	6,04 ± 0,20 ^{aC}	1,73 ± 0,03 ^{b^cC}
Estigmasterol			
Controle	45,23 ± 0,04 ^{bA}	2,84 ± 0,08 ^{cC}	63,21 ± 0,12 ^{aA}
60	21,87 ± 0,54 ^{cB}	58,52 ± 3,02 ^{aA}	45,38 ± 0,42 ^{bC}
90	22,42 ± 0,04 ^{cB}	56,37 ± 0,54 ^{aA}	53,65 ± 0,05 ^{bB}
120	22,81 ± 0,82 ^{bB}	44,24 ± 0,82 ^{aB}	16,40 ± 0,11 ^{cD}
β-sitosterol			
Controle	104,28 ± 0,06 ^{aA}	53,62 ± 0,04 ^{cC}	91,84 ± 0,20 ^{bA}
60	47,18 ± 0,82 ^{cC}	77,12 ± 0,54 ^{aA}	58,00 ± 0,03 ^{bC}
90	51,43 ± 0,17 ^{bB}	76,95 ± 0,16 ^{aA}	76,66 ± 0,11 ^{aB}
120	51,75 ± 0,32 ^{bB}	59,99 ± 0,01 ^{aB}	24,25 ± 0,25 ^{cD}
Estigmastanol			
Controle	20,36 ± 0,04 ^{aB}	nd	7,06 ± 0,05 ^{bC}
60	20,17 ± 0,21 ^{aB}	10,07 ± 0,45	9,80 ± 0,83 ^{bB}
90	19,71 ± 0,06 ^{aB}	15,51 ± 1,24	12,00 ± 0,16 ^{bA}
120	21,52 ± 0,42 ^{aA}	11,12 ± 2,37	4,04 ± 0,15 ^{bD}
Δ-5 avenasterol			
Controle	8,20 ± 0,14	nd	3,11 ± 0,01
60	nd	nd	nd
90	nd	nd	nd
120	nd	nd	nd
Δ-7 avenasterol			
Controle	1,59 ± 0,13	nd	1,93 ± 0,04
60	nd	nd	nd
90	nd	nd	nd
120	nd	nd	nd

continua

Tabela 10 – Perfil de fitosteróis dos óleos brutos de chia e gergelim submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Fitosteróis (mg/kg)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto
Totais			
Controle	199,03 ± 0,44 ^{aA}	67,40 ± 0,01 ^{cC}	171,00 ± 0,13 ^{bA}
60	93,55 ± 0,16 ^{cC}	151,92 ± 3,26 ^{aA}	118,88 ± 0,95 ^{bC}
90	97,64 ± 0,34 ^{cBC}	156,45 ± 2,16 ^{aA}	147,88 ± 0,17 ^{bB}
120	100,78 ± 0,94 ^{bB}	121,39 ± 3,37 ^{aB}	46,43 ± 0,53 ^{cD}

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

nd - não detectado (limites de detecção: estigmastanol $\leq 4,25$ mg/kg; Δ -5-avenasterol $\leq 5,60$ mg/kg; Δ -7-avenasterol $\leq 5,92$ mg/kg).

Os fitosteróis são os constituintes que estão presentes na fração insaponificável da matéria vegetal, predominando o isômero β -sitosterol. Nos óleos Controle observou-se a presença de seis diferentes isômeros, exceto no de gergelim branco.

O óleo Controle de gergelim branco apresentou 10,94 mg/kg de campesterol, dentro da faixa estabelecida pelo *Codex Alimentarius Commission* (2009) e, o estigmastanol não foi detectado.

Este isômero é saturado e 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). O isômero β -sitosterol variou de 53,62 a 104,28 mg/kg, com destaque para o de chia, que apresentou maior valor, seguido pelo de gergelim preto.

Verificou-se, em 120°C, a presença de quatro isômeros nos óleos de chia e gergelim (branco e preto), sendo o β -sitosterol, que apareceu em maior quantidade no óleo de gergelim branco (59,99 mg/kg) seguido pelo de chia (51,75 mg/kg).

O óleo de chia mostrou redução dos isômeros campesterol e estigmasterol com a elevação de temperatura. Por outro lado, o estigmastanol aumentou, o que pode ser devido a quebra das ligações duplas presentes no estigmasterol, pelo aumento da temperatura.

O β -sitosterol, a 120°C, apresentou reduções de cerca de 50 e 73% nos óleos de chia e gergelim preto, respectivamente. Os isômeros Δ -5 e Δ -7 avenasterol

presentes somente nos óleos de chia e gergelim preto, com aumento da temperatura não foram mais detectados.

Penz (2010) estudou o comportamento físico-químico do azeite de oliva bruto submetido às temperaturas de 60, 100 e 180°C e observou um aumento na quantidade de fitosteróis totais a 60°C, foi o que possivelmente aconteceu com óleo de gergelim branco nesse estudo. O aumento da temperatura pode levar a solubilização dos fitosteróis com conseqüente aumento na sua quantidade.

O APÊNDICE H apresenta as análises de variância para o perfil de tocoferóis dos óleos submetidos a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Temperaturas x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 11.

Os isômeros α -, β -, γ - e δ -tocoferóis foram identificados nos óleos submetidos às diferentes temperaturas, sendo os isômeros β - e δ -tocoferóis somente nos óleos de linhaça (dourada e marrom) e chia, respectivamente. Em contrapartida, o γ -tocoferol foi encontrado em todos os óleos como sendo o majoritário, no entanto, em maior quantidade nos de gergelim, equivalendo, em média, a 72% do total. Diferentemente do encontrado por Gharby *et al.* (2017), que identificaram em seus estudos, o γ -tocoferol com 90% do total de tocoferóis no óleo de gergelim. Tal diferença pode ser justificada por se tratar de sementes de diferentes variedades e locais de cultivo. Fatores ambientais que podem influenciar a composição das sementes, incluem temperatura, luz, composição do solo, etc. Os óleos de gergelim branco e preto foram os únicos que apresentaram α -tocoferol. Este isômero possui maior atividade biológica, em relação aos demais, sendo recomendado para o consumo.

Com o aumento da temperatura houve redução da concentração dos isômeros, exceto o γ -tocoferol do óleo de linhaça dourada, o que pode ser atribuído pela presença de outros compostos antioxidantes, como compostos fenólicos que promovem a proteção oxidativa deste óleo.

Segundo Lampi, Kamal-Eldin e Piironen (2002), agentes oxidantes, especialmente, calor, luz, metais e álcalis oxidam facilmente os tocoferóis totais. Tocoferóis e vitamina E decresceram perante o aumento da temperatura, devido a ação de agentes oxidantes, exceto a linhaça dourada, que apresentou, a 120°C, retenções de 97% de tocoferóis totais e vitamina E (Tabela 9).

Tabela 11 – Perfil de tocoferóis dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Tocóis (mg/kg)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
α-tocol					
Controle	nd	747,81 ± 0,07 ^{aA}	687,20 ± 0,08 ^{bA}	nd	nd
60	nd	745,11 ± 0,28 ^{aB}	660,56 ± 0,16 ^{bB}	nd	nd
90	nd	717,03 ± 1,05 ^{aC}	659,91 ± 0,44 ^{bB}	nd	nd
120	nd	621,69 ± 0,47 ^{aD}	508,42 ± 0,02 ^{bC}	nd	nd
β-tocol					
Controle	nd	nd	nd	48,64 ± 0,15 ^{aA}	40,53 ± 0,06 ^{bA}
60	nd	nd	nd	46,85 ± 0,08 ^{aB}	39,21 ± 0,08 ^{bB}
90	nd	nd	nd	46,77 ± 0,03 ^{aB}	38,33 ± 0,01 ^{bC}
120	nd	nd	nd	46,77 ± 0,17 ^{aB}	36,07 ± 0,40 ^{bD}
γ-tocol					
Controle	144,17 ± 0,11 ^{cA}	1.897,78 ± 0,53 ^{aA}	1.850,90 ± 2,86 ^{bA}	129,40 ± 0,01 ^{dA}	132,24 ± 0,18 ^{dA}
60	144,13 ± 0,07 ^{cA}	1.872,66 ± 1,84 ^{aB}	1.706,14 ± 1,61 ^{bB}	129,11 ± 0,14 ^{dA}	127,66 ± 0,02 ^{dB}
90	128,17 ± 0,18 ^{cB}	1.848,31 ± 1,15 ^{aC}	1.688,10 ± 3,96 ^{bC}	129,03 ± 0,18 ^{cA}	125,36 ± 0,35 ^{cB}
120	122,74 ± 0,09 ^{cC}	1.578,48 ± 0,59 ^{aD}	1.576,61 ± 1,32 ^{aD}	126,86 ± 0,04 ^{bA}	125,35 ± 0,04 ^{b^cB}

continua

Tabela 11 – Perfil de tocoferóis dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Tocóis (mg/kg)/ T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
δ-tocol					
Controle	13,06 ± 0,18 ^A	nd	nd	nd	nd
60	12,95 ± 0,18 ^A	nd	nd	nd	nd
90	12,49 ± 0,05 ^A	nd	nd	nd	nd
120	11,74 ± 0,16 ^B	nd	nd	nd	nd
Totais					
Controle	157,23 ± 0,30 ^{eA}	2.645,59 ± 0,60 ^{aA}	2.538,10 ± 2,77 ^{bA}	178,04 ± 0,15 ^{cA}	172,77 ± 0,25 ^{dA}
60	157,07 ± 0,25 ^{eA}	2.617,77 ± 1,56 ^{aB}	2.366,71 ± 1,77 ^{bB}	175,96 ± 0,06 ^{cAB}	166,88 ± 0,10 ^{dB}
90	140,65 ± 0,23 ^{eB}	2.565,34 ± 0,09 ^{aC}	2.348,11 ± 4,40 ^{bC}	175,80 ± 0,06 ^{cAB}	163,70 ± 0,35 ^{dBC}
120	134,48 ± 0,07 ^{eC}	2.200,17 ± 0,12 ^{aD}	2.085,03 ± 1,29 ^{bD}	173,63 ± 0,21 ^{cB}	161,42 ± 0,44 ^{dC}
Vitamina E					
Controle	19,78 ± 0,01 ^{eA}	1.006,60 ± 0,01 ^{aA}	939,09 ± 0,01 ^{bA}	30,91 ± 0,01 ^{cA}	29,09 ± 0,01 ^{dA}
60	19,77 ± 0,01 ^{eA}	1.000,48 ± 0,03 ^{aA}	893,22 ± 0,38 ^{bA}	30,38 ± 0,01 ^{cA}	28,10 ± 0,02 ^{dA}
90	17,59 ± 0,03 ^{eB}	969,07 ± 0,90 ^{aB}	890,12 ± 0,98 ^{bB}	30,35 ± 0,03 ^{cA}	27,55 ± 0,05 ^{dAB}
120	16,84 ± 0,02 ^{eB}	836,94 ± 0,14 ^{aC}	723,42 ± 0,30 ^{bC}	30,05 ± 0,04 ^{cA}	26,93 ± 0,04 ^{dB}

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

nd - não detectado (limites de detecção: $\alpha \leq 3,15$ mg/kg, $\beta \leq 1,10$ mg/kg, $\gamma \leq 8,65$ mg/kg, $\delta \leq 2,30$ mg/kg).

4.5 Capacidade antioxidante

O APÊNDICE I apresenta as análises de variância para DPPH, ABTS e FRAP dos óleos submetidos a diferentes temperaturas. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Temperaturas x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 12.

Os óleos submetidos ao aumento de temperatura demonstraram capacidade sequestradora do radical DPPH^{*}. Com a elevação da temperatura, os óleos estudados, exceto o de gergelim branco, apresentaram aumento na capacidade antioxidante, devido uma possível superestimação. A presença de interferentes, por se tratar de óleos brutos, superestimam o valor do percentual de remoção do DPPH^{*} que apresenta absorvância máxima na mesma região espectral de outros compostos (HUANG; OU; PRIOR, 2005). O óleo de chia apresentou oscilações, possivelmente por causa da estequiometria da reação do DPPH^{*} que difere com o tipo de antioxidante, ou seja, pode ser de 2:1 ou 3:1 (radical/antioxidante), dependendo da quantidade de grupos hidroxilas (ARNAO, 2000).

Os óleos de gergelim preto e os de linhaça não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) para capacidade antioxidante a 120°C, com cerca de 80%. Extratos com capacidade antioxidante pelo método DPPH^{*} com cerca de 70% são considerados efetivos, enquanto os com capacidade entre 60-70% são classificados com ação moderada e menor do que 60% são considerados com pouca capacidade antioxidante (MENSOR *et al.*, 2001; LUZIA; JORGE, 2014). Desta forma, os óleos brutos de gergelim preto e os de linhaça deste estudo podem ser considerados efetivos quanto à capacidade antioxidante. Esses óleos demonstraram atividade sequestradora do radical DPPH^{*} superior a 50%, no entanto, inferior ao óleo de soja refinado (94,60%) (VERONEZI, 2015). Isso acontece, devido a remoção parcial ou total de carotenoides e clorofilas, no processo de refino, presentes no óleo bruto, que agem como pró-oxidantes (CHAIYASIT *et al.*, 2007; CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Segundo Castelo-Branco e Torres (2011), é importante combinar ao menos dois ou mais ensaios para a obtenção de informações mais completas quanto à capacidade antioxidante de óleos vegetais, cuja determinação dependerá do radical livre ou oxidante. Também deve ser considerado o processo de obtenção do óleo

Tabela 12 – Capacidade antioxidante dos óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Análises/T (°C)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
DPPH' (%)					
Controle	55,14 ± 1,01 ^{bC}	62,98 ± 1,95 ^{aA}	65,22 ± 0,33 ^{aB}	64,43 ± 1,49 ^{aB}	57,20 ± 1,19 ^{bB}
60	71,10 ± 2,43 ^{bB}	60,93 ± 2,08 ^{cA}	81,79 ± 2,23 ^{aA}	82,42 ± 0,24 ^{aA}	81,47 ± 4,28 ^{aA}
90	79,20 ± 3,27 ^{aA}	60,03 ± 0,58 ^{bA}	84,64 ± 1,93 ^{aA}	83,46 ± 3,77 ^{aA}	82,68 ± 1,35 ^{aA}
120	71,32 ± 4,96 ^{bB}	63,93 ± 2,51 ^{cA}	79,32 ± 0,50 ^{aA}	81,85 ± 1,00 ^{aA}	79,12 ± 3,26 ^{aA}
ABTS⁺⁺ (µM trolox/100 g)					
Controle	60,00 ± 0,67 ^{abC}	57,11 ± 5,05 ^{bC}	68,11 ± 6,08 ^{aC}	56,22 ± 1,84 ^{bC}	41,00 ± 3,33 ^{cC}
60	85,11 ± 2,83 ^{aB}	90,11 ± 6,99 ^{aB}	85,34 ± 1,15 ^{aB}	87,22 ± 6,06 ^{aB}	85,00 ± 2,33 ^{aB}
90	132,78 ± 1,54 ^{aA}	124,22 ± 5,85 ^{bA}	131,83 ± 1,83 ^{abA}	131,00 ± 0,88 ^{abA}	132,78 ± 0,69 ^{aA}
120	37,25 ± 3,31 ^{aC}	34,75 ± 2,25 ^{aC}	36,08 ± 2,27 ^{aC}	38,43 ± 1,38 ^{aC}	31,50 ± 0,90 ^{aC}
FRAP (µM trolox/100 g)					
Controle	104,50 ± 2,18 ^{bB}	70,95 ± 1,73 ^{cC}	144,50 ± 2,73 ^{aA}	102,14 ± 3,36 ^{bC}	97,23 ± 4,73 ^{bC}
60	101,07 ± 2,94 ^{cB}	125,26 ± 0,38 ^{bA}	86,62 ± 0,93 ^{dAB}	165,63 ± 0,50 ^{aA}	166,59 ± 5,89 ^{aA}
90	127,00 ± 4,05 ^{aA}	89,70 ± 2,05 ^{bB}	93,70 ± 0,04 ^{bA}	100,40 ± 6,26 ^{bC}	87,20 ± 0,85 ^{bC}
120	64,37 ± 5,42 ^{cC}	43,59 ± 3,26 ^{dC}	78,26 ± 2,33 ^{cB}	135,85 ± 5,70 ^{bB}	153,66 ± 5,66 ^{aB}

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

a composição físico-química, que pode estar associada a atributos de qualidade dos óleos, a sua bioatividade e, possivelmente, a sua estabilidade oxidativa.

O ensaio do DPPH* é o mais amplamente utilizado para a determinação da capacidade antioxidante em diferentes óleos vegetais, mede a captação de um radical por meio da diminuição da absorvância, que acontece devido a redução de um antioxidante ou por reação com radicais.

Os resultados para capacidade antioxidante podem ser expressos de várias formas, como equivalente de trolox, eficiência antirradical, porcentagem de inibição da oxidação, concentração eficiente, o que limita e dificulta a comparação entre as amostras, devido a diferentes valores de capacidade antioxidante, além dos diferentes protocolos analíticos.

Bodoira *et al.* (2017) utilizando tolueno como solvente, determinou a capacidade antioxidante de óleo de chia pelo método DPPH, e o valor obtido foi inferior ao encontrado nesse estudo, comparação que deve ser feita com ressalvas, devido ao solvente utilizado.

Em estudo com óleos comestíveis de oliva, girassol, soja, linhaça, milho, gergelim, entre outros, foram testados os solventes n-hexano, clorofórmio, acetona, éter de petróleo e acetato de etila, para determinação da capacidade antioxidante pelo método DPPH. Os melhores resultados obtidos foram para o acetato de etila, utilizado no presente estudo (ESPÍN; SOLER-RIVAS; WICHERS, 2000).

Quanto à capacidade antioxidante pelo método ABTS^{•+}, com a elevação da temperatura, os óleos estudados apresentaram oscilações, possivelmente devido a reação do radical ABTS^{•+} com os compostos fenólicos em duas etapas, o que leva a alteração da sua concentração, que desaparece no sistema de medição devido à sua redução e degradação (OSMAN; WONG; FERNYHOUGH, 2006).

A capacidade antioxidante dos óleos Controle, pelo ensaio ABTS, variou de 41 a 68,11 μM trolox/100 g, superior a encontrada para as cinco marcas de óleos de soja brutos (14,82 a 28,60 μM trolox/100 g) (FREITAS, 2015).

Pelo método FRAP, com a elevação da temperatura, os óleos em questão apresentaram oscilações, que se devem à presença de pró-oxidantes, por se tratarem de óleos brutos. Dependendo da concentração dos carotenoides presentes, especialmente quando a concentração de oxigênio no meio é elevada, são convertidos em pró-oxidantes. A energia luminosa absorvida por esses pigmentos pode ser transferida para o oxigênio tripleto, transformando-o em singleto, que é um

agente oxidante mais reativo (CARIS-VEYRAT, 2007; CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

A capacidade antioxidante dos óleos Controle variou de 70,95 a 144,50 (μM trolox/100 g), próximos aos encontrados por Saura-Calixto e Goñi (2006), para óleos brutos de oliva e girassol, 152 e 65,3 μM trolox/100 g, respectivamente. O óleo de linhaça marrom se destacou, com a maior capacidade antioxidante, 153,66 μM trolox/100 g, seguido pelo de linhaça dourada, 135,85 μM trolox/100 g, a 120°C, possivelmente por apresentarem os maiores teores de compostos fenólicos.

Szydłowska-Czerniak et al. (2008), em estudo com diferentes óleos vegetais sobre avaliação da capacidade antioxidante pelo método de FRAP, encontraram valores de 39,5-339,6 μmol sulfato ferroso/100 g, próximos dos valores encontrados nesse estudo.

O ensaio FRAP tem sido utilizado principalmente para determinação da capacidade antioxidante na fração polar de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos, como azeite de oliva e óleo de canola (SZYDOWSKA-CZERNIAK; KARLOVITS; DIANOCZKI, 2008). O reagente do ensaio FRAP é incompatível com os solventes orgânicos utilizados para dissolver óleos ou sua fração apolar.

É possível que óleos vegetais prensados a frio apresentem teores igualmente elevados de compostos fenólicos, os quais podem apresentar importante papel como determinantes da capacidade antioxidante (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011), o que pode ser observado no presente estudo para os óleos investigados.

5 CONCLUSÕES

As sementes estudadas, mostraram-se distintas em sua composição centesimal, constituindo-se boas fontes de lipídios (31,35-46,68%) e proteínas (16,61-25,55%), com alto valor calórico (508,83-609,82 kcal/100 g). São potenciais fontes para extração de óleo, e podem ser usadas na alimentação humana.

Os óleos submetidos às diferentes temperaturas apresentaram aumento nos índices de acidez, peróxidos e *p*-anisidina, mas ainda assim, atenderam aos limites preconizados pela legislação, com exceção do óleo de chia que mostrou degradação hidrolítica. Por outro lado, os de gergelim se destacaram pela maior estabilidade oxidativa (média = 10 h) e menor teor de compostos polares totais (média = 9%).

Os óleos de gergelim e chia, em 120°C, se destacaram com maiores quantidades dos ácidos linoleico (27%) e α -linolênico (57%) respectivamente, considerados ácidos graxos essenciais importantes para a saúde. Com a elevação da temperatura, os óleos de gergelim (branco e preto) apresentaram maiores quantidades de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e menores teores de poli-insaturados, demonstrando maior estabilidade oxidativa.

Os teores de carotenoides e compostos fenólicos totais decaíram com o aumento da temperatura. A maior retenção de carotenoides totais, em 120°C, foi observada para o óleo de gergelim branco (94%), enquanto que a retenção nos óleos para compostos fenólicos foi, apenas 13%. Os fitosteróis totais apresentaram reduções de 49 e 73%, nos óleos de chia e gergelim preto, respectivamente.

Os tocoferóis totais decresceram perante o aumento da temperatura. Em 120°C, os óleos de gergelim branco e preto se sobressaíram, apresentando quantidades significativas, 2.200,17 e 2.085,03 mg/kg, respectivamente.

Os óleos mostraram significativa capacidade antioxidante, embora com a elevação da temperatura apresentaram oscilações.

Assim, concluiu-se que os óleos de chia, gergelim e linhaça podem ser utilizados na indústria alimentícia para produção de molhos, maioneses, cremes vegetais, etc. e na gastronomia quando submetidos às temperaturas de 60, 90 e 120°C/5 h, sobretudo os de gergelim que se sobressaíram pela estabilidade termoxidativa e maiores quantidades de compostos bioativos.

REFERÊNCIAS

ACHIR, N.; RANDRIANATOANDRO, V. A.; BOHUON, P.; LAFARGUE, A.; AVALLONE, S. Kinetic study of β -carotene and lutein degradation in oils during heat treatment. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 112, n. 3, p. 349-361, 2010.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices**. 6. ed. Champaign, 2009.

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.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos**: teoria e prática. Viçosa: UFV, 2011. 60 p.

ASGHAR, A.; MAJEED, M. N. Chemical characterization and fatty acid profile of different sesame varieties in Pakistan. **American Journal of Scientific and Industrial Research**, Milford, p. 540-545, 2013.

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

AYERZA, R. W.; COATES, W. Composition of chia (*salvia hispanica*) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America. **Tropical Science**, London, v. 44, n. 3, p. 131-135, 2004.

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

BELMIRO, T. M. C.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; FERNANDES, T. K. S.; BEZERRA, M. C. T. 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.

BERNACCHIA, R.; PRETI, R.; VINCI, G. Chemical composition and health benefits of flaxseed. **Austin Journal of Nutrition and Food Science**, Austin, v. 2, n. 8, p. 1045, 2014.

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

BODOIRA, R. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D.; MARTÍNEZ, M. L. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: study of the effect of natural antioxidants. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie= Food Science and Technology= Science et Technologie Alimentaire**, London, v. 75, p. 107-113, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova o regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2003.

BRINKMANN, B. Quality criteria of industrial frying oils and fats. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 8-9, p. 539-541, 2000.

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

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

- CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 47, n. 3, p. 299-317, 2007.
- CHEN, W. A.; CHIU, C. P.; CHENG, W. C.; HSU, C. K.; KUO, M. I. Total polar compounds and acid values of repeatedly used frying oils measured by standard and rapid methods. **Journal of Food and Drug Analysis**, Philadelphia, v. 21, n. 1, p. 58-65, 2013.
- CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Chicago, v. 5, n. 4, p. 169-186, 2006.
- CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION. **Codex stan 210-1999**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.
- COELHO, S.; SALAS-MELLADO, M. M. Chemical characterization of chia (*Salvia hispanica* L.) for use in food products. **Journal of Food and Nutrition Research**, Jakarta, v. 2, n. 5, p. 263-269, 2014.
- COHN, J. S.; KAMILI, A. WAT, E.; CHUNG, R. W, TANDY, S. Reduction in intestinal cholesterol absorption by various food components: mechanisms and implications. **Atherosclerosis Supplements**, Amsterdam, v. 11, n. 1, p. 45-8, 2010.
- CONDE, E.; CADAHIA, E.; GARCIA-VALLEJO, M.C.; SIMON, B. F. Polyphenolic composition of *Quercus suber* cork from different spanish provenances. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, n. 8, p. 3166-3171, 1998.
- DUCHATEAU, G. S. M. J. E. C. G.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends a raw material. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.
- EL-KHIER, K. S.; ISHAG, K. E. A.; YAGOUB, A. E. A. Chemical composition and oil characteristics of sesame seed cultivars grown in Sudan. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, Ma'an, v. 4, n. 6, p. 761-766, 2008.
- ESPÍN, J. C.; SOLER-RIVAS, C.; WICHERS, H. Characterization of the total free radical scavenger capacity of vegetable oils and oil fractions using 2,2-diphenyl-1-1-picrylhydrazyl radical. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 3, p. 648-656, 2000.
- FERREYRA, R. M.; VIÑA, S. Z.; MUGRIDGE, A.; CHAVES, A. R. Growth and a ripening season effects on antioxidant capacity of strawberry cultivar selva. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 112, n. 1, p. 27-32, 2007.
- FRANCO, M. N.; GALEANO-DÍAZ, T.; LÓPEZ, O.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. G.; SÁNCHEZ, J.; DE MIGUEL, C.; GIL, M. V.; MARTÍN-VERTEDOR, D. Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 163, p. 289-298, 2014.

FREIRE, P. C. M.; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição= Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.

FREITAS, Irene Rodrigues. **Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos de soja, canola, milho e girassol. brutos e refinados** Orientador: Neuza Jorge. 2015.152 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

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.

GADADE, B. V.; KACHARE, D. P.; SATBHAI, R. D.; NAIK, R. M. Nutritional Composition and Oil Quality Parameters of Sesame (*Sesamum indicum* L.) Genotypes. **International Research Journal of Multidisciplinary Studies**, Pune, v. 3, n. 7, 2017.

GAZEM, R. A. A.; SHARADA, A. C. Pharmacological properties of *Salvia hispanica* (CHIA) seeds: a review. **Journal of Critical Reviews**, Bhopal, v. 3, n. 3, p. 63-67, 2016.

GHARBY, S.; HARHAR, H.; BOUZOUBAA, Z.; ASDADI, A.; EL YADINI, A.; CHARROUF, Z. Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, Amsterdam, v. 16, p. 105-111, 2017.

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

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

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

IMRAN, M.; NADEEN, M.; MANZOOR, M. F. JAVED, A.; ALI, Z.; AKLTAR, M. N.; ALI, M.; HUSSAIN, Y. Fatty acids characterization, oxidative perspectives and consumer acceptability of oil extracted from pre-treated chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Lipids in Health and Disease**, London, v. 15, n. 1, p. 162, 2016.

JU, J.; ZHENG Z.; XU, Y. J.; CAO, P.; LI, J.; LI, Q.; LIU, Y. Influence of total polar compounds on lipid metabolism, oxidative stress and cytotoxicity in HepG2 cells. **Lipids in Health and Disease**, London, v.18, n. 37, p. 1-13, 2019.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European**

Journal of Lipid Science and Technology, Weinheim, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KALEEM, A., AZIZ, S.; IQTEDAR, M.; ABDULLAH, R.; AFTAB, M.; RASHID, F.; SHAKOORI, F. R.; NAZ, S. Investigating changes and effect of peroxide values in cooking oils subject to light and heat. **Fuuast Journal of Biology**, [S. I.], v. 5, n. 2, p. 191-196, 2015.

KASOTE, D. M. Flaxseed phenolics as natural antioxidants. **International Food Research Journal**, Selangor, v. 20, n. 1, p. 27-34, 2013.

KULP, K. **Handbook of cereal science and technology**: revised and expanded. New York : CRC Press, 2000. 808 p.

LAMPI, A. M.; KAMAL-ELDIN, A.; PIIRONEN, V. Chapter 1. *In*: SHI, J.; MAZZA, G.; MAGUER, M, L. (ed.). **Functional foods, biochemical and processing aspects**: tocopherols and tocotrienols from oil and cereal grains. Boca Raton: CRC Press, 2002.

LIMA, Janice Ribeiro. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves. 1994. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

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

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Study of antioxidant activity of non-conventional Brazilian fruits. **Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 51, n. 6, p.1167-1172, 2014.

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

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

MARINA, A. M.; CHEMAN, Y. B.; NAZIMAH, S. A. H.; AMIN, I. Chemical properties of virgin coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 4, p. 301-307, 2009.

MARTÍNEZ-CRUZ, O.; PAREDES-LÓPEZ, O. Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by ultra high performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1346, p. 43-48, 2014.

MATTHÄUS, B., HAASE, N. U.; UNBEHEND, G. Chemical and sensory characteristics of products fried in high-oleic, low-linolenic rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 8, p.799-808, 2009.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, New Jersey, v. 15, n. 2, p.127-130, 2001.

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

MICHOTTE, D.; ROGEZ, H.; CHIRINOS, R.; MIGNOLET, E.; CAMPOS, D.; LARONDELLE, Y. Linseed oil stabilization with pure natural phenolic compounds. **Food Chemistry**, Amsterdam, v.129, n. 3, p. 1228-1231, 2011.

MIGLIAVACCA, R. A.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTOS, C. L.; BAPTISTELLA, J. L. C. Uso da cultura da chia como opção de rotação no sistema de plantio direto. In: ENCONTRO NACIONAL DE PLANTIO DIRETO NA PALHA, 2014, Bonito. **Anais [...]** Brasília: Embrapa, 2014.

MORRIS, D. H. Methodologic challenges in designing clinical studies to measure differences in the bioequivalence of n-3 fatty acids. **Molecular and Cellular Biochemistry**, New York, v. 246, n. 1/2, p. 83-90, 2003.

MOURE, A.; FRANCO, D.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; LEMA, J. M. Evaluation of extracts from *Gevuina avellanahulls* as antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 9, p. 3890-3897, 2000.

MUÑOZ, L. A.; COBOS, A.; DIAZ, O.; AGUILERA, J. M. Chia seed (*Salvia hispanica*): an ancient grain and a new functional food. **Food Reviews International**, New York, v. 29, n. 4, p. 394-408, 2013.

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.

NOVELLO, D.; POLLONIO, M. A. R. Caracterização físico-química e microbiológica da linhaça dourada e marrom (*Linum Usitatissimum* L.). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 71, n. 2, p. 291-300, 2012.

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

OGBONNA, P. E.; UKAAN, S. I. Chemical composition and oil quality of seeds of sesame accessions grown in the nsukka plains of south eastern Nigeria. **African Journal of Agricultural Research**, Victoria Island, v. 8, n. 9, p. 797- 803, 2013.

ORTHOEFER, F. T. Vegetable oils. In: BAILEY, A. E. (ed.). **Bailey's industrial oil & fat products**. New York: John Wiley, 1996. p. 19-43.

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

PARRY, J. W.; SU, L.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L.; Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PENZ, Lizângela Rita. **Estudo das alterações físico químicas do azeite de oliva após tratamento térmico**. Orientador: Simone Stülp. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) - Centro Universitário da Universidade do Vale do Taquari, Lajeado, 2010.

PEREIRA DE ABREU, D. A.; LOSADA, P. P.; MAROTO, J.; CRUZ, J. M. Evaluation of the effectiveness of a antioxidants (from barley husks) that retard lipid damage in frozen atlantic salmon (*Salmo salar* L.). **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 5, p.1277-1282, 2010.

POPA, V. M.; GRUIA, A.; RABA, D. N.; DUMBRAVA, D.; MOLDOVAN, C.; BORDEAN, D., MATEESCU, C. Fatty acids composition and oil characteristics of linseed (*Linum Usitatissimum* L.) from Romania. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, Timisoara, v. 18, n. 2, 2012.

QUEIROGA, V. P.; GONDIM, T. M. S.; QUEIROGA, D. A. N. Tecnologias sobre operações de semeadura e colheita para a cultura do gergelim (*Sesamum indicum* L.) **Revista Agro@ambiente**, Boa Vista, v. 3, n. 2, p.106-121, 2009.

RAFALOWSKI, R.; ZEGARSKA, Z.; KUNCEWICZ, A.; BOREJSZO, Z. Fatty acid composition, tocopherol and β -carotene content in polish commercial vegetable oils. **Pakistan Journal Nutrition**, Faisalabad, v. 7, p. 278-282, 2008.

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

RÉBLOVÁ.; Z. Effect of temperature on the antioxidant activity of phenolic acids. **Czech Journal of Food Sciences**, Prague, v. 30, n. 2, p.171-175, 2012.

RIBEIRO, Paula Cristina Engler. **Avaliação da qualidade oxidativa de margarinas adicionadas de extratos de casca de noz-pecã (*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch) e de alecrim (*Rosmarinus Officinallis*)**. Orientador: Jane Mara Block. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

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

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.

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

SEGURA-CAMPOS, M. R.; CIAU-SOLÍS, N.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical characterization of chia (*Salvia hispanica*) seed oil from Yucatán, México. **Agricultural Sciences**, Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 220, 2014.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation: measurement methods. *In*: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. Newfoundland: John Wiley & Sons, 2005. p. 357-386.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, n. 11, p. 406-4079, 2010.

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

SKIERA, C.; STELIOPOULOS, P.; KUBALLA, T.; HOLZGRABE, U.; DIEHL, B. Determination of free fatty acids in edible oils by ¹H NMR spectroscopy. **Lipid Technology**, High Wycombe, v. 24, n. 12, p. 279-281, 2012.

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.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapessed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

THODE FILHO, S.; CABRAL, G. B.; MARANHÃO, F. S.; SENA, M. F. M.; SILVA, E. R. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, p. 7-13, 2014.

TUNDE-AKINTUNDE, T. Y; OKE, M. O; AKINTUNDE, B. O. Sesame seed. *In*: AKPAN, U. G. (ed.). **Oilseeds** Rijeka: InTech, 2012. p. 81-98.

VERONEZI, Carolina Médiçi. **Avaliação da qualidade de óleos compostos obtidos de fontes alternativas**. Orientador: Neuza Jorge. 2015 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

YASOTHAI, R. Chemical composition of sesame oil cake—review. **International Journal of Science, Environment and Technology**, Barpeta, v. 3, p. 827-835, 2014.

ZEBIB, H; BULTOSA, G.; ABERA, S. Physico-chemical properties of sesame (*Sesamum indicum* L.) varieties grown in northern area, Ethiopia. **Agricultural Sciences**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 238, 2015.

APÊNDICE A – Análises de variância para umidade, lipídios, proteínas, cinzas, carboidratos e valor calórico das sementes.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios					
		Umidade	Lipídios	Proteínas	Cinzas	Carboidratos	Valor calórico
Óleos	4	5,7208**	132,6326**	37,5378**	4,1502**	184,0374**	4721,7041**
Resíduo	10	0,0081	0,0445	0,1382	0,0027	0,2468	1,1045
Desvio padrão		0,09	0,21	0,37	0,05	0,49	1,05
Coef. de variação (%)		1,88	0,57	1,90	1,29	1,44	0,19

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

APÊNDICE B – Análises de variância para índices de refração (IR), iodo (II), saponificação (IS) e matéria insaponificável (MI) dos óleos estudados.

Causas de Variação	G.L.	QM	G.L.	Quadrados médios		
		IR		II	IS	MI
Óleos	4	0,0002**	4	4129,6697**	0,5831**	0,8395**
Resíduo	10	0,0000	5	0,0063	0,00	0,0146
Desvio padrão		0,01		0,08	0,00	0,12
Coef. de variação (%)		0,09		0,06	0,00	5,14

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

APÊNDICE C – Análises de variância para índices de acidez (IA), peróxidos (IP), *p*-anisidina (IpA), Totox, estabilidade oxidativa (EO) e compostos polares totais (CPT) dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		G.L.	Quadrados médios			
		IA	IP		Totox	IpA	EO	CPT
Temperaturas	3	0,0512**	22,0148**	3	135,6839**	15,9123**	0,0344 ^{ns}	1,1896*
Óleos	4	35,9493**	10,0331**	4	76,4333**	18,5020**	234,7988**	291,7438**
Temperaturas x Óleos	12	0,0213**	2,5664**	12	4,2852**	2,5103**	0,1695 ^{ns}	0,1062 ^{ns}
Resíduo	40	0,0025	0,0084	20	0,0274	0,0109	0,0809	0,2563
Desvio padrão		0,05	0,09		0,16	0,10	0,28	0,50
Coef. de variação (%)		1,90	5,10		2,84	4,67	6,31	3,28

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

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

ns: não significativo ($p > 0,05$).

APÊNDICE D – Análises de variância para ácidos graxos dos óleos antes e após o aquecimento por 5 horas.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios				
		Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	α -Linolênico
Temperaturas	1	0,5986**	0,0192**	1,2251**	0,1638**	4,5125**
Óleos	4	47,3996**	8,3821**	1215,8325**	246,3301**	3121,4598**
Temperaturas x Óleos	4	0,3304**	0,0769**	1,9193**	0,0916**	5,8116**
Resíduo	10	0,0010	0,0004	0,0031	0,0009	0,028
Desvio padrão		0,03	0,02	0,05	0,03	0,05
Coef. de variação (%)		0,22	0,41	0,18	0,15	0,17

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

APÊNDICE E – Análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos antes e após o aquecimento por 5 horas.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios		
		Saturados	Mono	Poli
Temperaturas	1	0,4033**	1,2251**	2,9568**
Óleos	4	76,2914**	1215,8325**	1718,4741**
Temperaturas x Óleos	4	0,5791**	1,9193**	4,5075**
Resíduo	10	0,0004	0,0031	0,0029
Desvio padrão		0,02	0,05	0,05
Coef. de variação (%)		0,11	0,18	0,11

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

APÊNDICE F – Análises de variância para carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos submetidos às diferentes temperaturas por 5 horas.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
		Carotenoides totais	Fenólicos totais
Temperaturas	3	160,2157**	107763,4198**
Óleos	4	29875,1899**	5031,6832**
Temperaturas x Óleos	12	17,8554**	1679,5410**
Resíduo	40	0,5118	26,0603
Desvio padrão		0,71	5,10
Coef. de variação (%)		1,97	5,70

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

APÊNDICE G – Análises de variância para o perfil de fitosteróis dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios				
		Campesterol	Estigmasterol	β -sitosterol	Estigmastanol	Totais
Temperaturas	3	61,9157**	314,9431**	1495,1711**	7,3784**	3525,6400**
Óleos	2	36,9335**	595,1270**	39,3415**	596,4585**	21,0936**
Temperaturas x Óleos	6	33,9743**	1051,0377**	981,2573**	17,5497**	5441,5006**
Resíduo	12	0,0510	0,9377	0,1027	0,1199	2,4260
Desvio padrão		0,22	0,97	0,32	0,35	1,56
Coef. de variação (%)		3,38	2,56	0,50	2,41	1,27

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

APÊNDICE H – Análises de variância para o perfil de tocoferóis dos óleos submetidos às diferentes temperaturas por 5 horas.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios		G.L.	Quadrados médios			G.L.	Q.M. δ -tocol
		α -tocol	β -tocol		γ -tocol	Totais	Vit. E		
Temperaturas	3	19572,6003**	6,9131**	3	27769,8845**	65287,7720**	12332,9199**	3	0,7229**
Óleos	1	24893,7395**	304,1536**	4	6323152,4479**	12264171,4140**	1874567,8396**		
Temperaturas x Óleos	3	673,9645**	1,8503**	12	10507,7273**	22747,8633**	4546,3337**		
Resíduo	8	0,2052	0,0282	20	1,7442	1,7681	0,1146	4	0,0235
Desvio padrão		0,45	0,17		1,32	1,33	0,34		0,15
Coef. de variação (%)		0,07	0,39		0,17	0,12	0,09		1,22

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

APÊNDICE I – Análises de variância para capacidade antioxidante dos óleos submetidos a diferentes temperaturas por 5 horas.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		DPPH [•]	ABTS ^{•+}	FRAP
Temperaturas	3	893,7326**	25457,8283**	3452,4466**
Óleos	4	560,5633**	103,3659**	4302,3000**
Temperaturas x Óleos	12	82,0228**	87,0924**	3099,9329**
Resíduo	40	5,7867	12,1441	28,3813
Desvio padrão		2,40	3,48	5,33
Coef. de variação (%)		3,32	4,51	4,90

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

Capítulo 3

**QUALIDADE DOS ÓLEOS DE CHIA, GERGELIM E LINHAÇA
ESTOCADOS À TEMPERATURA AMBIENTE**

RESUMO

Os óleos vegetais são habitualmente usados na alimentação humana, tornando-se necessário avaliar a sua qualidade e conhecer os seus compostos bioativos quando estocados por longo tempo, pois são susceptíveis à oxidação lipídica e podem sofrer reações de degradação. Objetivou-se avaliar a qualidade dos óleos de chia, gergelim e linhaça extraídos por prensagem a frio durante estocagem à temperatura ambiente. Para tanto, foram analisadas as suas propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante quando estocados à temperatura ambiente (25,5°C) por 12 meses. Os índices de acidez, peróxidos, p -anisidina e valor Totox aumentaram no final da estocagem. Os óleos mostraram-se constituídos predominantemente por ácidos graxos insaturados, mas exibiram mudanças pouco significativas, no final da estocagem. O óleo de chia obteve maiores teores de ácidos graxos poli-insaturados (74%), destacando o ácido graxo essencial α -linolênico (58%). Os óleos de gergelim e chia apresentaram maiores retenções de carotenoides e compostos fenólicos, 93 e 71%, respectivamente. Dos isômeros de tocoferóis encontrados nos óleos estudados, o γ -tocoferol foi majoritário para os óleos de gergelim (média = 1.874,34 mg/kg). A maior retenção de tocoferóis totais foi observada para o óleo de gergelim preto (76%). Os óleos estocados à temperatura ambiente mostraram significativa capacidade antioxidante, sobretudo, o de gergelim preto ao final da estocagem, nos métodos DPPH, ABTS e FRAP. Os óleos mostraram boa qualidade físico-química e estabilidade durante o armazenamento à temperatura ambiente por 12 meses, sendo indicados para enriquecimento nutricional tanto na indústria de alimentos, bem como na gastronomia.

Palavras chave: oxidação lipídica. composição química. compostos bioativos. temperatura ambiente.

ABSTRACT

Vegetable oils are commonly used in the human diet. Therefore, it is necessary to evaluate their quality and know their bioactive compounds when stored for a long time, since they are prone to lipid oxidation and can undergo degradation reactions. Thus, the objective of this study was to evaluate the quality of chia, sesame, and linseed oils extracted by cold pressing during storage at room temperature. For this purpose, their physicochemical properties and antioxidant capacity were analyzed as they were stored at room temperature (25.5°C) for 12 months. The acidity level, as well as the values of peroxides, p-anisidine, and Totox, increased at the end of storage. The oils showed to be mainly composed of unsaturated fatty acids, but presented not significant change at the end of storage. Chia oil obtained higher content of polyunsaturated fatty acids (74%), especially α -linolenic acid (58%), considered essential. Sesame and chia oils had higher retention of carotenoids and phenolic compounds, 93 and 71%, respectively. Among the tocopherol isomers found in the oils studied, γ -tocopherol stood out, especially in sesame oils. The highest retention of total tocopherols was noticed in black sesame oil (76%). The oils stored at room temperature showed significant antioxidant capacity, especially black sesame oil at the end of storage, in DPPH, ABTS, and FRAP methods. The oils showed good physicochemical quality and stability during storage at room temperature for 12 months, thus being suitable for the food industry, as well as gastronomy.

Keywords: lipid oxidation. chemical composition. bioactive compounds. room temperature.

1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais possuem 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 (IQBAL; BHANGER, 2007; O'BRIEN, 2008), além de contribuírem para o aumento da palatabilidade, proporcionando sabor, aroma e textura agradáveis aos alimentos (HO *et al.*, 2013).

A demanda por óleos vegetais com constituintes bioativos vem aumentando nos últimos anos, devido à presença de componentes especiais que os caracterizam como alimentos funcionais. Entre esses óleos podem ser destacados os de chia, gergelim e linhaça que são predominantemente insaturados, ricos em compostos bioativos, mas são susceptíveis à degradação durante estocagem.

A oxidação lipídica é uma importante causa de deterioração, levando a alterações nos óleos comestíveis e alimentos gordurosos, uma vez que afeta as propriedades químicas, sensoriais e nutricionais, é o fator decisivo que determina seu armazenamento e vida útil (DOBARGANES; MÁRQUEZ RUIZ, 2003).

Infelizmente, o alto grau de insaturação de alguns óleos vegetais, faz com que sejam altamente susceptíveis à oxidação durante o processamento e estocagem na presença de calor, luz e oxigênio. Como resultado da oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados, ocorrem perda de vitaminas e formação de compostos tóxicos, muitas vezes de natureza carcinogênica (TAŃSKA *et al.*, 2016).

As reações de autooxidação e fotooxidação são desencadeadas por agentes catalisadores e cromóforos que influenciam na estocagem. Essas reações se diferenciam, sendo que a autooxidação se inicia na fase de iniciação, 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).

A preocupação constante em proporcionar aos consumidores produtos de alta qualidade levou à adoção de medidas que permitem limitar o fenômeno de oxidação durante as fases de processamento e armazenagem dos produtos e, ainda aumentar a estabilidade dos óleos. Desta maneira, é necessário o contato com o oxigênio, elevadas temperaturas, eliminar substâncias pró-oxidantes, adicionar

compostos antioxidantes e utilizar embalagens opacas à radiação UV (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Tendo em vista que os óleos de chia, gergelim e linhaça são comercializados à temperatura ambiente, com prazo de validade de 12 meses, e por apresentarem alto grau de insaturação, ricos em compostos bioativos com propensão à oxidação é importante conhecer as propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante dos mesmos ao longo da estocagem.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade dos óleos de chia, gergelim e linhaça, quanto aos parâmetros de qualidade, composição de ácidos graxos, compostos bioativos e capacidade antioxidante durante a estocagem à temperatura ambiente.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Sementes

Lotes de 10 kg de sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom foram adquiridas no comércio atacadista de São Paulo (Vanucci & Delgado Ltda). As sementes de chia são oriundas do Brasil, gergelim branco e preto da Índia, linhaça dourada do Canadá e linhaça marrom da Argentina. As sementes são da safra de 2016, exceto o gergelim branco, que é de 2015.

3.1.2 Óleos

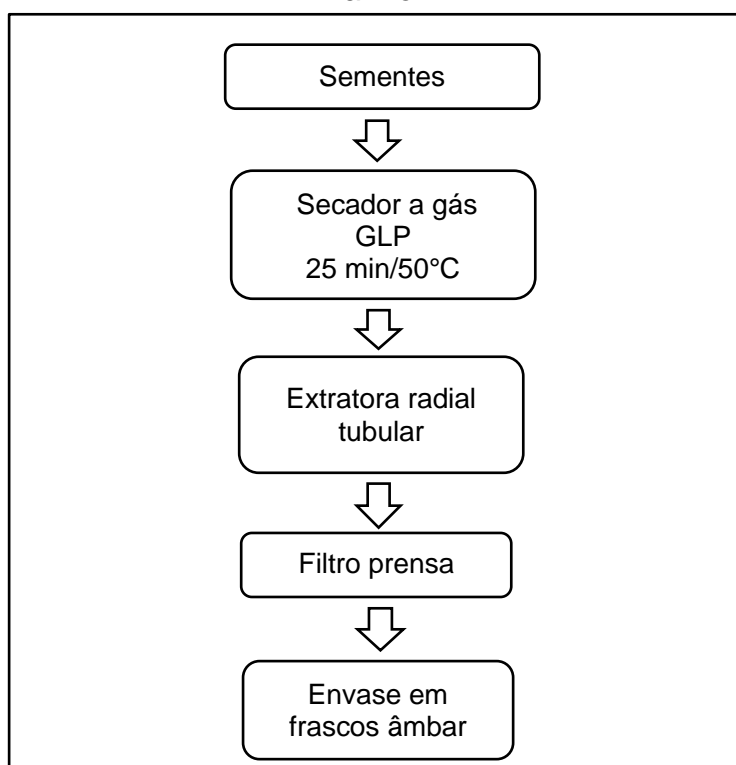
Os óleos das sementes de chia, gergelim branco e preto, linhaça dourada e marrom foram obtidos por prensagem a frio na empresa Scott Tech Equipamentos, localizada na cidade de Vinhedo-SP, Brasil. As etapas de extração dos óleos estão descritas na Figura 1.

As sementes de cada lote, foram introduzidas em um secador a gás GLP (Modelo SMR 610-G, Scott Tech, Vinhedo, Brasil) por 25 minutos a temperatura de 50°C, para redução do teor de umidade, parâmetro definido pela empresa. Posteriormente foram destinadas à extratora de óleos vegetais (Modelo ERT 60 III,

Scott Tech, Vinhedo, Brasil), sistema de extração radial tubular. Concluída a extração, os óleos foram filtrados em filtro prensa (Modelo FP 240-N2-5, Scott Tech, Vinhedo, Brasil) e envasados em frascos âmbar de 1 L, mantidos sob congelamento.

Os óleos foram transportados congelados até o Laboratório de Óleos e Gorduras em recipiente térmico. As amostras foram inertizadas com nitrogênio gasoso e mantidas a -18°C até o momento das análises.

Figura 1 – Representação esquemática da extração de óleos de chia, gergelim e linhaça por prensagem a frio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Estocagem

Os óleos (100 mL de cada óleo) foram colocados em frascos de vidro âmbar (150 mL) inertizados com nitrogênio gasoso e analisados em 0, 6 e 12 meses de estocagem à temperatura ambiente média de $25,5^{\circ}\text{C}$.

3.3 Métodos

3.3.1 Parâmetros de qualidade

- Índice de acidez (IA), determinado segundo o método Ca 5a-40 proposto pela AOCS (2009) e calculado pela multiplicação da quantidade de ácidos graxos livres por 1,99, expresso em mg KOH/g;
- Índice de peróxidos (IP), determinado segundo o método Cd 8-53 proposto pela AOCS (2009), expresso em meq/kg;
- Índice de p -anisidina (I_pA), determinado num 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 por meio da equação: $Totox = 2 (IP) + (I_pA)$ (PEREIRA DE ABREU *et al.*, 2010);
- Estabilidade oxidativa (EO), determinada utilizando o instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltda, Herisau, Switzerland) a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), expresso em horas.

3.3.2 Composição química de compostos bioativos

- Perfil de ácidos graxos, realizado por cromatografia gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método Ce 2-66 AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Modelo 3900, Varian Inc., Walnut Creek, 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, USA) de 60 m de comprimento, 0,20 m de espessura de filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura inicial do forno foi de 90°C/10 min., aquecida a 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os ácidos graxos foram identificados de acordo com os tempos de retenção, comparando-os com padrão de pureza entre 99,1 e 99,9% (Supelco, Bellefonte, USA) expresso em porcentagem;
- 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, análise realizada 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 absorvância de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação: concentração (μg 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, determinados 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, cujos resultados foram expressos em mg/kg;
- 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, USA), com detector de fluorescência, coluna de aço inóx empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, 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. A vitamina E foi calculada de acordo com o método descrito por Mclaughlin e Weihrauch (1979). Os fatores de conversão foram os seguintes: α -tocoferol x 1,0; β -tocoferol x 0,40; γ -tocoferol x 0,10 e δ -tocoferol x 0,01. Os resultados foram expressos como equivalentes de α -tocoferol (mg/kg).

3.3.3 Capacidade antioxidante

Três metodologias distintas foram utilizadas para determinação da capacidade antioxidante, realizadas em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão).

- Capacidade de eliminação do radical DPPH \cdot , determinada conforme metodologia descrita por Kalantzakis *et al.* (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10

v/v). Em 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH[•] (40 µg/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vórtex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso a 25°C no escuro por 30 min. A absorvância foi medida a 517 nm em espectrofotômetro. Além, disso foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH[•] 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;

- Capacidade antioxidante por ABTS^{•+}, realizada pela metodologia descrita por Re *et al.* (1999), 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 Trolox/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, 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.H₂O a 20 mmol) foi misturado com 90 µL da amostra e 270 µL de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min. em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em µM trolox/100 g.

3.4 Análise estatística

O experimento foi realizado utilizando o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (3 Tempos x 5 Óleos). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (BANZATTO; KRONKA, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros de qualidade

O APÊNDICE A apresenta as análises de variância para os índices de acidez, peróxidos, ρ -anisidina, Totox e estabilidade oxidativa dos óleos estocados à temperatura ambiente. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Tempos x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 1.

Os óleos mostraram aumento no teor de acidez com o decorrer da estocagem. Aos 12 meses, os óleos de linhaça dourada e marrom apresentaram os menores índices de acidez e atingiram máximos de 1,61 e 1,34 mg KOH/g respectivamente, evidenciando baixa degradação hidrolítica em relação aos demais. Em contrapartida, o de chia exibiu maior índice, 6,29 mg KOH/g, acima do limite preconizado pelo *Codex Alimentarium Commission* (2009) que é 4 mg KOH/g para óleos brutos, refletindo a qualidade inferior da chia como matéria-prima para extração do óleo.

Os óleos estudados mostraram aumento no teor de peróxidos no final da estocagem e, ainda assim, encontraram-se abaixo do limite recomendado pelo *Codex Alimentarium Commission* (2009) que é de 15 meq/kg, para óleos brutos, evidenciando baixa degradação oxidativa. Os óleos de chia e linhaça marrom apresentaram os menores índices, 0,67 e 0,89 meq/kg, respectivamente. Por outro lado, os de gergelim, os maiores, em média 3,53 meq/kg.

Do ponto de vista da garantia da qualidade, a determinação do índice de peróxidos é relevante (PIZARRO *et al.*, 2013). O processo oxidativo envolve a formação de hidroperóxidos que pode ocorrer durante o processamento ou estocagem através da autooxidação e fotooxidação (CHOE; MIN, 2006; INAREJOS GARCÍA *et al.*, 2010).

Tabela 1 – Índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ -anisidina (IpA), Totox e estabilidade oxidativa (EO) dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Análises/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
IA (mg KOH/g)					
0	5,26 ± 0,05 ^{aC}	2,75 ± 0,25 ^{bC}	2,58 ± 0,06 ^{cC}	1,29 ± 0,06 ^{dB}	0,92 ± 0,06 ^{eC}
6	5,96 ± 0,01 ^{aB}	3,07 ± 0,03 ^{bB}	2,99 ± 0,05 ^{bB}	1,38 ± 0,32 ^{cB}	1,12 ± 0,31 ^{dB}
12	6,29 ± 0,05 ^{aA}	3,55 ± 0,05 ^{bA}	3,55 ± 0,02 ^{cA}	1,61 ± 0,06 ^{dA}	1,34 ± 0,03 ^{eA}
IP (meq/kg)					
0	2,76 ± 0,11 ^{aA}	0,19 ± 0,01 ^{bC}	0,19 ± 0,01 ^{bB}	0,37 ± 0,01 ^{bC}	0,19 ± 0,01 ^{bC}
6	1,57 ± 0,09 ^{cB}	2,98 ± 0,04 ^{bB}	3,68 ± 0,07 ^{aA}	2,80 ± 0,18 ^{bA}	0,49 ± 0,04 ^{dB}
12	0,67 ± 0,02 ^{eC}	3,26 ± 0,16 ^{bA}	3,81 ± 0,16 ^{aA}	1,33 ± 0,60 ^{cB}	0,89 ± 0,06 ^{dA}
IpA					
0	3,15 ± 0,01 ^{aC}	1,01 ± 0,08 ^{bB}	0,36 ± 0,01 ^{cB}	0,65 ± 0,01 ^{bcC}	0,34 ± 0,02 ^{cC}
6	6,32 ± 0,42 ^{aB}	0,97 ± 0,04 ^{dB}	1,27 ± 0,05 ^{dA}	4,03 ± 0,27 ^{bB}	3,09 ± 0,19 ^{cB}
12	7,03 ± 0,21 ^{aA}	1,65 ± 0,12 ^{cA}	1,28 ± 0,08 ^{dA}	4,90 ± 0,13 ^{bA}	3,43 ± 0,15 ^{bA}
Totox					
0	8,79 ± 0,01 ^{aB}	1,39 ± 0,11 ^{bC}	0,74 ± 0,01 ^{cB}	1,40 ± 0,01 ^{bC}	0,73 ± 0,01 ^{cC}
6	9,37 ± 0,55 ^{aA}	6,90 ± 0,03 ^{cB}	8,70 ± 0,01 ^{bA}	9,81 ± 0,01 ^{aA}	4,03 ± 0,25 ^{dB}
12	8,38 ± 0,20 ^{abB}	8,01 ± 0,34 ^{bcA}	8,71 ± 0,13 ^{aA}	7,54 ± 0,22 ^{cB}	5,25 ± 0,24 ^{dA}
EO (h)					
0	0,91 ± 0,01 ^{cA}	11,54 ± 0,51 ^{aA}	8,43 ± 0,80 ^{bA}	0,70 ± 0,01 ^{cA}	0,95 ± 0,05 ^{cA}
6	0,61 ± 0,03 ^{cA}	10,12 ± 0,40 ^{aAB}	6,17 ± 0,79 ^{bB}	0,59 ± 0,03 ^{cA}	0,78 ± 0,01 ^{cA}
12	0,62 ± 0,01 ^{cA}	10,75 ± 0,49 ^{aB}	4,45 ± 0,36 ^{bC}	0,60 ± 0,05 ^{cA}	0,79 ± 0,06 ^{cA}

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

No decorrer da estocagem, os óleos exibiram índices de ρ -anisidina inferiores a 10. O óleo de chia apresentou o maior valor de ρ -anisidina (7,03) aos 12 meses de estocagem, em compensação, os de gergelim apresentaram os menores índices mostrando-se mais resistentes a alterações oxidativas, pela sua composição em ácido oleico de 37,4% (GHARBY *et al.*, 2017).

A medida de ρ -anisidina estima principalmente o nível de aldeídos, o 2-alquenal (LAGUERRE; LECOMTE; VILLENEUVE, 2007). Segundo Guillén e Cabo (2002), o valor do índice de ρ -anisidina, deve ser inferior a 10. Os produtos

resultantes da oxidação inicial podem ser degradados, formando produtos secundários de oxidação que são aldeídos, cetonas e lactonas.

Nos óleos pesquisados, o valor Totox aumentou com o tempo de estocagem, ainda assim, aos 12 meses apresentou-se abaixo do limite recomendado. Os óleos de chia e gergelim preto apresentaram os maiores valores 8,38 e 8,71, respectivamente. O óleo bem conservado deve apresentar um valor Totox inferior a 10 (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999), que correlaciona os índices de peróxidos e ρ -anisidina, ou seja, potencial de degradação da qualidade organoléptica com o estado de deterioração efetivo

Durante a estocagem, os óleos não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) na estabilidade oxidativa, exceto os de gergelim que exibiram redução, sobretudo, o preto (47%), o que pode ser devido às características pró-oxidantes dos tocoferóis.

No final da estocagem, os óleos de gergelim branco e preto se sobressaíram, com maior estabilidade oxidativa, 10,75 e 4,45 h, respectivamente. Por outro lado, os de chia e linhaça exibiram os menores índices, devido ao seu maior grau de insaturação.

Segundo Nagy *et al.* (2016), os componentes minoritários como tocoferóis, influenciam na estabilidade oxidativa dos óleos. Baixas concentrações de α -tocoferol foram mais eficientes do que as altas na prevenção da formação de hidroperóxidos, um efeito pró-oxidante foi encontrado em concentrações superiores a 700 mg/kg, para óleo de milho (DOLDE; WANG, 2011).

4.2 Composição química de compostos bioativos

Os APÊNDICES B e C apresentam as análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Tempos x Óleos, sendo, então, necessário proceder aos desdobramentos dessas interações, cujos resultados encontram-se na Tabela 2.

Independente do tempo de estocagem, maiores quantidades de ácidos palmítico, esteárico e oleico foram encontradas nos óleos de gergelim (branco e preto) mostrando-se mais estáveis. Em contrapartida, os óleos de chia e linhaça marrom apresentaram reduções de 11% do ácido oleico.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Ác. graxos (%) / t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Palmítico (16:0)					
0	15,64 ± 0,04 ^{cB}	17,89 ± 0,05 ^{aB}	16,68 ± 0,01 ^{bA}	10,26 ± 0,01 ^{eB}	11,64 ± 0,01 ^{dA}
12	15,73 ± 0,01 ^{cA}	18,04 ± 0,01 ^{aA}	16,59 ± 0,03 ^{bB}	10,12 ± 0,04 ^{eA}	10,40 ± 0,01 ^{dB}
Esteárico (18:0)					
0	2,84 ± 0,04 ^{eB}	6,20 ± 0,02 ^{bA}	6,35 ± 0,02 ^{aB}	3,76 ± 0,02 ^{dB}	5,09 ± 0,02 ^{cA}
12	3,35 ± 0,01 ^{eA}	6,20 ± 0,01 ^{bA}	6,45 ± 0,01 ^{aA}	4,03 ± 0,03 ^{dA}	4,72 ± 0,01 ^{cB}
Oleico (18:1n9c)					
0	7,46 ± 0,03 ^{dA}	48,52 ± 0,01 ^{aA}	48,48 ± 0,02 ^{aB}	25,39 ± 0,02 ^{cB}	27,36 ± 0,02 ^{bA}
12	6,59 ± 0,05 ^{dB}	48,54 ± 0,01 ^{aA}	48,63 ± 0,01 ^{aA}	25,78 ± 0,01 ^{bA}	24,26 ± 0,13 ^{cB}
Linoleico (18:2n6c)					
0	16,04 ± 0,03 ^{cA}	27,06 ± 0,01 ^{bB}	28,27 ± 0,04 ^{aA}	11,91 ± 0,04 ^{eA}	13,34 ± 0,04 ^{dA}
12	16,06 ± 0,01 ^{cA}	27,21 ± 0,01 ^{bA}	28,32 ± 0,05 ^{aA}	11,86 ± 0,01 ^{eA}	12,76 ± 0,04 ^{dB}
α-Linolênico (18:3n3)					
0	58,01 ± 0,01 ^{aB}	0,31 ± 0,02	0,21 ± 0,03	48,67 ± 0,03 ^{bA}	42,61 ± 0,03 ^{cB}
12	58,26 ± 0,03 ^{aA}	nd	nd	48,20 ± 0,02 ^{bB}	47,85 ± 0,09 ^{cA}
Σ saturados					
0	18,49 ± 0,01 ^{cB}	24,10 ± 0,03 ^{aB}	23,03 ± 0,01 ^{bA}	14,02 ± 0,02 ^{eB}	16,73 ± 0,02 ^{dA}
12	19,08 ± 0,01 ^{cA}	24,24 ± 0,01 ^{aA}	23,04 ± 0,03 ^{bA}	14,15 ± 0,01 ^{eA}	15,12 ± 0,01 ^{dB}
Σ monoinsaturados					
0	7,46 ± 0,03 ^{dA}	48,52 ± 0,01 ^{aB}	48,48 ± 0,02 ^{aB}	25,39 ± 0,03 ^{cA}	27,36 ± 0,02 ^{bA}
12	6,59 ± 0,05 ^{dB}	48,54 ± 0,01 ^{aA}	48,63 ± 0,01 ^{aA}	24,26 ± 0,13 ^{cB}	25,78 ± 0,01 ^{bB}
Σ poli-insaturados					
0	74,05 ± 0,03 ^{aB}	27,37 ± 0,02 ^{eA}	28,48 ± 0,01 ^{dA}	60,58 ± 0,05 ^{bA}	55,95 ± 0,07 ^{cB}
12	74,32 ± 0,04 ^{aA}	27,21 ± 0,01 ^{eB}	28,32 ± 0,05 ^{dB}	60,06 ± 0,01 ^{cB}	60,62 ± 0,13 ^{bA}
SAT/INS	1/4,4	1/3,14	1/3,34	1/6,13	1/4,97

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

nd - não detectado.

Os óleos de gergelim (branco e preto) e chia, no final da estocagem se destacaram com maiores quantidades dos ácidos linoleico (28%) e α -linolênico (58%), respectivamente, considerados ácidos graxos essenciais importantes para a saúde, que não podem ser sintetizados pelo organismo, obtidos por meio de alimentação (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

No final da estocagem, os óleos de gergelim (branco e preto) apresentaram maiores quantidades de ácidos graxos saturados e monoinsaturados (Tabela 2), por outro lado foi observada uma diminuição nos ácidos graxos poli-insaturados, o que pode ser atribuída à quebra de ligações duplas por oxidação.

Os óleos mostraram-se constituídos predominantemente por ácidos graxos insaturados, com destaque para os óleos de linhaça, cuja média é 84% do total, seguido pelo de chia, 81%. Os ácidos poli-insaturados participam do metabolismo de lipoproteínas, o que os tornam particularmente interessantes em relação à prevenção e tratamento de várias doenças cardiovasculares (GANZAROLI *et al.*, 2017). Esses óleos podem ajudar a diminuir os níveis de colesterol e triglicérides, regular a pressão arterial, reduzir as inflamações crônicas e o desenvolvimento de câncer, doenças cardíacas e acidente vascular (FREDMAN; SERHAN, 2011; PINAZO-DURAN; BOSCA-GOMAR, 2012).

Segundo Wood *et al.* (2004), a razão entre o total de ácidos graxos poli-insaturados e saturados na dieta humana, deve ser superior a 0,40, condizente com as razões encontradas nesse estudo para os óleos pesquisados (Tabela 2). Ganzaroli *et al.* (2017) estudaram as sementes de chia e encontraram a razão 7,33, superior a encontrada nesse estudo (4,1), por se tratarem de sementes e metodologia analítica diferentes.

Comparando-se a relação entre o total de ácido graxos saturados e insaturados (Tabela 2) analisados neste trabalho, com os citados por Zambiasi *et al.* (2007) para o óleo de soja (1/5,62), verificou-se que os óleos de linhaça se aproximam do óleo de soja e os de gergelim estão mais distantes, mostrando-se menos insaturados.

A razão entre de ácidos graxos saturados e insaturados é muito importante para a nutrição. Embora altos níveis de ácidos graxos saturados sejam desejáveis para aumentar a estabilidade do óleo, por outro lado, nutricionalmente se tornam indesejáveis, porque aumentam a concentração de lipoproteínas de baixa densidade (ZAMBIAZI *et al.*, 2007).

Com base nos ácidos graxos, observou-se a presença de 17 tipos de triacilgliceróis (Tabela 3). Os PLiLi, LLiLi, LiLiLi se sobressaíram em maiores quantidades nos óleos de chia e linhaça, devido a presença significativa do ácido α -linolênico, com destaque para o LiLiLi (média = 25%), em 12 meses de estocagem. O OLO se destacou nos óleos de gergelim (média = 27%), devido a presença de maior quantidade de ácido oleico.

Os POO, PLO, OLL e OLO estão presentes exclusivamente nos óleos de gergelim, devido às maiores quantidades dos ácidos palmítico, oleico e linoleico. Com o decorrer da estocagem dos óleos, grande parte dos triacilgliceróis permaneceu constante, havendo pouca redução e/ou aumento da quantidade ao final do processo.

O APÊNDICE D apresenta as análises de variância para carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos estocados à temperatura ambiente. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Tempos x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.

Durante o período de estocagem, os carotenoides diminuíram, exceto no óleo de gergelim preto que não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$), mostrando-se mais estável. Os óleos de gergelim, no final da estocagem exibiram reduções, cerca de 6%, confirmando a maior estabilidade oxidativa. Em contrapartida, o de chia apresentou maior redução, 28%, devido ao maior grau de insaturação.

Os óleos predominantemente insaturados quando expostos ao meio ambiente com a presença de ar, luz e temperatura, são oxidados produzindo sabores indesejáveis, odores rançosos e descoloração. Uma das causas da degradação hidrolítica e oxidativa é a perda dos constituintes minoritários, como os carotenoides e compostos fenólicos, que contribuem para melhoria da saúde (CAPONIO *et al.*, 2005; SHAHIDI; ZHONG, 2010; BODOIRA *et al.*, 2017), o que foi observado nesse estudo.

Ao longo da estocagem, os teores de compostos fenólicos totais reduziram, com exceção dos óleos de gergelim preto e linhaça marrom, que se mantiveram constantes após 6 meses. No final da estocagem, os óleos de chia apresentaram maiores quantidades de compostos fenólicos totais (155,73 mg/kg), seguidos pelos de linhaça marrom (107,76 mg/kg) e gergelim branco (94,84 mg/kg).

Tabela 3 – Perfil de triacilgliceróis dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Triacilgliceróis (%)/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
PLiP (50:3)					
0	4,80	-	-	-	-
12	4,94				
POO (52:2)					
0	-	18,58	16,00	-	-
12	-	18,95	15,89	-	-
PLO (52:3)					
0	-	20,80	18,60	-	-
12	-	21,10	18,50	-	-
PLiO (52:4)					
0	-	-	-	10,70	12,85
12	-	-	-	10,70	10,63
PLiL (52:5)					
0	12,81	-	-	-	12,85
12	13,06	-	-	-	10,63
PLiLi (52:6)					
0	23,30	-	-	10,25	9,90
12	23,60	-	-	10,00	10,41
OOO (54:3)					
0	9,91	16,80	15,49	-	-
12	10,10	16,65	15,50	-	-
SLO (54:3)					
0	-	-	7,13	-	-
12	-	-	7,24	-	-
OLL (54:4)					
0	-	15,72	15,72	-	-
12	-	15,80	15,80	-	-
OLO (54:4)					
0	-	28,14	27,03	-	-
12	-	27,81	27,10	-	-
OLiO (54:5)					
0	-	-	-	13,23	15,20
12	-	-	-	13,65	12,42

continua

Tabela 3 – Perfil de triacilgliceróis dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Triacilgliceróis (%)/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
SLiLi (54:6)					
0	3,22	-	-	-	-
12	4,00	-	-	-	-
SLiLi (54:6)					
0	3,22	-	-	-	-
12	4,00	-	-	-	-
OLiL (54:6)					
0	4,83	-	-	12,50	14,70
12	4,23	-	-	12,40	13,30
OLiLi (54:7)					
0	11,20	-	-	25,30	23,60
12	9,93	-	-	25,60	24,30
LLiL (54:7)					
0	5,10	-	-	-	-
12	5,13	-	-	-	-
LLiLi (54:8)					
0	23,90	-	-	12,00	11,45
12	24,22	-	-	11,61	13,02
LiLiLi (54:9)					
0	28,90	-	-	16,10	12,22
12	29,18	-	-	16,00	15,90

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

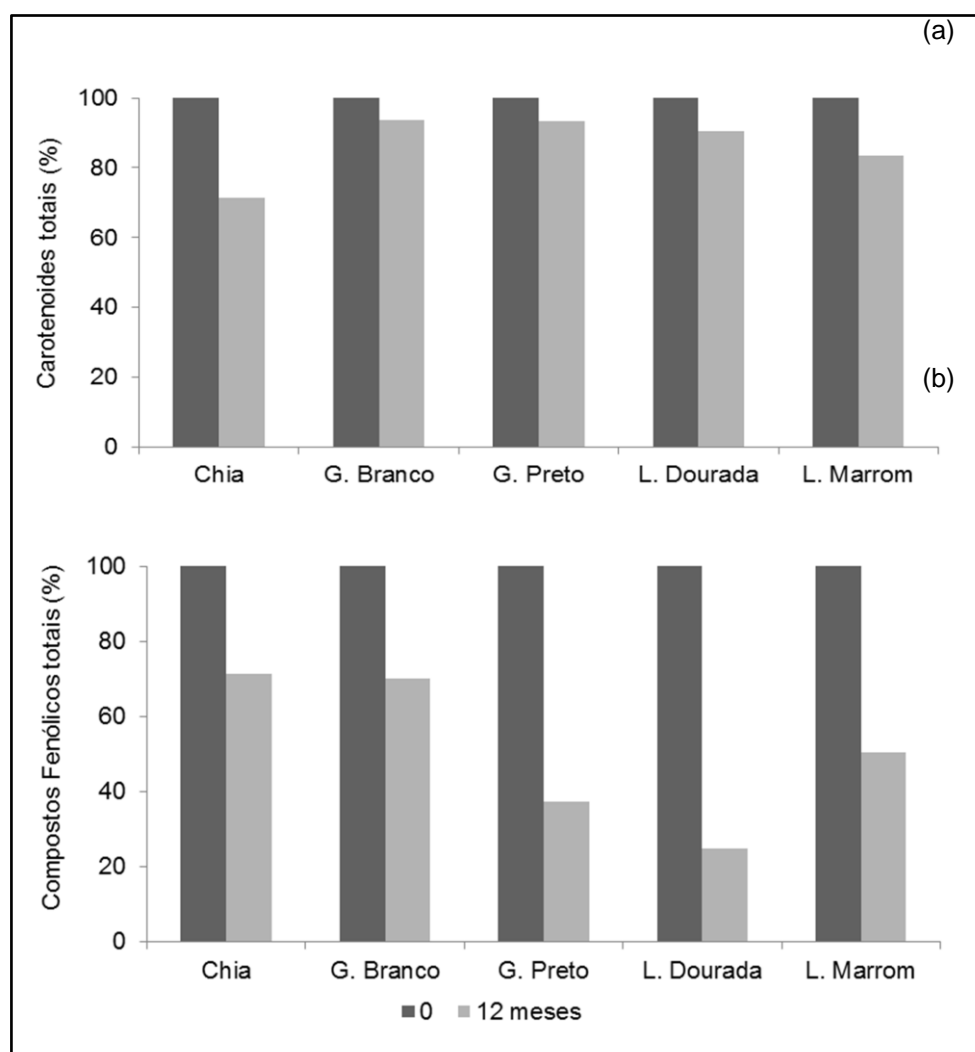
Tabela 4 – Carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Análises/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
Carotenoides totais (µg/g)					
0	19,02 ± 0,72 ^{cA}	128,44 ± 1,74 ^{aA}	4,10 ± 0,32 ^{dA}	32,52 ± 0,28 ^{bA}	17,85 ± 0,67 ^{cA}
6	13,28 ± 0,96 ^{cB}	120,53 ± 2,64 ^{aB}	3,83 ± 0,11 ^{dA}	32,83 ± 0,22 ^{bA}	15,09 ± 1,52 ^{cB}
12	13,60 ± 0,86 ^{cB}	120,41 ± 2,84 ^{aB}	3,83 ± 0,11 ^{dA}	29,49 ± 1,10 ^{bB}	14,92 ± 0,22 ^{cB}
Fenólicos totais (mg/kg)					
0	218,40 ± 1,00 ^{bA}	135,07 ± 0,67 ^{cA}	218,85 ± 5,43 ^{bA}	287,29 ± 5,35 ^{aA}	214,14 ± 1,5 ^{bA}
6	178,40 ± 1,33 ^{aB}	112,18 ± 1,01 ^{bB}	87,29 ± 2,78 ^{cB}	102,84 ± 4,29 ^{bcB}	104,53 ± 4,24 ^{bB}
12	155,73 ± 9,40 ^{aC}	94,84 ± 2,78 ^{bcC}	81,51 ± 0,38 ^{cdB}	71,06 ± 1,15 ^{dcC}	107,76 ± 2,95 ^{bB}

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

Os óleos de gergelim apresentaram maiores retenções de carotenoides no final da estocagem, cerca de 93% (Figura 2a), o que pode ser devido a uma notável estabilidade oxidativa pela presença de tocoferóis e lignanas (CREWS *et al.*, 2006). Por outro lado, o de chia apresentou menor retenção 71%, atribuída ao seu maior grau de insaturação.

Figura 2 – Retenções de carotenoides totais (a) e compostos fenólicos totais (b) dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quanto à retenção de compostos fenólicos (Figura 2b), os óleos de chia e gergelim branco, apresentaram cerca de 70%, em contrapartida, o de linhaça dourada obteve menor valor (24%), em 12 meses de estocagem.

O APÊNDICE E apresenta as análises de variância para o perfil de tocoferóis dos óleos estocados à temperatura ambiente. Como observado, o teste F foi

significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Tempos x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 5.

No final da estocagem, os isômeros α - e β -tocoferóis foram detectados somente nos óleos de gergelim e linhaça, respectivamente. Por outro lado, o γ -tocoferol foi encontrado em todos os óleos estudados, com destaque para os de gergelim branco (917,93 mg/kg) e preto (1.732,99 mg/kg). Dentre os óleos estudados, a menor redução no teor de γ -tocoferol (6%), foi observada no óleo de gergelim preto.

Segundo Gharby *et al.* (2017), o γ -tocoferol é o principal isômero do óleo de gergelim, apresentando cerca de 90% do total de tocoferóis e, de acordo com Ixtáina *et al.* (2011), este mesmo isômero é majoritário para o óleo de chia, representando cerca de 85% do total. No entanto, nesse estudo, o γ -tocoferol equivale, em média, 91 e 72% do total dos óleos de chia e gergelim, respectivamente.

O γ -tocoferol mostra alta capacidade antioxidante quando comparado com o α -tocoferol, que é o isômero de maior atividade de vitamina E. A vitamina E é considerada um dos principais antioxidantes, uma vez que protege as membranas das células contra a peroxidação lipídica (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). Os óleos de gergelim, aos 12 meses, mostraram maior quantidade de vitamina E (média = 458 mg/kg), devido ao teor de α -tocoferol (média = 277 mg/kg).

Ao longo da estocagem, os óleos apresentaram redução nos teores de tocoferóis, exceto os isômeros β - e γ -tocoferol nos óleos de linhaça dourada e gergelim preto, respectivamente, que apresentaram oscilações, uma vez que, inicialmente, os tocoferóis podem ter participado de reações laterais, iniciando uma reação oxidativa em cadeia. Contudo, ao longo dos 6 meses, podem ter sido regenerados, devido a presença de substâncias, como vitamina C, ascorbato, ácido úrico e/ou glutatona em cadeia (FREEDBERG *et al.*, 2003).

O óleo de chia apresentou somente os isômeros γ - e δ -tocoferol (Figura 3a). O γ -tocoferol foi o isômero majoritário nos óleos de gergelim branco e linhaça dourada, (Figuras 3b e 3c), respectivamente.

Tabela 5 – Perfil de tocoferóis dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Tocóis (mg/kg)/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
α-tocol					
0	nd	747,81 ± 0,07 ^{aA}	687,20 ± 0,08 ^{bA}	nd	nd
6	nd	367,10 ± 3,76 ^{bB}	404,55 ± 0,45 ^{aB}	nd	nd
12	nd	344,71 ± 5,95 ^{aC}	209,23 ± 2,24 ^{bC}	nd	nd
β-tocol					
0	nd	nd	nd	48,64 ± 0,15 ^{aA}	40,53 ± 0,06 ^{bA}
6	nd	nd	nd	14,84 ± 0,11 ^{bC}	32,03 ± 0,70 ^{aB}
12	nd	nd	nd	35,22 ± 0,93 ^{aB}	29,67 ± 0,06 ^{bC}
γ-tocol					
0	144,17 ± 0,11 ^{cA}	1.897,78 ± 0,53 ^{aA}	1.850,90 ± 2,86 ^{bA}	129,40 ± 0,01 ^{dA}	132,24 ± 0,18 ^{dA}
6	90,83 ± 0,25 ^{dB}	957,14 ± 1,49 ^{bB}	1.296,271 ± 1,32 ^{aC}	113,23 ± 0,48 ^{CB}	31,30 ± 0,33 ^{EB}
12	89,73 ± 0,83 ^{CB}	917,93 ± 9,67 ^{bC}	1.732,99 ± 4,78 ^{aB}	70,96 ± 0,06 ^{dC}	80,70 ± 0,18 ^{bCD}

continua

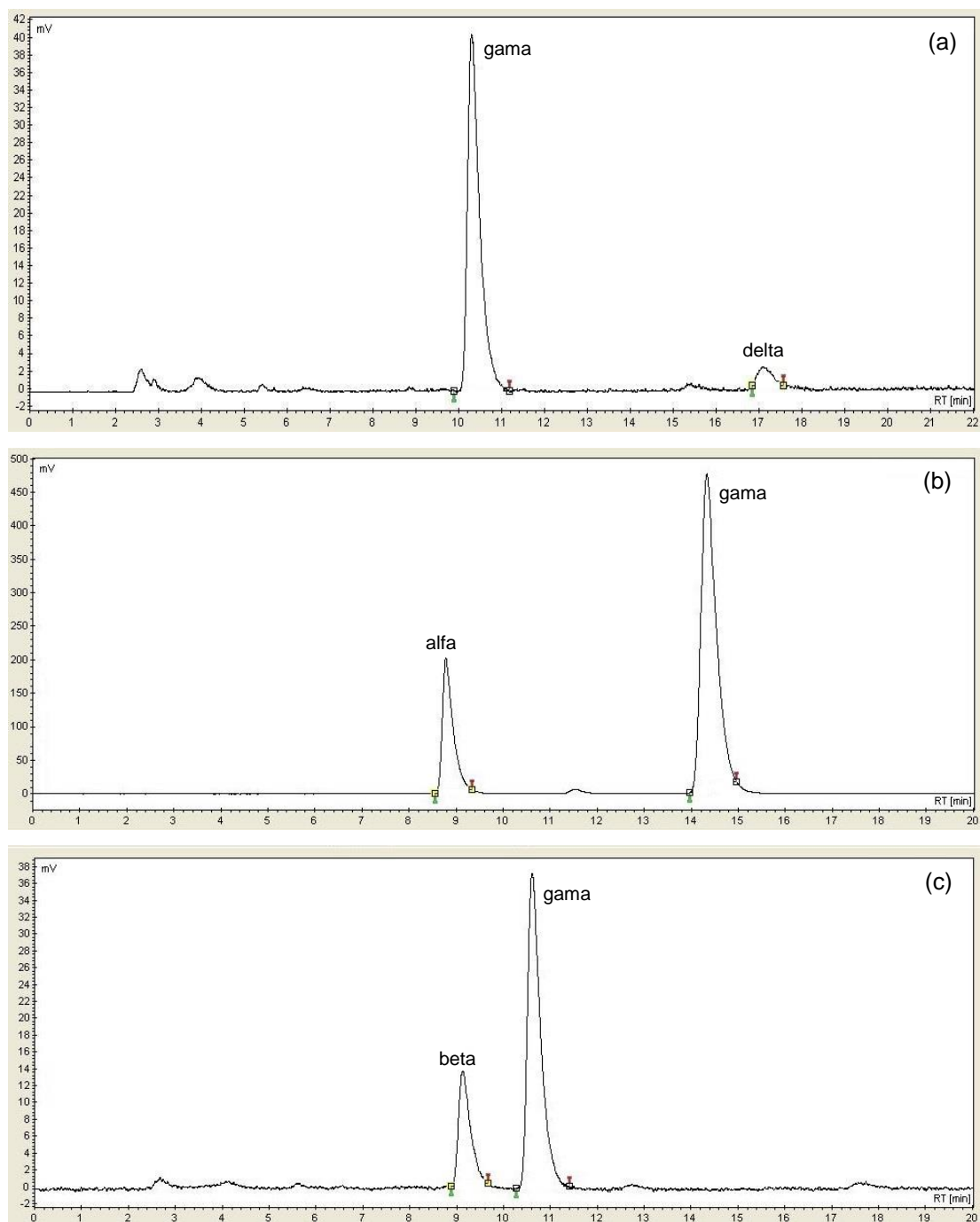
Tabela 5 – Perfil de tocoferóis dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Tocóis (mg/kg)/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
̄-tocol					
0	13,06 ± 0,18	nd	nd	nd	nd
6	nd	nd	nd	nd	nd
12	nd	nd	nd	nd	nd
Totais					
0	157,23 ± 0,30 ^{dA}	2.645,59 ± 0,60 ^{aA}	2.538,10 ± 2,77 ^{bA}	178,04 ± 0,15 ^{cA}	172,77 ± 0,25 ^{cA}
6	90,83 ± 0,25 ^{dB}	1.324,24 ± 5,25 ^{bB}	1.700,82 ± 0,86 ^{aB}	46,14 ± 0,37 ^{eC}	145,27 ± 1,03 ^{cB}
12	89,73 ± 0,83 ^{dB}	1.262,64 ± 3,72 ^{bC}	1.942,22 ± 2,54 ^{aC}	114,19 ± 0,86 ^{cB}	110,38 ± 0,04 ^{cC}
Vitamina E					
0	19,78 ± 0,02 ^{dA}	1.006,60 ± 0,14 ^{aA}	939,59 ± 0,30 ^{bA}	30,91 ± 0,04 ^{cA}	29,09 ± 0,04 ^{cA}
6	12,38 ± 0,03 ^{dB}	497,62 ± 3,97 ^{bB}	581,31 ± 0,27 ^{aB}	8,31 ± 0,04 ^{dC}	24,18 ± 0,24 ^{cAB}
12	12,24 ± 0,11 ^{eB}	469,88 ± 4,63 ^{aC}	445,55 ± 1,59 ^{bC}	20,37 ± 0,24 ^{cB}	19,09 ± 0,04 ^{dC}

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

nd - não detectado (limites de detecção: $\alpha \leq 3,15$ mg/kg, $\beta \leq 1,10$ mg/kg, $\gamma \leq 8,65$ mg/kg, $\delta \leq 2,30$ mg/kg).

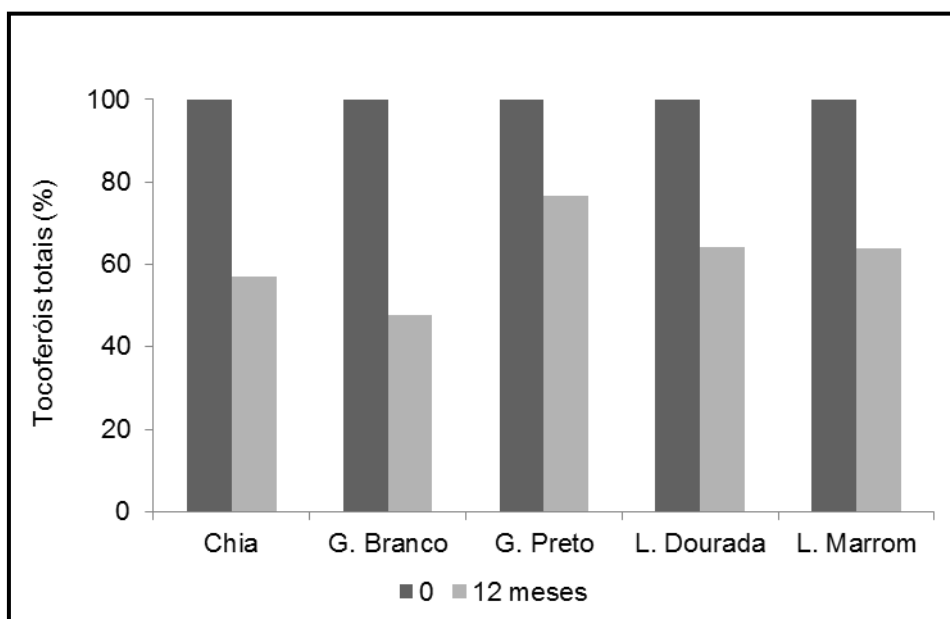
Figura 3 – Cromatogramas dos perfis de tocoferóis dos óleos brutos de chia (a), gergelim branco (b) e linhaça dourada (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Aos 12 meses da estocagem, observou-se maiores retenções de tocoferóis totais no óleo de gergelim preto (76%) e linhaça dourada (64%), conforme Figura 4. O sinergismo do α -tocoferol e polifenóis no sistema lipídico contribui para a retenção natural de tocoferóis, essa combinação pode ser uma alternativa para a indústria (SILVA; JORGE, 2014a).

Figura 4 – Retenção de tocoferóis totais dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Caponio *et al.* (2005) estudaram a influência da luz sobre a qualidade do óleo de oliva extravirgem, estocado por 12 meses, na presença e ausência de luz. Observaram que a fotoxidação ocorre mais rapidamente que a autoxidação, o que implica na maior redução de carotenoides e tocoferóis em relação aos compostos fenólicos, nas amostras expostas à luz. Isso sugere que na presença de luz, o óleo é protegido da oxidação, principalmente por tocoferóis e carotenoides. Na ausência de luz, a reação principal é a autoxidação e as substâncias fenólicas parecem estar mais envolvidas do que os outros antioxidantes na proteção oxidativa do óleo.

4.3 Capacidade antioxidante

O APÊNDICE F apresenta as análises de variância para capacidade antioxidante dos óleos estocados à temperatura ambiente. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e para a interação Tempos x Óleos, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 6.

Na determinação da capacidade antioxidante pelo método DPPH^{*}, no final da estocagem sobressaiu-se o óleo de gergelim preto (71,64%), seguido pelo de linhaça dourada (60,80%) e linhaça marrom (56,23%). Durante a estocagem foram detectadas oscilações nos óleos de gergelim preto e linhaça marrom; já os óleos de chia e linhaça dourada não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$). As oscilações são explicadas pela existência de compostos, como os carotenoides, que podem ter agido como pró-oxidantes no início, e, logo após a degradação, com menor concentração desses compostos a capacidade antioxidante aumentou.

Os carotenoides podem agir como pró-oxidantes, em especial o β -caroteno presente em óleos vegetais. O potencial pró-oxidante depende de vários fatores, como a concentração e a interação com outros antioxidantes especialmente vitaminas C e E (UENOJO; MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

Além disso, podem existir compostos interferentes, que superestimam o valor da porcentagem de remoção do DPPH^{*}, uma vez que o DPPH^{*} apresenta absorvância máxima na mesma região espectral de outros compostos (HUANG; OU; PRIOR, 2005).

Luzia (2012) estudando óleos das sementes de frutos do cerrado brasileiro, encontrou capacidade antioxidante para óleo de sapoti de 64,48%, próximo ao encontrado nesse estudo, para os óleos de gergelim e linhaça dourada, no tempo 0.

O método ABTS permite analisar a capacidade antioxidante de compostos tanto de natureza lipofílica quanto hidrofílica (PELLEGRINI *et al.*, 1999). No final da estocagem, os óleos de gergelim (branco e preto) se destacaram com maior capacidade antioxidante (média = 64 μ M trolox/100 g). Ao longo da estocagem, somente o óleo de chia apresentou redução de cerca de 31% na capacidade antioxidante. Os demais óleos estudados apresentaram oscilações, que podem ter ocorrido porque o radical ABTS^{•+} reage com os compostos fenólicos em duas etapas. Na primeira etapa é formado um radical semiquinona pela retirada de um

Tabela 6 – Capacidade antioxidante dos óleos brutos estocados à temperatura ambiente.

Análises/ t (meses)	Chia	G. branco	G. preto	L. dourada	L. marrom
DPPH' (%)					
0	55,14 ± 1,01 ^{cA}	62,98 ± 1,95 ^{abA}	65,22 ± 0,33 ^{aB}	64,43 ± 1,49 ^{aA}	57,20 ± 1,19 ^{bcB}
6	52,60 ± 2,28 ^{cA}	43,42 ± 2,50 ^{dB}	56,68 ± 0,06 ^{bcC}	60,62 ± 2,45 ^{abA}	66,74 ± 3,85 ^{aA}
12	53,71 ± 3,45 ^{cA}	45,34 ± 0,86 ^{dB}	71,64 ± 4,96 ^{aA}	60,80 ± 6,47 ^{bA}	56,23 ± 2,39 ^{bcB}
ABTS ^{•+} (µM trolox/100 g)					
0	60,00 ± 0,67 ^{bA}	57,11 ± 5,05 ^{bC}	68,11 ± 6,08 ^{aB}	56,22 ± 1,84 ^{bB}	41,00 ± 3,33 ^{cB}
6	57,00 ± 0,33 ^{cA}	79,00 ± 2,33 ^{aA}	79,33 ± 2,33 ^{aA}	66,66 ± 1,33 ^{bA}	60,56 ± 0,19 ^{bcA}
12	41,33 ± 0,88 ^{cB}	66,78 ± 0,51 ^{aB}	61,33 ± 0,33 ^{aC}	50,55 ± 0,84 ^{bC}	44,66 ± 3,33 ^{bcB}
FRAP (µM trolox/100 g)					
0	104,50 ± 2,18 ^{bA}	70,95 ± 1,73 ^{dA}	144,50 ± 2,73 ^{aA}	102,14 ± 3,36 ^{bcA}	97,23 ± 4,73 ^{cA}
6	66,35 ± 2,19 ^{abB}	70,56 ± 0,23 ^{aA}	64,82 ± 2,95 ^{bC}	52,56 ± 0,50 ^{cC}	68,47 ± 0,41 ^{abC}
12	70,98 ± 0,98 ^{bB}	49,71 ± 1,14 ^{cB}	80,32 ± 1,25 ^{aB}	74,38 ± 0,50 ^{bB}	73,41 ± 3,81 ^{bB}

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

elétron ou átomo de hidrogênio do composto fenólico, o referido radical se regenera em ABTS. Na segunda etapa, o radical semiquinona reage com outra molécula de radical ABTS^{•+} formando um produto instável que facilmente é degradado em outros compostos e desaparece no sistema de medição, devido à sua redução e degradação (OSMAN; WONG; FERNYHOUGH, 2006).

Os dados obtidos neste estudo, para os óleos de gergelim branco (57,11 μM Trolox/100 g) e linhaça dourada (56,22 μM Trolox/100 g) no tempo 0, estão próximos aos encontrados por Silva e Jorge (2014b) que analisaram a capacidade antioxidante do óleo de sementes de goiaba, por este método e obtiveram 57,3 μM Trolox /100 g.

No final da estocagem, o óleo de gergelim preto se sobressaiu com maior valor (80,32 μM trolox/100 g), seguido pelos de linhaça. Os óleos de chia e gergelim branco apresentaram reduções na capacidade antioxidante de 32 e 30%, respectivamente, aos 12 meses de estocagem. Nos demais óleos pesquisados, houve oscilações durante a estocagem, devido à interação e concentração de compostos pró-oxidantes, como os carotenoides e tocoferóis (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

O ensaio do FRAP tem sido utilizado principalmente para determinação a capacidade antioxidante na fração polar de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos (SZYDLOWSKA-CZERNIAK; KARLOVITS; DIANOCZKI, 2008).

Um estudo com óleo de milho investigou os teores de tocoferóis e tocotrienóis, na faixa de concentração de 100-5.000 mg/kg e a influência na capacidade antioxidante. Baixas concentrações de α -tocoferol (< 700 mg/kg) são mais eficientes que as altas concentrações que favorecem um efeito pró-oxidante (DOLDE; WANG, 2011).

Freitas (2015) estudando os óleos brutos de canola e girassol encontrou capacidades antioxidantes de 106,88 e 146,63 μM Trolox/100 g, respectivamente, próximos aos encontrados para os óleos de chia (104,50 μM Trolox/100 g) e gergelim preto (144,50 μM Trolox/100 g), no tempo 0.

5 CONCLUSÕES

Os óleos brutos apresentaram aumento nos valores dos índices de acidez, peróxidos, *p*-anisidina e Totox durante os 12 meses de estocagem à temperatura

ambiente, mas ainda assim, atenderam aos limites preconizados pela legislação, com exceção do óleo de chia que mostrou degradação hidrolítica.

Os óleos pesquisados apresentaram pequenas modificações ao final da estocagem, quanto à composição dos ácidos graxos. Independente do tempo de estocagem, maiores quantidades de ácidos palmítico, esteárico e oleico foram encontradas nos óleos de gergelim e menores de α -linolênico, mostrando-se mais estáveis. O óleo de chia obteve maiores teores de ácidos graxos poli-insaturados (74%), destacando o ácido graxo essencial α -linolênico (58%).

Dentre os óleos estudados, os de gergelim apresentaram maior retenção na quantidade de carotenoides totais no final da estocagem, 93%.

Os óleos estocados mostraram considerável capacidade antioxidante, sendo que os de gergelim se sobressaíram em relação aos tocoferóis totais, com retenção de 76% para o gergelim preto.

Os óleos avaliados apresentaram boa qualidade físico-química e estabilidade sob estocagem à temperatura ambiente, por 12 meses, exibiram elevadas retenções de carotenoides, e tocoferóis totais, com destaque para os de gergelim.

REFERÊNCIAS

- 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.
- BODOIRA, R. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D.; MARTÍNEZ, M. L. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: study of the effect of natural antioxidants. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie= Food Science and Technology= Science et Technologie Alimentaire**, London, v. 75, p. 107-113, 2017.
- CAPONIO, F.; BILANCIA, M. T.; PASQUALONE, A.; SIKORSKA, E.; GOMES, T. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. **European Food Research Technology**, Heidelberg, v. 221, n. 1, p. 92-98, 2005.
- CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos

óleos. **Revista de Nutrição= Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

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

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.

CREWS, C.; HOUGH, P.; GODWARD, J.; BRERETON, P.; LEES, M.; GUIET, S.; WINKELMANN, W. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 6261-6265, 2006.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Oxidized fats in foods. **Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care**, Philadelphia, v. 6, n. 2, p. 157-163, 2003.

DOLDE, D.; WANG, T. Oxidation of corn oils with spiked tocopherols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 11, p. 1759-1765, 2011.

FREEDBERG, I. M. **Fitzpatrick's dermatology in general medicine**. 6 ed., v. 1, Boston: MacGraw Hill, 2003. 3328 p.

FREDMAN, G.; SERHAN, C. N. 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.

FREITAS, Irene Rodrigues. **Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol**. Orientador: Neuza Jorge. 2015.152 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2015.

GANZAROLI, J. F.; SANCHEZ, J. L.; DA SILVA, M. V.; TANAMATI, A. A. C.; FUCHS, R. H. B.; TANAMATI, A. Absolute quantification of fatty acids in chia seeds produced in Brazil. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 35, n. 1, 2017.

GHRBY, S.; HARHAR, H.; BOUZOUBAA, Z.; ASDADI, A.; EL YADINI, A.; CHARROUF, Z. Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, Amsterdam, v. 16, p. 105-111, 2017.

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

HO, C.T.; MUSSINAN, C.; SHAHIDI, F.; CONTI, E. T. (ed). **Nutrition, Functional and Sensory Properties of Foods**. London: Royal Society of Chemistry, 2013.

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.

INAREJOS-GARCÍA, A. M.; GÓMEZ-RICO, A.; DESAMPARADOS SALVADOR, M., FREGAPANE, G. Effect of preprocessing olive storage conditions on virgin olive oil quality and composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 8, p. 4858-4865, 2010.

IXTAÍNA, V. Y.; MARTÍNEZ, M. L.; SPOTORNO, V.; MATEO, C. M.; MAESTRI, D. M.; DIEHL, B. W. K.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. **Journal of Food Composition and Analysis**, Maryland Heights, v. 24, n. 2, p. 166-174, 2011.

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

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

LAGUERRE, M.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 46, n. 5, p. 244-282, 2007.

LUZIA, Débora Maria Moreno. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do cerrado brasileiro**. Orientador: Neuza Jorge. 2012. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

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

MEDIC, J.; ATKINSON, C.; HURBURGH, J. R. Current knowledge in soybean composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 91, n. 3, p. 363-384, 2014.

NAGY, K.; KERRIHARD, A. L.; BEGGIO, M.; CRAFT, B. D.; PEGG, R. B. Modeling the impact of residual fat-soluble vitamin (FSV) contents on the oxidative stability of commercially refined vegetable oils. **Food Research International**, Hoboken, v. 84, p. 26-32, 2016.

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

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

PARRY, J. W.; SU, L.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PELLEGRINI, N.; RE, R.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. A. Screening of dietary carotenoids and carotenoid-rich fruit extracts for antioxidant activities applying the 2, 2-azobis(3-ethylenebenzothiazoline-6-sulfonic) acid radical cation decolorization assay. **Methods in Enzymology**, New York, v. 299, p.379-389, 1999.

PEREIRA DE ABREU, D. A.; LOSADA, P. P.; MAROTO, J.; CRUZ, J. M. Evaluation of the effectiveness of antioxidants (from barley husks) that retard lipid damage in frozen Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). **Food Research International**, Barking, v. 43, n. 5, p. 1277-1282, 2010.

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

PIZARRO, C.; ESTEBAN-DIEZ, I.; RODRIGUEZ-TECEDOR, S.; GONZALEZ-SAIZ, J. M. Determination of the peroxide value in extra virgin olive oils through the application of the stepwise orthogonalisation of predictors to mid-infrared spectra, **Food Control**, Surrey, v. 34, n. 1, p. 158-167, 2013.

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

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

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

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

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, n. 11, p. 4067-4079, 2010.

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

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

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.

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapessed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

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.

WOOD, J. D.; RICHARDSON, R. I.; NUTE, G. R.; FISHER, A. V.; CAMPO, M. M.; KASAPIDOU, E.; SHEARD, P. R.; ENSER, M. Effects of fatty acids on meat quality: a review, **Meat Science**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 21-32, 2004.

TAŃSKA, M.; ROSZKOWSKA, B.; SKRAJD, M.; DABROWSKI, G. Commercial cold pressed flaxseed oils quality and oxidative stability at the beginning and the end of their shelf life. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 65, n. 2, p. 111-121, 2016.

ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, 2007.

APÊNDICE A – Análises de variância para índices de acidez (IA), peróxidos (IP), ρ -anisidina (IpA), Totox e estabilidade oxidativa (EO) dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		G.L.	Quadrados médios		
		IA	IP		IpA	Totox	EO
Tempos	2	1,7070**	10,2683**	2	18,1817**	85,3543**	3,1652**
Óleos	4	31,4857**	5,2933**	4	20,1620**	23,3250**	923,2191**
Tempos x Óleos	8	0,0871**	4,7881**	8	1,7280**	7,8131**	10,8156**
Resíduo	30	0,0021	0,0103	15	0,027	0,0274	0,1363
Desvio padrão		0,04	0,09		0,16	0,21	0,37
Coef. de variação (%)		1,56	5,40		6,21	3,47	9,54

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

APÊNDICE B – Análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios				G.L.	Quadrado médio
		Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico		α -Linolênico
Tempos	1	0,3050**	0,0500**	2,3324**	0,0328**	1	8,4336**
Óleos	4	48,4579**	8,2131**	1246,6016**	246,8799**	2	180,5254**
Tempos x Óleos	4	0,3218**	0,1077**	2,0576**	0,0817**	2	9,6776**
Resíduo	10	0,0010	0,0003	0,0022	0,0011	6	0,022
Desvio padrão		0,03	0,02	0,05	0,03		0,05
Coef. de variação (%)		0,18	0,35	0,15	0,17		0,09

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

APÊNDICE C – Análises de variância para composição dos ácidos graxos dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios		
		Saturados	Mono	Poli
Tempos	1	0,1080**	2,3324**	3,3620**
Óleos	4	76,4628**	1248,1026**	1741,7876**
Tempos x Óleos	4	0,7231**	0,5566**	4,7104**
Resíduo	10	0,0003	0,0022	0,0029
Desvio padrão		0,02	0,05	0,05
Coef. de variação (%)		0,09	0,15	0,11

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

APÊNDICE D – Análises de variância para carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
		Carotenoides totais	Fenólicos totais
Tempos	2	65,6023**	56094,3303**
Óleos	4	21274,1345**	6360,8933**
Tempos x Óleos	8	11,9318**	4702,6466**
Resíduo	30	1,6336	43,3302
Desvio padrão		1,28	6,58
Coef. de variação (%)		3,36	4,55

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

APENDICE E – Análises de variância para o perfil de tocoferóis dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Causas de Variação	G.L.	Quadrados médios		G.L.	Quadrados médios		
		α -tocol	β -tocol		γ -tocol	Totais	Vit. E
Tempos	2	210619,5818**	450,5881**	2	301128,4376**	696701,1111**	130636,4646**
Óleos	1	8388,3544**	4,1536**	4	3350612,5630**	5776064,1928**	730832,8020**
Tempos x Óleos	2	7520,5979**	193,9585**	8	123303,1729**	227295,1643**	45656,8928**
Resíduo	6	9,1401	0,2389	15	8,6668	3,9702	2,6660
Desvio padrão		3,02	0,49		2,94	1,99	1,63
Coef. de variação (%)		0,66	1,46		0,46	0,24	0,59

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

APÊNDICE F – Análises de variância para capacidade antioxidante dos óleos estocados à temperatura ambiente.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		DPPH [*]	ABTS ⁺	FRAP
Tempos	2	97,5469**	999,6475**	6844,0902**
Óleos	4	302,9848**	746,0075**	1239,0711**
Tempos x Óleos	8	134,9330**	108,8269**	706,1946**
Resíduo	30	8,3797	6,8749	5,3897
Desvio padrão		2,90	2,62	2,32
Coef. de variação (%)		4,97	4,42	2,92

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

CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com as análises realizadas de caracterização centesimal das sementes, avaliação das propriedades físico-químicas, parâmetros de qualidade, composição química de compostos bioativos e capacidade antioxidante dos óleos brutos pesquisados, concluiu-se:

- 1) As sementes de chia, gergelim e linhaça apresentaram teores relevantes de lipídios. A extração de óleo é uma alternativa para o aproveitamento comercial, sobretudo, as de gergelim. As sementes exibiram teores significativos de proteínas, assim como, carboidratos totais e boas fontes calóricas, com grande potencial de uso para alimentação humana, contribuindo para o enriquecimento nutricional;
- 2) Na avaliação das propriedades físico-químicas, os óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas apresentaram boa qualidade e podem ser utilizados na indústria alimentícia e gastronomia, nas condições do estudo. Quanto à estabilidade termoxidativa, os óleos são aplicáveis em processos que envolvam as temperaturas estudadas, sobretudo os de gergelim, que foram mais estáveis;
- 3) Os carotenoides (com destaque para os óleos de gergelim branco e linhaça marrom), tocoferóis totais e vitamina E mostraram retenções consideráveis, em 120°C. A capacidade antioxidante dos óleos foi significativa nos métodos estudados, principalmente para o óleo de gergelim preto;
- 4) Na estocagem à temperatura ambiente (25,5°C), verificou-se que os óleos mostraram boa qualidade físico-química e estabilidade durante armazenamento, por 12 meses. Os óleos de gergelim apresentaram maiores retenções de carotenoides e tocoferóis totais. Por outro lado, o de chia se sobressaiu na retenção de compostos fenólicos totais, em 12 meses;
- 5) A composição em ácidos graxos apresentou mudanças pouco significativas, com a elevação da temperatura e o tempo de estocagem à temperatura ambiente. Os ácidos palmítico, esteárico e oleico se sobressaíram nos óleos de gergelim, conferindo maior estabilidade e o α -linolênico, ácido graxo essencial, nos de chia e linhaça;
- 6) Altas porcentagens de ácidos graxos insaturados foram detectadas em todos os óleos com predominância dos ácidos oleico e linoleico nos óleos de gergelim e α -

linolênico nos de chia e linhaça. Tal fato favorece o uso dos mesmos nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas;

- 7) Dentre os óleos estudados, os de gergelim apresentaram expressivas quantidades de bioativos e estabilidade oxidativa, nas condições estudadas;
- 8) Analisando a caracterização química centesimal, bem como as propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante dos óleos obtidos das sementes de chia, gergelim e linhaça, constatou-se que são importantes fontes de compostos bioativos com consideráveis retenções e elevada capacidade antioxidante quando submetidos às condições estudadas. Assim, é possível inferir que são óleos importantes do ponto de vista funcional, devido à presença de compostos bioativos;
- 9) As sementes estudadas podem ter inúmeras aplicações. As de chia podem ser usadas em produtos de panificação, laticínios, carnes e peixes, produtos sem glúten, alimentos funcionais, hidrocolóides e espessantes, etc. As de gergelim têm diversas aplicações culinárias, em produtos de panificação e cremes vegetais, e as de linhaça podem ser usadas na forma de grãos *in natura* e, no enriquecimento de produtos. Pode ser incorporada em pães, massas, iogurtes, etc.;
- 10) Os óleos de chia, gergelim e linhaça encontram aplicações no setor gastronômico e em diversos produtos industrializados tais como: molhos, maioneses, cremes vegetais, sobretudo os de gergelim por serem mais estáveis. Também podem participar da formulação de óleos compostos, favorecendo o aumento do valor nutricional, devido ao enriquecimento com ácidos graxos essenciais, carotenoides, tocoferóis totais e vitamina E. Ainda podem ser encapsulados e usados como suplemento nutricional, com aplicações nos segmentos farmacêutico e cosmético.