UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus São José do Rio Preto

Irene Rodrigues Freitas

Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol

São José do Rio Preto
2015

Irene Rodrigues Freitas

Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol

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

Orientadora: Profª. Drª. Neuza Jorge

São José do Rio Preto
2015

Freitas, Irene Rodrigues.
Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol / Irene Rodrigues Freitas. -- São José do Rio Preto, 2015
152 f. : il., tabs.

Orientador: Neuza Jorge
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Físico-química. 3. Óleos vegetais - Análise. 4 Compostos bioativos. 5. Antioxidantes. I. Jorge, Neuza. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 664.34

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

Irene Rodrigues Freitas

Caraterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos de brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol

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

Comissão Examinadora

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

Profa. Dra. Patrícia Vieira Del Ré
UFMS – Campo Grande

Profa. Dra. Ana Carolina da Silva
UFTM – Uberaba

Prof. Dr. David Ariovaldo Banzatto
UNESP – Jaboticabal

Prof. Dr. Javier Telis Romero
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto

04 de dezembro de 2015

Dedico

À minha mãe Maria Rodrigues Freitas, minha inspiração para continuar meu projeto de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para superar obstáculos, imprevistos e todas as adversidades presentes ao longo deste trabalho.

Aos meus pais, por todo amor e educação sempre servindo como modelo de inspiração e aos meus irmãos e sobrinhos por todo apoio prestado.

À Profa. Dra. Neuza Jorge, pela oportunidade, orientação e pelos ensinamentos profissionais.

A todos os professores da Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, pelo conhecimento compartilhado.

À UNESP, Programa de Pós-Graduação pela oportunidade cedida.

Às colegas do Laboratório de Óleos e Gorduras: Ana Carolina, Aline Gomes, Carolina Veronezi, Débora Luzia, Liara Dias, Mara Lina e Tainara Costa, pela amizade e pelo apoio nas análises.

Ao Técnico Luiz Carlos Camolezzi, por está sempre disposto no que fosse preciso.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

Às empresas que apoiaram este trabalho cedendo as amostras de óleos.

Aos professores da banca, pelas suas contribuições e sugestões.

Aos meus amigos: Eriksen Miyasaki, Fabrício Mendes, Fiorella Cardenas, Javier Santiago, Katieli Todisco, Marília Cattelan, Vagner Custódio e William Renzo,pela amizade e companheirismo.

Aos que se juntaram ao grupo e aos que saíram durante o percurso.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Às amizades conquistadas.

Enfim, a todos minha profunda gratidão.

RESUMO

Os óleos são usados com frequência na alimentação humana. Por isso há necessidade de verificar a qualidade e de conhecer as suas substâncias bioativas, pois nos estágios da refinação comercial ocorre a remoção não somente de componentes indesejáveis, mas também compostos desejáveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol de cinco diferentes marcas comercializadas no mercado brasileiro. Foi feita a caracterização físico-química por meio das análises de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, valor totox, extinção específica, matéria insaponificável e índice de estabilidade oxidativa. Os compostos bioativos foram determinados através das análises de fitosteróis, tocoferóis, carotenoides totais, compostos fenólicos totais e composição em ácidos graxos. A atividade antioxidante foi avaliada por meio dos sistemas $ABTS^{\bullet+}$, $DPPH^{\bullet}$, FRAP e β-caroteno/ácido linoleico. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância no nível de 1% seguida do teste de Tukey no nível de 5% de probabilidade. Pelas análises físico-químicas, os óleos brutos podem ser considerados de boa qualidade. Na refinação houve remoção de compostos indesejáveis, tais como ácidos graxos livres e índices de peróxidos, conforme esperado. Por outro lado, este processo reduziu, em média, de 22–42% de matéria insaponificável. De maneira geral, os óleos brutos analisados podem ser considerados fontes de compostos bioativos. No entanto, avaliando os óleos refinados, houve remoção destes compostos durante as diferentes etapas de refinação utilizadas pelas indústrias. Tais perdas variaram, em média, de 13–30% para fitosteróis totais, 14–57% para tocoferóis totais, 54–90% para carotenoides totais e 26–58% para compostos fenólicos totais. Após a refinação, o óleo de milho se destacou apresentando, em média, 945,68 mg/100 g e 127,82 mg/kg de fitosteróis e compostos fenólicos totais, respectivamente, e o óleo de soja com 503,22 mg/kg de tocoferóis totais. As perdas variaram ainda entre as diferentes marcas para o mesmo tipo de óleo, como no óleo de milho, que foi de 0,82% na marca M3 a 48,84% marca M4 para fitosteróis totais. Os óleos brutos analisados apresentaram atividade antioxidante pelos métodos $ABTS^{\bullet+}$, $DPPH^{\bullet}$, FRAP e β-

caroteno/ácido linoleico. Dentre os óleos refinados, o de soja apresentou melhor atividade antioxidante pelos métodos DPPH$^{\bullet}$ (91,69%) e β-caroteno (46,60 µg/g) e o de milho pelos ensaios ABTS$^{\bullet+}$ com 21,33 µM Trolox/100 g e FRAP com 111,12 µM Trolox/100 g. Porém, houve perdas pelo processo de refinação, que variaram, em média, 16–33%, 15–34% e 14–44% para o ABTS$^{\bullet+}$, FRAP e β-caroteno, respectivamente. Os resultados mostraram que as empresas processadoras devem rever os parâmetros de processos para reter maiores teores de compostos bioativos e atividade antioxidante dos óleos processados, uma vez que estes são os mais consumidos pela população. Foi possível obter informações sobre óleos vegetais brutos e refinados que são importantes em termos de parâmetros físico-químicos e em relação aos compostos bioativos, já que estes são escassos na literatura.

Palavras-chave: Análises Químicas. Atividade Antioxidante. Refinação. Qualidade. Componentes Bioativos.

ABSTRACT

Oils are frequently used in human food. Therefore, there is need to check the quality and know their bioactive substances, since during the stages of commercial refining not only undesirable components are removed but also the desirable compounds. The objective of this study was to evaluate crude and refined soybean, canola, corn and sunflower oils of five different brands sold in the Brazilian market. The physicochemical characterization through the analysis of free fatty acids, peroxide index, p-anisidine index, totox value, specific extinction, unsaponifiable matter and oxidative stability index was carried out. The bioactive compounds were determined through the analysis of phytosterols, tocopherols, carotenoids, phenolic compounds and fatty acid composition. The antioxidant activity was evaluated by the ABTS$^{\bullet+}$ DPPH$^{\bullet}$, FRAP and β-carotene/linoleic acid systems. The obtained data was submitted to analysis of variance at the 1% significance level, followed by the Tukey test at a 5% probability level. Through the physicochemical analysis, the crude oils can be considered of good quality. During refining removal of undesirable compounds such as free fatty acids and peroxides indices occurred as expected. Moreover, this process reduced, on average, 22-42% of unsaponifiable matter. In general, the crude oils analyzed may be considered sources of bioactive compounds. However, during the evaluation of the refined oils, these compounds were removed during the different refining steps used by the industries. Such losses ranged, on average, from 13-30% for total phytosterols, 14-57% for total tocopherols, 54-90% for carotenoids and 26-58% for total phenolic compounds. After refining, corn oil stood out as having an average of 945.68 mg/100 g and 127.82 mg/kg of phytosterols and Total phenolic compounds, respectively, and soybean oil with 503.22 mg/kg of total tocopherols. Losses varied even between different brands for the same type of oil such as in corn oil which had from 0.82% for brand M3 to 48.84% in brand M4 for total phytosterols. The analyzed crude oils had antioxidant activity by ABTS$^{\bullet+}$, DPPH$^{\bullet}$, FRAP, and β-carotene/linoleic acid methods. Among the refined oils, soybean showed better antioxidant activity by DPPH$^{\bullet}$ methods (91.69%) and β-carotene (46.60 µg/g) and corn by ABTS$^{\bullet+}$ assays with 21.33 µM Trolox/100 g FRAP

with 111.12 μM Trolox/100 g. However, there were losses by the refining process, which varied on average 16-33%, 15-34% and 14-44% for ABTS$^{\bullet+}$, FRAP and β-carotene, respectively. The results showed that processing companies must review the process parameters to retain higher levels of bioactive compounds and antioxidant activity of processed oil, since these are the most consumed products by the population. It was possible to obtain information on crude and refined vegetable oils that are important in terms of physicochemical parameters and in relation to bioactive compounds, as these are scarce in the literature.

Keywords: Chemical Analysis. Antioxidant Activity. Refining. Quality. Bioactive Components.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de triacilglicerol..... 16

Figura 2. Principais linhas de processo para refinação química e física..... 25

Figura 3. Estrutura comum dos fosfolipídios..... 26

Figura 4. Produto de reação do esterol durante a refinação..... 33

Figura 5. Estrutura química do colesterol e fitosteróis 42

Figura 6. Estrutura química do tocoferol..... 43

Figura 7. Formação do radical $ABTS^{\bullet+}$ com o persulfato de potássio..... 51

Figura 8. Estrutura química do radical $DPPH^{\bullet}$..... 51

Figura 9. Redução do complexo TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) com Fe^{3+}..... 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Conteúdo e composição de tocoferóis (mg/kg) em óleos vegetais..... 44

Tabela 2. Informações quanto aos processos de extração e refinação utilizados pelas indústrias fornecedoras das amostras de óleos..... 55

Tabela 3. Informações quanto a adição de antioxidantes adotada pelas indústrias fornecedoras nas amostras dos óleos refinados..... 56

Tabela 4. Ácidos graxos livres (% em oleico) para óleos brutos de diferentes marcas..... 65

Tabela 5. Ácidos graxos livres (% em oleico) para óleos refinados de diferentes marcas..... 67

Tabela 6. Índice de peróxidos (meq O_2/kg) para óleos brutos de diferentes marcas..... 69

Tabela 7. Índice de peróxidos (meq O_2/kg) para óleos refinados de diferentes marcas..... 70

Tabela 8. Índice de *p*-anisidina para óleos brutos de diferentes marcas..... 73

Tabela 9. Índice de *p*-anisidina para óleos refinados de diferentes marcas..... 73

Tabela 10. Valor total da oxidação (totox) para óleos brutos de diferentes marcas..... 75

Tabela 11. Valor total da oxidação (totox) para óleos refinados de diferentes marcas..... 77

Tabela 12. Extinção específica ($K_{233\ nm}$) para óleos brutos de diferentes marcas..... 78

Tabela 13. Extinção específica medida ($K_{233\ nm}$) para óleos refinados de diferentes marcas..... 79

Tabela 14. Extinção específica ($K_{270\ nm}$) para óleos brutos de diferentes marcas..... 80

Tabela 15. Extinção específica ($K_{270\ nm}$) para óleos refinados de diferentes marcas..... 81
Tabela 16. Matéria insaponificável (%) para óleos brutos de diferentes marcas..... 83
Tabela 17. Matéria insaponificável (%) para óleos refinados de diferentes marcas..... 83
Tabela 18. Índice da estabilidade oxidativa (h) para óleos brutos de diferentes marcas..... 85
Tabela 19. Índice da estabilidade oxidativa (h) para óleos refinados de diferentes marcas..... 87
Tabela 20. Fitosteróis (mg/100 g) para óleos brutos de diferentes marcas..... 91
Tabela 21. Fitosteróis (mg/100 g) para óleos refinados de diferentes marcas..... 93
Tabela 22. Tocoferóis (mg/kg) para óleos brutos de diferentes marcas..... 96
Tabela 23. Tocoferóis (mg/kg) para óleos refinados de diferentes marcas..... 99
Tabela 24. Carotenoides totais (µg de β-caroteno/g de óleo) para óleos brutos de diferentes marcas..... 100
Tabela 25. Carotenoides totais (µg de β-caroteno/g de óleo) para óleos refinados de diferentes marcas..... 102
Tabela 26. Compostos fenólicos totais (mg EAG/kg) para óleos brutos de diferentes marcas..... 103
Tabela 27. Compostos fenólicos totais (mg EAG/kg) para óleos refinados de diferentes marcas..... 105
Tabela 28. Composição dos principais ácidos graxos (%) para óleos brutos de diferentes marcas..... 107
Tabela 29. Teores de ácidos graxos (%) saturados e insaturados para óleos brutos de diferentes marcas..... 108
Tabela 30. Composição dos principais ácidos graxos (%) para óleos refinado de diferentes marcas..... 110

Tabela 31. Teores de ácidos graxos (%) saturados e insaturados para óleos refinados de diferentes marcas..... 111
Tabela 32. Valores médios da retenção (%) de compostos bioativos em óleos vegetais refinados..... 112
Tabela 33. Atividade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$ (μM Trolox/100 g) para óleos brutos de diferentes marcas..... 113
Tabela 34. Atividade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$ (μM Trolox/100 g) para óleos refinados de diferentes marcas..... 114
Tabela 35. Atividade antioxidante pelo método $DPPH^{\bullet}$ (%) para óleos brutos de diferentes marcas..... 115
Tabela 36. Atividade antioxidante pelo método $DPPH^{\bullet}$ (%) para óleos refinados de diferentes marcas..... 116
Tabela 37. Atividade antioxidante pelo método FRAP (μM Trolox/100 g) para óleos brutos de diferentes marcas..... 117
Tabela 38. Atividade antioxidante pelo método FRAP (μM Trolox/100 g) para óleos refinados de diferentes marcas..... 118
Tabela 39. Atividade antioxidante pelo método β-caroteno/ácido linoleico (μg/g de β-caroteno) para óleos brutos de diferentes marcas..... 119
Tabela 40. Atividade antioxidante pelo método β-caroteno/ácido linoleico (μg/g de β-caroteno) para óleos refinados de diferentes marcas..... 120

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Óleos vegetais	16
2.1.1	Óleo de soja	18
2.1.2	Óleo de canola	19
2.1.3	Óleo de milho	21
2.1.4	Óleo de girassol	22
2.2	Processamento de óleos vegetais	23
2.2.1	Extração de óleos vegetais	23
2.2.2	Refinação de óleos vegetais	24
2.3	Avaliação dos parâmetros físico-químicos	34
2.4	Compostos bioativos	40
2.5	Medidas da atividade antioxidante	49
3	OBJETIVOS	54
3.1	Objetivo geral	54
3.2	Objetivos específicos	54
4	MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1	Amostras	55
4.2	Métodos	56
4.2.1	Determinações físico-químicas	56
4.2.2	Análises de compostos bioativos	59
4.2.3	Medidas da atividade antioxidante	62
4.2.4	Análise estatística	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	Determinações físico-químicas	65
5.2	Análises de compostos bioativos	89
5.3	Avaliação da atividade antioxidante	113
6	CONCLUSÕES	123
7	REFERÊNCIAS	124
	APÊNDICES	143

1 INTRODUÇÃO

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

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

Para avaliar a qualidade de um óleo vegetal devem ser consideradas várias características que podem ser determinadas por diferentes técnicas. Algumas características físico-químicas são determinadas por técnicas mais simples, como teor de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos e trienos conjugados, *p*-anisidina, matéria insaponificável e índice de estabilidade oxidativa. Pode-se determinar ainda, por meio de técnicas mais complexas, a composição em ácidos graxos, esteróis e outros compostos minoritários, como por exemplo, tocoferóis. Todas essas características são igualmente importantes no controle de qualidade de óleos vegetais.

Os lipídios são constituintes do organismo humano. Funcionam como tecido de reserva, fornecem energia e são constituintes das membranas celulares. Sabendo que o seu fornecimento ao organismo é feito por meio da ingestão de óleos e gorduras, considera-se este um grupo de alimentos com grande importância na alimentação.

Os óleos são considerados ainda fontes de ácidos graxos essenciais, como ácido linoleico (C18:2, n-6) e o ácido α-linolênico (C18:3, n-3), que precisam ser consumidos na dieta cotidiana, para promover uma alimentação mais saudável. Estes são especialmente importantes na manutenção da estrutura da membrana celular e são precursores de eicosanoides, que estão envolvidos na regulação de vários processos metabólicos, tais como na produção de prostaciclinas, prostaglandinas, tromboxanos e imunoglobulinas.

O interesse por hábitos alimentares saudáveis por parte da população propicia uma demanda por óleos vegetais ricos em ácidos graxos monoinsaturados,

poli-insaturados e compostos bioativos. A busca por esses compostos nos alimentos vem aumentando nos últimos anos. Assim, surgiu o conceito de alimentos funcionais que além de seus nutrientes, possuem componentes que podem atuar no metabolismo e fisiologia humana, promovendo efeitos benéficos à saúde, além de retardar o aparecimento de doenças crônico-degenerativas. Esses componentes são denominados de compostos bioativos.

Os óleos vegetais podem conter teores significativos de compostos bioativos, tais como fitosteróis, tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos. Entretanto, apesar dos compostos bioativos serem de grande interesse na área de alimentos, estes componentes podem ser removidos de modo demasiado durante as etapas de industrialização das matrizes vegetais para a obtenção de óleos refinados.

A identificação e a quantificação de compostos bioativos em óleos vegetais são de fundamental importância. Muitos desses componentes possuem atividade antioxidante, atuando como substâncias que retardam ou impedem a ação de radicais livres no organismo, atuando ainda no controle do colesterol sanguíneo e podem ter potencial para a prevenção de doenças cardiovasculares.

No Brasil, os óleos brutos de soja, canola, milho e girassol são os de maior volume de produção e comercialização. A produção brasileira na safra de 2014 foi de 7,4 milhões de toneladas de óleo de soja; 95 mil toneladas de óleo de milho; 88 mil toneladas de óleo de girassol e 27 mil toneladas de óleo de canola (ABIOVE, 2015).

Tratando-se de um grupo de alimentos de uso comum na alimentação dos brasileiros e considerando a importância nutricional que apresentam, é de especial interesse avaliar as características físico-químicas e os compostos bioativos dos óleos brutos e refinados, uma vez que as variáveis envolvidas no processamento podem afetar os teores desses compostos.

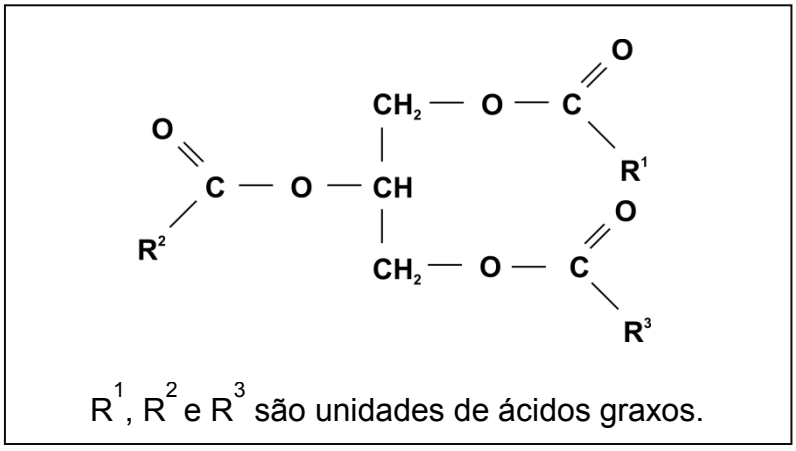
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são derivados preponderantemente de algumas sementes, nozes, grãos de cereais e frutos. A produção mundial de óleos e gorduras vegetais tem aumentado nos últimos anos. Segundo o USDA – United States Department of Agriculture, a produção de óleos vegetais na safra 2013/2014 foi estimada em 170,87 milhões de toneladas (USDA, 2015a).

Quimicamente consistem de moléculas de triacilgliceróis, as quais são constituídas de três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres e uma molécula de glicerol (Figura 1). São dominantes três ácidos graxos tais como: palmítico, oleico, linoleico e por vezes acompanhado de ácido esteárico e pelo ácido linolênico (GUNSTONE, 2005).

Figura 1. Molécula de triacilglicerol.



R^1, R^2 e R^3 são unidades de ácidos graxos.

Fonte: O'brien (2010).

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

A quantidade e a qualidade dos componentes presentes nos óleos vegetais estão relacionadas ao conjunto total da composição de ácido graxo tanto no óleo bruto e como no óleo refinado. Assim como também a outros fatores como a posição dos ácidos graxos individuais dentro da molécula de triacilglicerol, a presença e composição de tocoferóis, carotenoides e esteróis, que dependem da espécie de que eles foram obtidos e podem variar devido às condições agronômicas e climáticas, qualidade do fruto ou semente, processos de extração e refinação do óleo (CERT; MOREDA; PEREZ-CAMINO, 2000; JACHMANIÁN et al., 2006).

Os óleos comestíveis são oriundos de óleos brutos, que são obtidos por meio de prensagem mecânica ou pelo processo de extração com solvente. Em sequência, a mistura obtida a partir deste processo, denominada de miscela, passa pela etapa de destilação. O óleo destilado passa ainda por processo de degomagem que consiste na separação dos triacilgliceróis dos demais elementos indesejáveis, neutralização, clarificação e desodorização do produto (WANG, 2002).

Não é comum o uso de óleos brutos pelos consumidores devido a sua cor e odor, características próprias destes óleos, geralmente indesejáveis, além de impurezas como ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, glicolipídios, fragmentos de proteínas, resinas, gomas, mucilagens das sementes oleaginosas e materiais oxidados. Isto faz com que o processamento industrial seja necessário, além de eficiente, levando à remoção destes compostos desagradáveis primando pelo mínimo possível de efeito nos componentes desejados (tocoferóis, esteróis, fenóis) e pelo mínimo de perdas de óleo (VERHÉ et al., 2006).

Os óleos vegetais refinados são matéria-prima para a indústria de margarinas, de fritura e outros produtos comestíveis. Também são usados para formular lipídios especiais como substituto da gordura do leite humano para alimentos infantis, óleos comestíveis enriquecidos com ácidos graxos essenciais de cadeia curta e ácidos graxos de cadeia média (GHAZANI; GARCÍA-LATTAS; MARANGONI, 2013).

Os óleos vegetais fornecem mais energia do que qualquer outro grupo de alimentos e são importantes para o funcionamento regular do organismo humano, além disso, são responsáveis por promover a textura e o sabor dos alimentos. Também são carreadores de vitaminas lipossolúveis como A, D, E e K e podem fornecer os ácidos graxos essenciais ácido linoleico (C18:2, n-6), (MASUCHI et al., 2008), α-linolênico e, ainda, antioxidantes naturais como tocóis. Esta composição

química pode contribuir para o consumo de óleos vegetais devido ao potencial efeito preventivo a doenças crônico-degenerativas (SZYDŁOWSKA-CZERNIAK et al., 2008 a).

Entretanto, devido ao elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados, os óleos vegetais são suscetíveis à peroxidação lipídica que contribui para a degradação irreversível de diversos componentes dessa matriz alimentar. Apresenta diferentes consequências que tem implicação direta no valor nutricional, comercial e na segurança dos óleos vegetais, tais como: perdas de ácidos graxos essenciais e de tocóis, modificação do *flavor* original, através do surgimento de odores e gosto característicos de ranço, e a produção de compostos potencialmente nocivos à saúde, como por exemplo, os radicais livres. Desta forma, a peroxidação lipídica representa importante causa de depreciação e rejeição dos óleos vegetais (CHAIYASIT et al., 2007).

A seguir será descrita uma abordagem sobre as principais características dos óleos vegetais estudados.

2.1.1 Óleo de soja

A soja (*Glycine max L. Merr.*) é uma leguminosa pertencente à família Fabaceae, à sub-família das Papilionoidea e do grupo das faseolaceas, originária do atual território do Vietnam, no leste da Ásia, conhecida pelo alto teor de proteína e óleo. O aumento da produção de soja pode ser atribuído à necessidade de alimentos e combustíveis devido ao crescimento da população mundial (ORF, 2010). A soja continuará a ser a principal oleaginosa produzida no Brasil, com cerca de 41% da previsão de 2015/16, onde se prevê um recorde de 39,5 milhões de toneladas destinada ao processamento (USDA, 2015b).

O óleo de soja é obtido a partir de grãos que têm 18–20% de óleo. Esse óleo tem elevado valor nutricional, pois é uma fonte rica em ácidos graxos insaturados apresentando alto teor de ácido linoleico (49,8–59,0%) e quantidades relativamente elevadas dos ácidos linolênico (5–11%) e oleico (20–27%). Popularmente é utilizado em alimentos, devido a abundância, preço e funcionalidade, além da qualidade nutricional (O'BRIEN, 2010; BACHARI-SALEH et al., 2013).

O óleo se caracteriza também por ter vários componentes menores que podem ser recuperados durante o processo de refinação. Estes incluem os fosfolipídios recuperados como lecitina, esteróis mistos, que servem como matéria-prima para a fabricação de produtos farmacêuticos, além dos tocoferóis (vitamina E) (GUNSTONE, 2005).

A composição e o teor dos ácidos graxos do óleo de soja podem ser afetados pelas diferenças de variedade e pelos vários fatores geográficos e do meio ambiente, principalmente das condições climáticas (HAMMOND et al., 2005). O teor elevado de ácidos graxos insaturados e o teor relativamente elevado de ácido linolênico torna o óleo de soja muito suscetível às reações de oxidação. Por este motivo, o óleo geralmente é submetido ao processo de hidrogenação antes de ser usado como óleo para fritura. É ainda extensivamente hidrogenado quando o objetivo é a produção de margarinas e gorduras de cozinha (GUNSTONE, 2005).

A estabilidade do óleo de soja está relacionada com a presença dos tocoferóis, antioxidantes naturais. Este óleo possui ainda outras vantagens quando comparado com outros óleos vegetais, devido ao alto nível de insaturação presente, o que o mantém líquido mesmo sob amplas oscilações de temperatura (JORGE, 2009).

O óleo de soja representa cerca de 60% do consumo total de óleo e é o mais consumido dos óleos vegetais no mundo (NIKOLIC et al., 2014). Cerca de 55% do óleo de soja produzido é utilizado para cozinhar ou para saladas, 24% para óleos de fritura, 4% como ingrediente em margarinas, 7% para as outras utilizações alimentares e industriais e 11% como um substrato para produção de biodiesel (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

2.1.2 Óleo de canola

A canola pertencente à família *Brassicaceae* que inclui três diferentes espécies *Brassica napus, Brassica rapa e Brassica Juncea,* sendo a *Brassica napus* conhecida como colza, que possui na semente alto teor de ácido erúcico, e no óleo este componente é superior a 40% (LIN et al., 2013).

Devido este composto ser tóxico para a saúde humana, as sementes de canola foram obtidas por melhoramento genético da espécie *Brassica napus* e são

pequenas, redondas e podem ser de coloração amarela, marrom ou preta, com conteúdo de óleo variando entre 40 a 60%. Os grãos de canola produzidos no Brasil possuem de 24 a 27% de proteína e, em média, 38% de óleo e cultiva-se apenas canola, da espécie *Brassica napus* L. var. *oleifera* (TOMM, 2007).

Canola é um termo genérico internacional, cuja descrição oficial é que deve conter menos de 2% de ácido erúcico e cada grama de componente sólido da semente seca deve apresentar o máximo de 30 μmol de glucosinolatos para consumo humano e animal (MAG, 1983).

O óleo de canola é o terceiro mais importante óleo vegetal do mundo em termos de quantidade anualmente produzida e tem sido uma fonte significativa de tocoferóis, fitosteróis e polifenóis (GHAZANI; GARCÍA-LATTAS; MARANGONI, 2013).

O óleo de canola apresenta, dentre os óleos vegetais, o menor conteúdo de ácidos graxos saturados, 2,5 a 6,5% de ácido palmítico e 0,8 a 3,0% de ácido esteárico. Tem alto teor de ácidos graxos monoinsaturados, 53,0 a 70% de ácido oleico e também alto teor de poli-insaturados, 15 a 30% de ácido linoleico e 5 a 13% de ácido linolênico (KIM et al., 2010).

A estabilidade do óleo de canola é limitada principalmente pela presença de ácido linolênico, clorofila, seus produtos de decomposição e outros componentes tais como pequenas quantidades de ácidos graxos com mais de três insaturações. Estes ácidos graxos altamente insaturados podem ser formados durante a refinação e branqueamento. A presença de 7 a 11% de ácido linolênico na composição do óleo de canola coloca este óleo na mesma categoria que o óleo de soja em relação a sabor e estabilidade oxidativa (PRZYBYLSKI et al., 2005).

O óleo de canola tem característica de altos teores de clorofila quando comparado a outros óleos vegetais e a etapa de clarificação é notadamente importante para a remoção deste pigmento e seus derivados. Estes compostos aceleram a oxidação do óleo em presença de luz e imprimem uma cor verde indesejável no óleo. É necessário, portanto, o uso de terra ácido-ativadas com propriedades específicas para adsorção destes compostos (PRZYBYLSKI et al., 2005).

O óleo de canola é usado em saladas, frituras e em formulações de margarinas. As vantagens nutricionais desse óleo se relacionam ao baixo índice de

ácidos graxos saturados e ao elevado teor de ácidos graxos insaturados. O óleo de canola provoca redução das concentrações de triglicérides, colesterol total e das lipoproteinas de baixa densidade (LDL_C). Assim, o óleo de canola vem conquistando espaço no mercado ano após ano, mesmo vendido a preços mais altos do que o óleo de soja (ZAMBRANO, 2012).

2.1.3 Óleo de milho

O óleo de milho comercial é obtido do gérmen do grão de milho (*Zea mays* L.) pela combinação da prensagem contínua e da extração por solvente, obtendo óleo bruto, de cor âmbar avermelhado escuro. Apesar de o gérmen representar apenas 9% do grão, ele contém cerca de 83% do total de lipídios. Este cereal não é cultivado por seu conteúdo em óleo, o qual representa somente 3,1–5,7% do peso do grão, mas pelo seu elevado teor de amido (61–78%) e proteína (6–12%). A principal produção de óleo de milho ocorre nos Estados Unidos, China, Brasil, México, Indonésia, Índia, França, Argentina, África do Sul, e Ucrania (KADIOGLU; PHAN; SABATINI, 2011; ALAM; ALANDIS, 2014).

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de milho são: ácido linoleico (34–62%), ácido oleico (24–42%), ácido palmítico (9–14%), ácido esteárico (0,5–4%) e ácido linolênico (< 2%) (KIM et al., 2010). Os constituintes menores mais significativos compreendem os fosfolipídios, os glicolipídios e a fração insaponificável, constituída principalmente de tocoferóis, fitosteróis e carotenoides.

O teor de matéria insaponificável no óleo de milho, 1,3–2,3% é mais alto que em outros óleos vegetais. Cerca de 60% da matéria insaponificável é composta de esteróis, a maioria dos quais se encontra esterificada aos ácidos graxos. Entre os esteróis predominantes podem ser citados o β-sitosterol, campesterol e estigmasterol (MALACRIDA; JORGE, 2007).

Apesar de altamente poli-insaturado, o óleo de milho é bastante estável, pois contém altos níveis de antioxidantes naturais como tocoferóis, tocotrienóis, ácido ferúlico e ubiquinonas (coenzima Q), e também está associado ao alto teor de ácido linoleico e baixa porcentagem de ácido linolênico, o que leva vantagem em relação ao óleo de soja. A alta estabilidade do óleo de milho pode, ainda, estar parcialmente relacionada à distribuição não casual dos ácidos graxos nas moléculas dos

triacilgliceróis. A maior parte dos ácidos graxos insaturados encontra-se esterificada na posição 2 dos triacilgliceróis que é menos reativa. Os ácidos graxos poli-insaturados estão, portanto, mais protegidos das reações oxidativa (GUNSTONE, 2005; MOREAU, 2005).

A estabilidade oxidativa do óleo de milho durante o uso e a ausência de formação de precipitado sob refrigeração tem contribuído para o aumento da sua demanda no mercado. Além disso, os benefícios nutricionais, primariamente relacionados aos seus ácidos graxos insaturados e conteúdo de vitamina E, têm despertado o interesse por este tipo de óleo (JORGE, 2009).

O óleo de milho é utilizado, principalmente, como óleo de cozinha e na elaboração de margarinas, maioneses e molhos para saladas. Tem sido utilizado, também, na fritura industrial. Os benefícios nutricionais dos óleos poli-insaturados têm aumentado o uso do óleo de milho em alimentos industrializados (MOREAU, 2005).

2.1.4 Óleo de girassol

O óleo de girassol é obtido por prensagem ou extração por solventes orgânicos a partir da *Helianthus annuus* cultivada principalmente na Rússia, Argentina, Europa Ocidental e Oriental, China e Estados Unidos. Tem se observado uma produção crescente no Brasil, já que representa uma alternativa econômica na rotação de cultivares, destacando-se comercialmente pela sua qualidade (TELLES; BLOCK, 2010).

O óleo de girassol é constituído por uma pequena quantidade de ácidos graxos saturados (aproximadamente 10%) principalmente palmítico e esteárico e é rico em ácido linoleico, cerca de 70%. Outra característica importante é que este óleo é uma excelente fonte de vitamina E (α-tocoferol). Apresenta teores reduzidos de ácido linolênico (≤ 0,2%), alto teor de ácido linoleico (60–75%) e contém cerca de 22% de ácido oleico. Pela sua riqueza em ácidos graxos insaturados é considerado muito susceptível à oxidação (COLL et al., 1999; MASUCHI et al., 2008).

As variações que ocorrem na concentração e composição em ácidos graxos estão relacionadas com a variedade, mudanças climáticas durante seu cultivo, grau de maturação e pela temperatura média, isto é, quanto mais baixa a temperatura

durante a época de maturação do grão no campo, maior será o teor de ácidos graxos poli-insaturados no óleo (PEREZ; CARELLI; CRAPISTE, 2004).

O óleo de girassol é caracterizado pelo alto conteúdo de tocoferóis, aproximadamente 935 mg/kg, teor maior do que outros óleos, como por exemplo o de soja e amendoim, no entanto, este valor pode variar conforme a variedade do grão, as condições climáticas e do solo. Esse óleo contém elevada quantidade de antioxidantes naturais e altos níveis de ácidos graxos poli-insaturados (ANWAR et al., 2007). Destinado à alimentação humana, sendo usado como óleo de cozinha e saladas, margarinas, gorduras vegetais sólidas e bases para temperos e, também, empregadas em fármacos e cosméticos.

2.2 Processamento de óleos vegetais

Apenas alguns óleos podem ser consumidos sem passar por etapas de refinação. Tanto na extração como na refinação ocorrem mudanças físicas e químicas no material bruto e a técnica de processamento depende de fatores tais como a qualidade e quantidade da matéria-prima a ser processada diariamente (O'BRIEN, 2010).

2.2.1 Extração de óleos vegetais

Os óleos vegetais podem ser extraídos a partir das sementes oleaginosas ou polpas de fruto por extração mecânica ou extração com solvente, ou ainda, pela combinação de ambos. Na extração mecânica, o material oleaginoso é submetido a um processo que utiliza a alta temperatura e alta pressão, forçando o óleo para fora das células. Este óleo é geralmente de maior qualidade do que aqueles extraídos com solventes, uma vez que este tipo de extração não remove certos compostos tais como fosfolípidos, que são considerados não desejáveis em outras fases do processamento. Na verdade, alguns óleos vegetais extraídos por prensagem, como o azeite de oliva, não necessitam de processamento adicional, e podem ser diretamente utilizados para o consumo (ANDERSON, 2005).

Na extração com solvente, o óleo do material oleaginoso é lixiviado com um solvente, normalmente hexano. As temperaturas elevadas reduzem a viscosidade do

óleo e aumentam a difusão, no entanto, no caso da utilização de hexano como solvente, a temperatura deve ser de aproximadamente de 50-55°C por causa da sua elevada volatilidade. O óleo e o solvente são destilados até que o óleo esteja completamente livre de solvente e o solvente pode ser recuperado e usado na seguinte extração (O'BRIEN, 2010).

Além disso, o controle de temperatura é muito importante durante a extração, pois a atividade da enzima fosfolipase afeta a qualidade do óleo em condições de altas temperaturas, causando no óleo um aumento parcial de fosfolipídios não hidratados. No caso de óleos vegetais que são ricos em fosfolipídios (soja, milho e girassol, por exemplo), o próximo passo é a degomagem, que deve ser realizada antes da refinação a fim de evitar a cor escura do produto final (ANDERSON, 2005).

2.2.2 Refinação de óleos vegetais

No processamento de óleos, a refinação tem como propósito a remoção de impurezas que afetam a qualidade do produto final, tais como: substâncias coloidais, proteínas, fostatídios e produtos de sua decomposição; ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas e polímeros; pigmentos tais como clorofilas, xantofilas e carotenoides; substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, cetonas e esteres de baixo peso molecular; substâncias inorgânicas como os sais de cálcio, silicatos e fosfatos; umidade, ceras, produtos de oxidação, alcilgliceróis parciais e traços de elementos como ferro, cobre e enxofre (PRZYBYLSKI et al., 2005). Visa tornar os óleos brutos em óleos comestíveis, removendo esses componentes indesejáveis com o mínimo dano ao óleo e tocoferóis e com a menor perda possível de óleo (O'BRIEN, 2010).

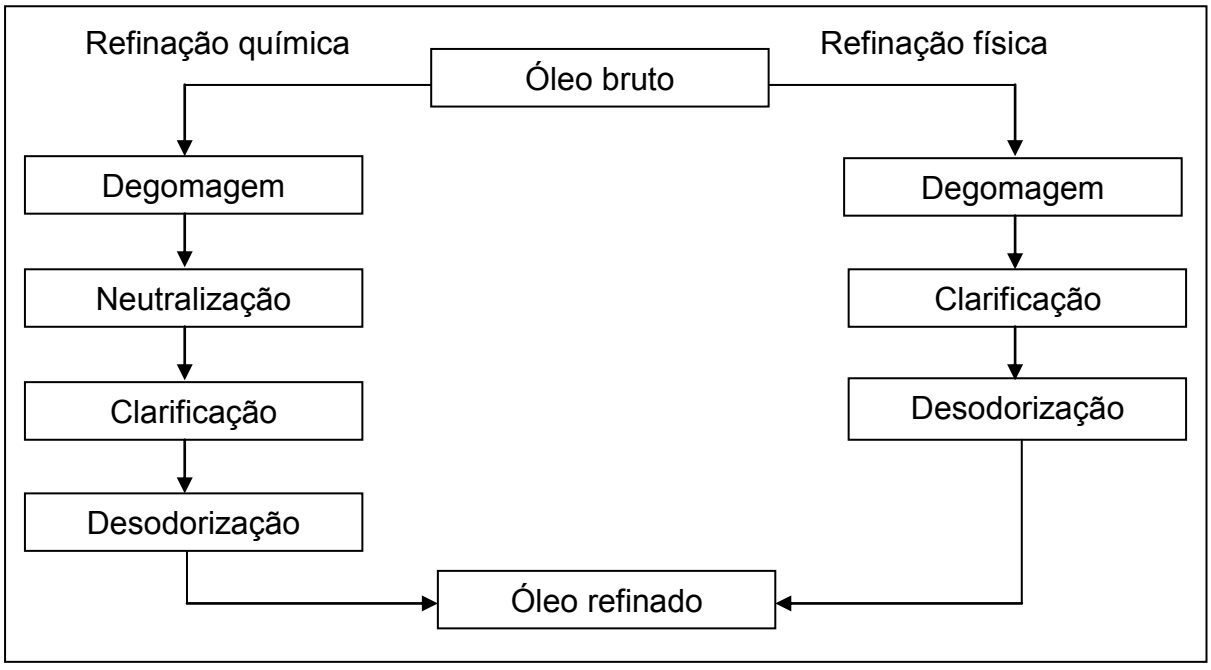
Entre os componentes presentes, os ácidos graxos livres, fosfolipídios e certos corantes são indesejáveis, pois tornam o óleo escuro, susceptível à formação de espuma e fumaça no aquecimento e sujeito à precipitação de material sólido quando aquecido durante as etapas do processamento. Por outro lado, compostos como tocoferóis, fitosteróis, carotenoides e compostos fenólicos são geralmente desejáveis, em função de sua atividade vitamínica e antioxidante (O'BRIEN, 2010).

Geralmente, os óleos refinados apresentam conteúdo e composição em esteróis diferentes dos respectivos óleos brutos. Tal fato se deve às diversas etapas

do processo de refinação, que removem e esterificam os esteróis livres dos óleos brutos. Desta forma, a refinação reduz a quantidade de esteróis totais e livres no óleo, porém aumenta a concentração de esteróis esterificados (PHILLIPS et al., 2002).

Durante a refinação, o óleo bruto pode ser submetido a refinação química ou física (Figura 2). A refinação química consiste em remover os ácidos graxos livres por adição de álcali e separação do sabão por centrifugação, enquanto que na refinação física, este e outros componentes são removidos por volatilização. Óleos de canola, milho e girassol podem ser refinados por ambos os tipos, a escolha depende de condições econômicas e ambientais devido às quantidades de sabões e águas residuais geradas durante a refinação química. A refinação física tem mais vantagens que a refinação alcalina tradicional (química): maior rendimento do óleo neutro, melhor qualidade dos ácidos graxos obtidos quanto à pureza e cor e devido à baixa poluição ambiental e é um método alternativo para a refinação tradicional e recomendado para óleos com alto teor de acidez (ANDERSON, 2005).

Figura 2. Principais linhas de processo para refinação química e física.



Fonte: Vehré et al., (2006).

No processo convencional, os óleos são ainda submetidos às etapas: lavagem, secagem e, por fim, desodorização. Os óleos de milho e girassol após a neutralização podem seguir para a winterização e ainda depois da clarificação

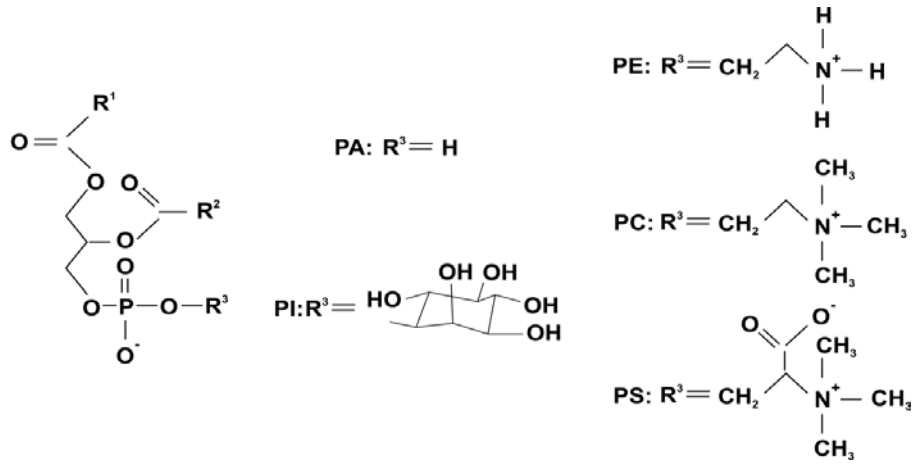
sofrerem polimento. Estas etapas do processo convencional têm a desvantagem de promover certas perdas de nutrientes por envolverem altas temperaturas, adição de substâncias químicas tais como hidróxido de sódio e ácido fosfórico ou cítrico. Segue a descrição das etapas do processo para a refinação química.

- Degomagem

Óleos ricos em fósforo como soja, milho e girassol podem ser degomados antes de seguir para as demais etapas do processo. A degomagem é considerada a primeira etapa do processo de refinação, que tem como finalidade a remoção dos fosfolipídios presentes no óleo bruto uma vez que muitos destes se tornam insolúveis em óleo. Porém, quando hidratados com água aquecida formam gomas. Em seguida, as gomas hidratadas são separadas por centrifugação e o óleo degomado é seco a vácuo (SHAHIDI, 2005).

A quantidade de fosfolipídios nos óleos vegetais varia de acordo com a espécie de oleaginosa e, às vezes, varia entre sementes da mesma espécie. Nos óleos de soja pode atingir até 3,2%, canola 0,1%, milho 0,04 a 0,5% e girassol 1,5% (XU; DIOSADY, 2004). Os fosfolipídios são formados pela cadeia de um ou dois ácidos graxos e éster fosfato (Figura 3).

Figura 3. Estrutura comum dos fosfolipídios.



PA, ácido fosfatídico; PI, fosfatidil-inositol; PE, fosfatidiletanolamina; PC, fosfatidilcolina; PS, fosfatidilserina.

Fonte: Christensen; Pearce (2004).

Os fosfolipídios podem ser classificados em hidratáveis e não hidratáveis, de acordo com sua afinidade com a água. Quando os fosfolipídios são complexados com íons metálicos Ca^{+2} e Mg^{+2} sua hidratabilidade é reduzida. O teor dos fosfolipídios não hidratáveis também é influenciado pela qualidade da semente oleaginosa, que é afetada pelas condições de armazenamento. A fosfatidilcolina é a que possui maior capacidade de hidratação, enquanto a menor capacidade é apresentada pelo ácido fosfatídico. Este fosfatídio é largamente produzido como produto da degradação fosfolipídica com a fosfolipase D, enzima endógena das oleaginosas. Esta enzima é ativada devido a altas temperaturas e umidade nos locais de armazenamento, e quando ativada, consequentemente, vai aumentar o conteúdo de fosfolipídios não hidratáveis e, com isso, dificultará o processo de degomagem (CHRISTENSEN; PEARCE, 2004).

A presença significativa de fosfolipídios não hidratáveis geralmente indica um óleo de baixa qualidade. Para óleos a partir de grãos frescos e de boa qualidade, cerca de 90% dos fosfatídios são hidratáveis e, quando partem de sementes danificadas, esses compostos podem ser reduzidos para 50% ao longo do tempo (SHAHIDI, 2005).

Os fosfolipídios devem ser removidos, uma vez que eles podem formar emulsão durante a refinação química, causando uma grande perda de óleo neutro. Alguns fosfolipídios têm ação pró-oxidante, o que contribui para a ocorrência de perda de aroma e formação de cor indesejada durante a desacidificação física, por estarem ligados à parte dos metais existentes nos óleos brutos. Por esta razão, ambos os constituintes, gomas e metais, são responsáveis pela baixa estabilidade dos óleos refinados fisicamente (XU; DIOSADY, 2004).

Condições de processo

O óleo bruto inicialmente é aquecido até a temperatura ótima de processo. Uma baixa temperatura irá produzir uma melhor degomagem, mas, ocorrerão maiores perdas de óleo nas gomas. Em alta temperatura as perdas serão reduzidas, porém, mais gomas permanecerão em solução e não serão separadas no processo.

A temperatura ótima de processo para degomagem com água demonstrou ser na faixa de 70 a 80^{o}C, agitação durante 20 a 30 minutos e centrifugação a 5.000–

6.000 rpm. Para degomagem ácida, a temperatura é de 80 a 90ºC com vapor saturado e adicionado 0,1 a 0,3% em volume de ácido fosfórico concentrado. O tempo de reação é de cerca de 5 minutos e, em seguida, adição de 2 a 5% de água quente ao óleo (DORSA, 2004).

Se o óleo degomado for destinado à comercialização ou estocagem, é recomendada a sua secagem. Após a separação, o conteúdo de água pode ainda chegar a 0,3–0,4% o que pode resultar numa subsequente hidratação por parte das gomas durante um longo período de estocagem.

- Neutralização

A neutralização é adequada para óleos pré-degomados ou aqueles que possuem um baixo teor de fosfolipídios. Nesta etapa são eliminados os ácidos graxos livres, fosfolipídios e metais (cálcio, ferro e magnésio), porém, também são eliminados tocoferóis e pigmentos. Uma parte do óleo neutro fica retida na borra, representado perdas no processo.

O óleo degomado é aquecido e adicionado de ácido fosfórico e solução de hidróxido de sódio. O ácido fosfórico precipita as gomas não hidratáveis que não foram removidas no processo de degomagem e o hidróxido de sódio reage com os ácidos graxos livres presentes no óleo, e o produto dessas reações químicas é uma pasta de refino (sabões) que é removida por centrifugação. Estes sabões são tidos como subproduto sendo necessárias grandes quantidades de água quente para promover a lavagem do óleo para retirada destes sabões, sendo por fim descartados como resíduo. Se a degomagem não for realizada, esta etapa irá remover maior parte dos fosfatídios e metais (SHAHIDI, 2005). Após a etapa de lavagem, o óleo neutro é submetido à etapa de secagem.

Os ácidos graxos livres devem ser removidos, pois são responsáveis pela formação de fumaça e espuma quando o óleo é aquecido a altas temperaturas e também, aceleram a velocidade de autoxidação e a decomposição dos hidroperóxidos, devida o efeito catalítico dos grupos carboxila na formação de radicais livres por decomposição homolítica dos hidroperóxidos (FENEMMA, 2000).

Condições de processo

Na neutralização convencional, o óleo é inicialmente aquecido até a temperatura de processo que varia de 85 a 105ºC, cujo tempo de contato com o hidróxido de sódio é de 15–30 minutos. A solução química é diluída e calculada de acordo com o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto. O óleo neutro tem ainda umidade residual (0,5%) após a separação final, que é reduzida no secador a vácuo.

Na neutralização de óleo não degomado, o óleo bruto é colocado diretamente em contato com a soda cáustica para neutralização dos ácidos graxos livres e remoção das gomas, após certo tempo de reação de 6 a 15 minutos, dependendo das características do óleo. Segue-se um aquecimento até a temperatura de separação de ~80ºC, o sabão gerado é, então, separado na centrífuga. O óleo neutro é, então, aquecido até a temperatura de lavagem (90ºC) e misturado com a quantidade requerida de água quente (5 a 10%), em seguida o óleo é seco.

- Clarificação

A função da clarificação é preparar o óleo para a etapa subsequente e no caso da refinação física preparar o óleo para desacidificação física. São removidas impurezas tais como pigmentos (carotenoides e clorofila), gomas, metais que estão naturalmente presentes ou que sejam produzidos por modificações da decomposição da matéria-prima durante estocagem, transporte e processamento.

Tais fatores afetariam negativamente na estabilidade do produto acabado e transformariam peróxidos (produto de oxidação primária) em compostos carbonila de baixo peso molecular que são removidos na etapa de desodorização (O'BRIEN, 2010). Com isso, as indústrias podem utilizar três tipos de adsorventes tais como: argila, carvão ativado e sílica.

Porém, através de informações obtidas em algumas das indústrias processadoras que forneceram os óleos para esta pesquisa, esta etapa consiste na adição ao óleo de argilas especialmente ativadas (argilas ácidas), seguida da filtração desse óleo para remoção das mesmas.

A redução da cor em óleos vegetais ocorre em cada etapa do processo, ou

seja, na degomagem, na neutralização e na desodorização, no entanto, a redução mais significativa da clorofila é feita nesta etapa e o uso de argilas ácidas é mais eficaz na absorção de clorofila e decomposição de peróxidos. Para isso, a quantidade de adsorvente utilizado deve ser de acordo com a qualidade do óleo a ser clarificado (ANDERSON, 2005).

Esta etapa é um processo de adsorção que envolve transferência de massa do adsorbato (soluto) a partir da solução na superfície do adsorvente e quando o equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e a solução é atingido, cessa a transferência de massa. Este equilíbrio é conduzido pela temperatura e pelas propriedades do adsorvente e adsorvido. A clarificação ocorre sob vácuo para reduzir a quantidade de agentes oxidantes, cor e umidade, e em alta temperatura para diminuir a viscosidade do óleo. Porém, um agravante é que terras clarificantes comerciais produzem 0,1 a 0,2% de ácidos graxos conjugados (dienos e trienos) que podem predispor o óleo à oxidação (NEUMAN; TURGUT DUNFORD, 2004).

Condições de processo

Neste processo, o óleo é enviado ao misturador óleo-terra, onde um sistema de dosagem adiciona continuamente 0,2 a 2,0% de terra de branqueamento. Em alguns casos adiciona-se terra diatomácea no filtro, para que seja intensivamente misturada com o óleo. A mistura é aquecida (90–110ºC), seguida de desaeração e secagem do óleo e, então, é transferida ao filtro, normalmente do tipo placa.

- Winterização

Os óleos tais como girassol, milho e arroz contêm ceras (alcoóis graxos de cadeia longa) e outras substâncias de alto ponto de fusão, que se cristalizam em baixas temperaturas, causando a turbidez. A winterização é o processo utilizado para eliminar ou reduzir esta turbidez, pela remoção destes componentes. As ceras podem variar de traços até 2,5%. Os ácidos graxos saturados, principalmente o palmítico e esteárico também podem ocasionar turbidez. Outros componentes podem influenciar na turbidez dos óleos, como os mono e di-glicerídios, resíduos de açúcares e amido gelatinizado.

As ceras embora não afetem de forma negativa a funcionalidade dos produtos, afetam a aparência, pois criam uma névoa no óleo quando refrigerado ou estocado durante um longo período. Estas ceras são normalmente retiradas durante este processo caso o óleo refinado seja envasado como um óleo de mesa, justamente por serem embalados em embalagens PET e decantarem ao longo do tempo e a não compreensão por parte do consumidor, pode atribuir como um óleo de baixa qualidade (SHAHIDI, 2005).

Condições de processo

As ceras podem ser removidas em diferentes etapas do processo, com o óleo apenas degomado, ou degomado-neutralizado-branqueado, ou até mesmo com o óleo desodorizado. Independentemente do processo utilizado, o óleo deve conter uma acidez menor que 0,1%, e um conteúdo de fosfolipídios de no máximo 10 mg/kg de fósforo. O teor de fosfolipídios é particularmente importante, porque as gomas causam um efeito adverso sobre a cristalização das ceras.

No processo de winterização, o óleo é resfriado até 5ºC em trocador de calor de placas e a esse óleo resfriado é adicionado hidróxido de sódio diluído suficiente para formar um residual de sabões de 2.500 mg/kg no caso de girassol e milho e 2 a 3% de água para auxiliar no processo de aglutinação dos cristais, em tanques de cristalização, que são equipados com agitadores de baixa rotação, permanecendo até 12 horas para garantir a formação completa dos cristais de cera. Essa baixa temperatura produz a nucleação das ceras e o crescimento uniforme desses cristais (DORSA, 2004).

Para reduzir a viscosidade do óleo, este é aquecido até 15ºC com água e, então, enviado até as centrífugas, nas quais as ceras serão separadas juntamente com a água ainda a frio. Um novo aquecimento é realizado à temperatura de 80–90ºC para finalizar o processo. Segue depois para a fase de lavagem, desta forma os cristais não separados no estágio de winterização são lavados com água fria juntamente com os sabões residuais e óleo é enviado a um secador a vácuo.

Além do processo citado, pode ser utilizado para formação dos cristais de cera com tempo de 24 horas sem o emprego de agentes químicos, e também como processo de separação, a filtração.

- Desodorização

Um processo de transferência de massa de purificação que tem como finalidade eliminar os ácidos graxos livres, em função da pressão; os peróxidos, que são instáveis, produtos de oxidação do óleo, e que se transformam em substâncias estáveis que provocam alteração no gosto e odor do óleo; cetonas e aldeídos; terpenos; ácidos graxos de baixo peso molecular (butírico, capróico), que transmitem fortes odores; além dos pigmentos naturais, cuja eliminação durante a desodorização indica uma relativa eficiência nesta etapa do processo (SCHWARZ, 2000).

Junto a este grupo de substâncias, também são arrastados hidrocarbonetos, esteróis e tocoferóis, cuja presença no óleo não é prejudicial, pelo contrário, já que estes últimos são antioxidantes naturais; um pouco de óleo neutro também é eliminado por arraste, e remove também traços de pesticidas organoclorados utilizados durante o plantio da semente e solubilizados no óleo na etapa de extração (DUNFORD, 2004).

A desodorização nada mais é do que uma destilação efetuada com auxílio de vapor direto, utilizado como veículo de arraste dos voláteis e agitação no tanque destilador. A utilização de vácuo permite uma redução na pressão de volatilização dos componentes a serem removidos, de forma que o processo seja realizado a uma temperatura que não cause dano ao óleo.

Durante este processo muitas reações estão ocorrendo, inclusive indesejáveis, tais como hidrólise de triacilgliceróis. Esta é essencialmente uma reação inversa da síntese da mólecula de lipídios e requer altas temperaturas; e isomerização de ácidos graxos insaturados. Com isso, o principal fator que controla a velocidade de reação de isomerização é a temperatura, juntamente com o tempo de residência, parâmetros que devem ser bastante controlados para obter um óleo de ótima qualidade (WANG, 2002; LIST; WANG; SHUKLA, 2005).

No entanto, o gosto, o odor, a cor e a estabilidade (o que significa uma duração maior no óleo antes de iniciar-se a rancificação) são fatores influenciados pela desodorização. A alteração destes fatores não depende tão somente das substâncias que estão naturalmente presentes no óleo, como também daquelas que se formam durante o armazenamento e do próprio processamento.

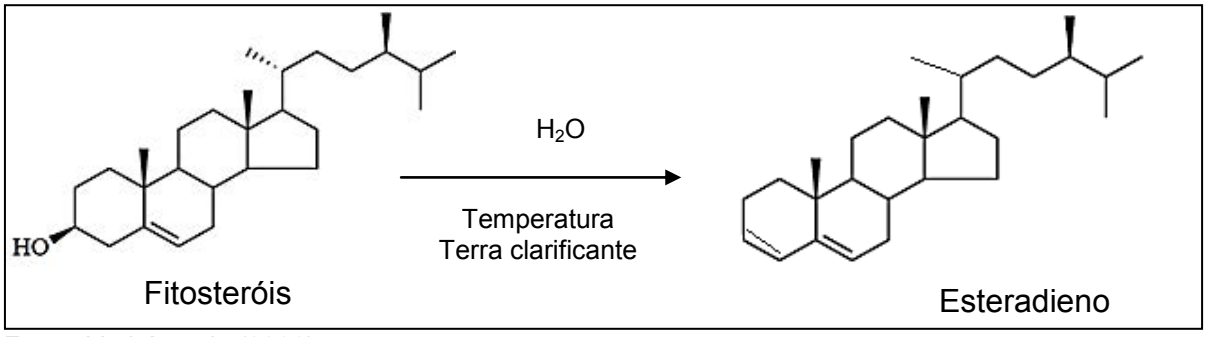
Os carotenoides como já dito são parcialmente adsorvidos durante a clarificação, mas podem ser destruídos, na etapa de desodorização, por ação do calor que se decompõem em compostos com cadeias curtas e consequentemente voláteis. Neste processo observa-se uma grande redução na cor amarela do óleo (JORGE, 2009).

Durante a refinação ocorrem perdas gradativas de tocoferol a cada etapa. Reduções significativas ocorrem durante neutralização e clarificação, no entanto, na desodorização há uma perda deste componente podendo chegar a um total de 25–35%. Este declínio do teor de tocoferol implica em redução da estabilidade do óleo frente à oxidação (VERHÉ et al., 2006).

Os fitoesteróis são progressivamente perdidos na refinação, sendo a neutralização a etapa de maior remoção destes compostos, pois ocorre alteração da razão dos esteróis livres e esteróis pela adição do hidróxido de sódio e os esteróis livres são facilmente removidos “na borra de refino” (VERHÉ et al., 2006).

A redução gradual do teor total de esteróis foi observada com o aumento da temperatura de desodorização devido à destilação e formação de esteradienos. Tais compostos são hidrocarbonetos esteroides formados pela reação de desidratação do esterol na etapa de clarificação na superfície dos adsorventes ativados com ácidos ou durante a desodorização devido às elevadas temperaturas do processo, conforme Figura 4. O aumento da temperatura de 220°C para 260°C resultou em uma redução de esteróis totais de 90,4% para 67,7% na refinação física e de 93% para 62,7% na refinação química (VERLEYEN et al., 2002).

Figura 4. Produto de reação do esterol durante refinação.



Fonte: Verhé et al., (2006).

Condições de processo

A desodorização é efetuada, dependendo do tipo de óleo, a uma temperatura entre 180 a 280°C, temperatura superior pode formar isômeros *trans* e pressão (vácuo) de 1 a 6 mmHg. O tempo de desodorização é importante não só para máxima eliminação das substâncias voláteis, como para a redução da cor. O tempo de residência é de 45 a 60 minutos (DE GREYT; KELLENS, 2005; JORGE, 2009).

- Polimento

Aplicado a óleos, como milho e girassol, devido à presença de ceras e ácidos graxos de cadeia longa que apresentam elevado ponto de fusão e tem como objetivo eliminar as ceras que não foram retiradas no processo de winterização.

Condições de processo

Todo o processo de polimento também é realizado a frio para se obter uma cristalização das ceras antes de filtrá-las. O óleo a ser polido passa por um trocador de calor com água gelada para diminuir a temperatura e é destinado a tanques de cristalização, com um tempo de residência dentro dos cristalizadores por cerca de 15 horas, passando de um tanque para outro, ficando ainda sob agitação branda.

A temperatura de operação no processo de cristalização não deve ser superior a 5°C, sob pena de ter uma formação ineficiente de cristais para uma posterior separação. Após a etapa de cristalização, o óleo é misturado a um auxiliar filtrante à base de perlita para melhor produtividade do filtro. A perlita que auxilia a retenção dos cristais é dosada no óleo frio e, durante a filtração, em filtros de vazão constante (DORSA, 2004).

2.3 Avaliação dos parâmetros físico-quimicos

Óleos vegetais podem ser facilmente oxidados durante o processamento, bombeamento, preservação e armazenamento. A oxidação lipídica é um processo complexo que implica em grande variedade de reações químicas e físicas. A oxidação dos lipídios insaturados muitas vezes resulta na redução da aceitabilidade

sensorial devido ao desenvolvimento de odores e sabores rançosos, associados à moléculas voláteis de baixo peso molecular e pode também diminuir a qualidade nutricional pela formação de compostos secundários (FRANKEL, 1980; GOTOH et al., 2011).

Durante a oxidação lipídica, modificações primárias podem ser detectadas pela perda dos ácidos graxos insaturados, ganho de massa por incorporação de oxigênio ou formação de hidroperóxidos e dienos conjugados. As modificações secundárias podem ser monitoradas pela detecção da presença de compostos carbonila, malonaldeído e outros aldeídos e hidrocarbonetos (YANG et al., 2013).

A decomposição pela oxidação tem grande importância tanto do ponto de vista da aceitabilidade como da qualidade nutritiva dos produtos alimentícios. Por isso, muitos métodos foram propostos a fim de avaliar a extensão da oxidação. Entretanto, nenhum método avalia todas as reações de oxidação de uma só vez, tampouco existe um método que possa ser utilizado igualmente em todas as etapas do processo de oxidação, ou, que possa ser aplicado para gorduras, ou no alimento, ou ainda em todas as etapas do processamento (NAWAR, 2000).

A partir da perspectiva de qualidade e segurança alimentar faz-se necessário a avaliação dos parametros de identidade e qualidade dos óleos vegetais utilizando diferentes técnicas.

- Acidos graxos livres

Os ácidos graxos livres revelam o estado de conservação do óleo, visto que a decomposição dos glicerídios é acelerada pelo aquecimento e pela luz. A rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. A acidez livre de um lipídio não é uma constante ou característica, mas é uma variável relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima, grau de pureza dos lipídios, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, por meio do método titulométrico, com solução de álcali-padrão (AOCS, 2009). É expresso em mg KOH/g, enquanto os ácidos graxos livres podem ser % em ácido oleico, palmítico ou esteárico.

A legislação brasileira estabelece limites máximos de índice de acidez para óleos vegetais brutos e refinados de 4,0 e 0,6 mg KOH/g, respectivamente (BRASIL, 2005).

- Índice de peróxidos

A determinação do valor de peróxidos é uma importante medida utilizada no controle de qualidade de óleos comestíveis, no entanto, seu uso se limita aos estágios iniciais da oxidação, pois é um indicador do estado primário da oxidação dos óleos (AKINOSO; ABOABA; OLAYANJU, 2010; PIZARRO et al., 2013).

A oxidação lipídica envolve a formação contínua de hidroperóxidos como produtos primários da oxidação que podem resultar em uma variedade de produtos não voláteis e voláteis secundários. A taxa de formação de hidroperóxidos supera a sua taxa de decomposição durante o estágio inicial da oxidação, e isto se reverte em estágios posteriores (SHAHIDI; ZHONG, 2005). Quanto maior o índice de peróxidos inicial do óleo, maior é a fragilidade da amostra às reações de oxidação (WHITE, 2000).

Esse método apresenta limitação pela instabilidade dos produtos medidos, além da sensibilidade à variação de temperatura. 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. O método utilizado para determinação do indice 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 (RUÍZ; LENDL, 2001; CIRLINI et al., 2012). Valores máximos estabelecidos pela legislação brasileira para este parâmetro de qualidade é de 15 e 10 meq/kg para óleos brutos e refinados, respectivamente (BRASIL, 2005).

- Índice de *p*-anisidina

Outra medida do grau de oxidação em óleos vegetais é o índice de *p*-anisidina. Mede os produtos de oxidação secundária após a formação de hidroperóxidos. Os produtos da oxidação secundária são aldeídos, cetonas e lactonas, encontrados na maioria dos substratos oxidados. A medida de *p*-anisidina

estima principalmente o nível de aldeídos, principalmente 2-alquenal (LAGUERRE; LECOMTE; VILLENEUVE, 2007).

O índice de *p*-anisidina fundamenta-se na reação de produtos secundários da degradação de lipídios em meio acético, formando complexos de cor amarela com os aldeídos que possuem duas duplas ligações conjugadas, em particular com o trans,trans-2,4-decadienal, oriundo da degradação do ácido linoleico (JORGE, 2009).

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. É um método normalizado pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e estabelece como um bom óleo um Índice de Anisidina (IpA) inferior a 10 (JORGE, 2009).

No entanto, este método sofre interferência de umidade, uma vez que a reação entre *p*-anisidina e os aldeídos resulta na formação de água. Na presença de água em quaisquer dos reagentes ou amostras, a reação não se completa gerando valores mais baixos. Isso ocorre devido ao deslocamento do equilíbrio em favor dos reagentes, em presença de água (OSAWA, 2005).

- Valor total da oxidação (totox)

É a medida da oxidação total, incluindo produtos de degradação primária e secundária, é uma combinação dos índices de peróxidos e de *p*-anisidina. Durante a oxidação lipídica é frequentemente observado que o índice de peróxidos aumenta e em seguida diminui quando se decompõe em radical peroxila. O valor total da oxidação mede ambos os hidroperóxidos e seus produtos de degradação e fornece uma melhor estimativa da progressiva deterioração oxidativa em óleos vegetais (SHAHIDI; ZHONG, 2005). Uma matéria graxa bem conservada deve apresentar valor totox inferior a 10.

- Extinção específica

O método de absortividade molar é realizado por espectrometria na região do ultravioleta. A absorbância no ultravioleta de óleos e gorduras fornece informações

sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento. Quando os ácidos linoleico e linolênico são oxidados, formam hidroperóxidos, e as duplas ligações dos óleos se tornam conjugadas (ALVES et al., 2005). O mecanismo envolve a subtração do hidrogênio alicíclico seguido pela migração da dupla ligação (KULÅS; ACKMAN, 2001).

Estas absortividades são expressas como extinções específicas. São obtidas pela absorbância de uma solução a 1% do óleo no solvente especificado, numa cubeta com caminho óptico de 1 cm de espessura e é convencionalmente indicadas por K. Os dienos conjugados exibem uma absorção intensa a 232–233 nm (LUKESOVA´ et al., 2009). Os produtos de oxidação secundários (trienos conjugados), tais como aldeídos e cetonas são medidos na absorvância de 270 nm (JASWIR; CHE MAN; KITTS, 2000). O aumento da absorção na região do ultravioleta é proporcional à absorção de oxigênio e formação de hidroperóxidos durante os estágios iniciais de oxidação (KULÅS; ACKMAN, 2001).

- Matéria insaponificável

A composição da matéria insaponificável nos óleos vegetais é importante como um critério adicional à composição de compostos bioativos. A matéria insaponificável inclui as substâncias presentes em óleos que são solúveis em solventes não polares (O´BRIEN, 2010) e após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa, além de éter de petróleo ou éter etílico (BRASIL, 2006).

Este grupo inclui alcoóis alifáticos superiores, esteróis, pigmentos, tocoferóis hidrocarbonetos e outros materiais de alto peso molecular, além de compostos fenólicos que podem atuar como inibidores de oxidação (FARHOOSH; TAVASSOLI-KAFRANI, 2010).

Nos óleos vegetais, a quantidade de matéria insaponificável é variável e depende das substâncias naturais presentes. Kobori e Jorge (2005) ao caracterizar óleos de diferentes sementes de frutas, obtiveram de 0,62 a 2,10% de matéria insaponificável para óleos brutos de sementes de laranja e tomate, respectivamente, enquanto Coimbra e Jorge (2011) encontraram 1,80 e 6,05% para óleos de polpa de guariroba e jerivá, respectivamente. Estes autores mencionam que estes óleos

podem conter maiores quantidades de esteróis, tocoferóis, pigmentos e hidrocarbonetos.

A diminuição desses compostos acontece em óleos refinados devido à redução de esteróis que ocorre no processo alcalino e pela alta temperatura utilizada na etapa de desodorização (SHAHIDI, 2005).

Em um estudo realizado por Salgado et al. (2008) com óleo bruto e neutralizado da polpa de abacate, os resultados mostraram que o conteúdo da matéria insaponificável foi de 1,72% para o óleo bruto e 1,60% para o óleo neutralizado. Há uma diminuição deste composto, causada pelo processo de neutralização do óleo.

- Estabilidade oxidativa

Devido à necessidade de avaliar o comportamento de um óleo ou gordura quanto à oxidação, foram desenvolvidos os métodos de estabilidade oxidativa que aceleram o processo e dão uma ideia de resistência ou suscetibilidade à oxidação. Neste caso, a amostra é submetida a um teste de oxidação acelerado (NOGALA-KALUCKA et al., 2005).

A análise de estabilidade oxidativa consiste em um método condutivimétrico de produtos secundários da oxidação realizada a partir de equipamentos disponíveis comercialmente, como o Rancimat®. Esta análise consiste em monitorar os compostos voláteis produzidos a partir de uma amostra de óleo aquecida sob aeração constante. Os voláteis são retidos em água e sua taxa de formação é monitorada com base em alterações na condutividade elétrica (WANG, 2002). Geralmente, a curva de oxidação que é formada indica o período de indução, seguida por uma elevação da curva resposta como resultado do aumento da oxidação. O resultado para este tipo de teste é quantificado como o tempo em horas que é requerido até o fim do período de indução para a amostra testada (O'BRIEN, 2010).

É um dos mais importantes indicadores utilizados para avaliar a qualidade dos óleos comestíveis, pois permite acompanhar os sinais de deterioração durante o armazenamento, simulando a vida de prateleira do produto, além de verificar a resistência de antioxidantes. A diferença entre os diversos tipos de óleos vegetais é

decorrente principalmente da presença de ácidos graxos poli-insaturados e da quantidade de γ- e δ-tocoferóis, além da adição de antioxidantes sintéticos (TAN et al., 2002).

Pesquisas sobre estabilidade oxidativa em vários tipos de óleos vegetais e em diversas condições apontam um provável efeito antioxidante de compostos fenólicos e tocoferóis. Além do efeito antioxidante dessas substâncias, o perfil de ácidos graxos tem forte relação com a oxidação lipídica, pois quanto maior a quantidade de ácidos graxos insaturados, maior a possibilidade de degradação oxidativa (KRICHENE et al., 2010; SILVA et al., 2010).

A estabilidade não depende somente da composição em ácidos graxos, está relacionada também com as condições a que os óleos foram submetidos durante o processamento e armazenamento até o momento em que se realiza a determinação da estabilidade oxidativa. A partir dos resultados determinados por este método, obtém-se como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo necessário para que o óleo atinja nível de rancidez detectável ou surpreendente mudança na taxa de oxidação (SOUZA et al., 2007).

2.4 Compostos bioativos

Os compostos bioativos variam em estrutura química e consequentemente, na função biológica. São substâncias orgânicas e geralmente de baixa massa molecular. Normalmente são produzidos como metabólitos secundários pelas plantas e têm ação funcional. São capazes de proporcionar benefícios à saúde, prevenindo ou tratando doenças ou favorecendo o funcionamento do organismo. Como exemplo têm-se os isoprenóides, compostos fenólicos, ácidos graxos essenciais, dentre outros. Nos óleos vegetais, os principais compostos bioativos são os fitosteróis, tocoferóis, carotenoides, compostos fenólicos e, especialmente, os ácidos graxos essenciais (MASSON et al., 2008).

Esses compostos sugerem exercer várias ações do ponto de vista biológico, tais como atividade antioxidante, estimulação do sistema imune, redução da agregação plaquetária, do estresse oxidativo, de doenças crônicas, doenças cardíacas, doenças neurodegenerativas, cânceres, diabetes e atividade antimicrobiana (PARRA; DUAILIBI, 2002; SIRÓ et al., 2008).

- Fitosteróis

Os fitosteróis são componentes endógenos de plantas. Fazem parte da constituição da parede celular dos vegetais, sendo a estrutura química semelhante à do colesterol de modo que estes compostos podem ser envolvidos em reações de oxidação durante o processamento e armazenamento de alimentos (PRZYBYLSKI et al., 2005; RUDZINSKA; PRZYBYLSKI; WASOWICZ, 2014).

São compostos que constituem a fração da matéria insaponificável dos óleos e gorduras comestíveis. São definidos, quimicamente, como esteróides insaturados que contêm um grupo hidroxílico e uma cadeia alifática de oito ou mais carbonos. Os fitosteróis são compostos por 28 a 30 átomos de carbono e uma ou duas duplas ligações, geralmente uma no núcleo esterólico e outra na cadeia alifática (LAGARDA; GARCÍA-LLATAS; FARRÉ, 2006) (Figura 5).

Os fitosteróis estão presentes em quantidades e proporções variadas nos diferentes tipos de plantas e podem ser influenciados pela temperatura ambiental e local da plantação, o que consequentemente influencia na quantidade destes nos óleos vegetais. O óleo de soja bruto é constituído de aproximadamente 52% de β-sitosterol, 25% de campesterol e 23% de estigmasterol (HAMMOND et al., 2005).

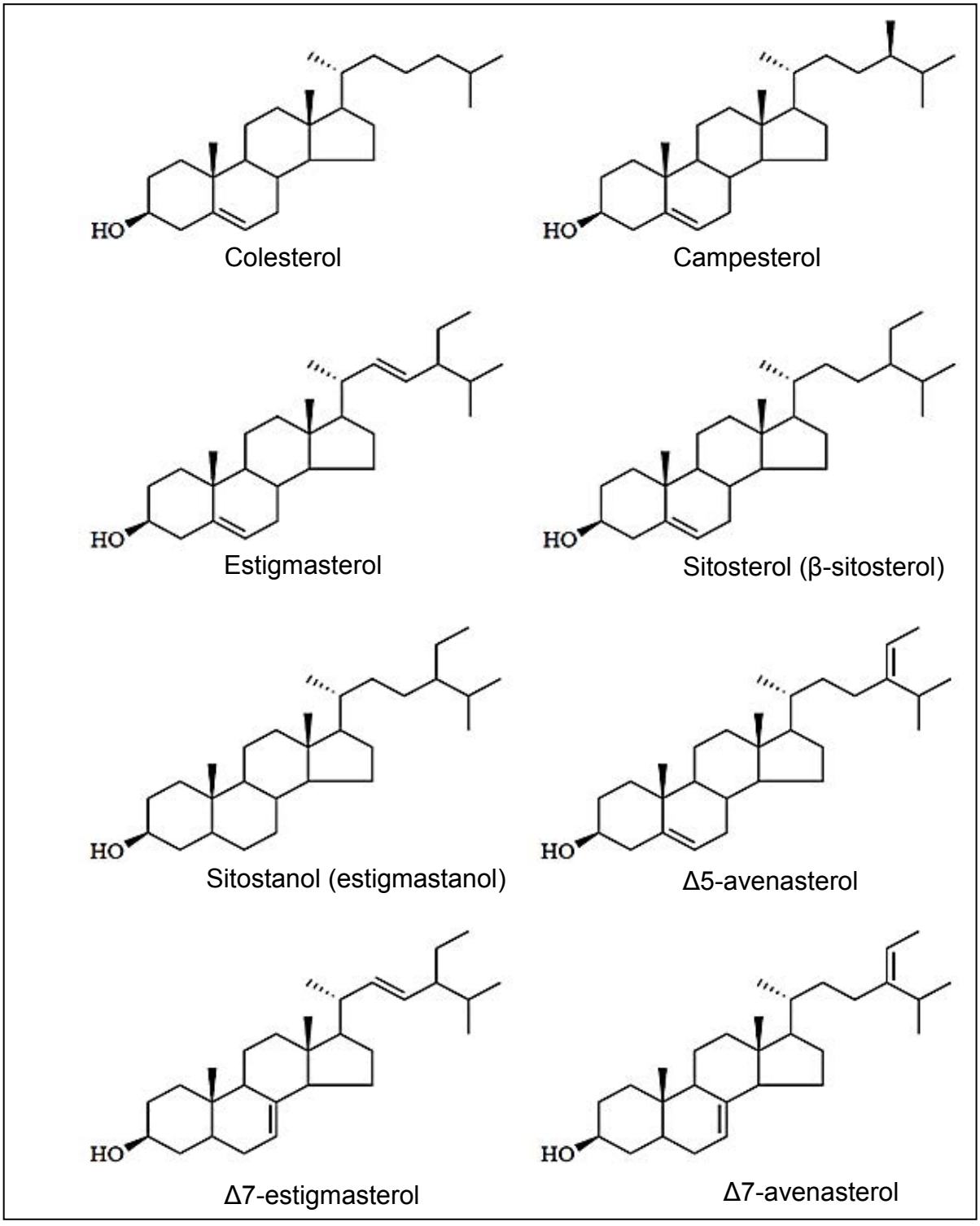
O óleo de canola bruto contém um nível relativamente elevado de fitosteróis (892 mg/100 g), cerca de duas vezes o nível encontrado nos óleos de soja ou de girassol 436 e 496 mg/100 g, respectivamente. O total de fitosteróis é geralmente distribuido em 50% de β-sitosterol, 35% de campesterol e 14% de brassicasterol. O óleo de canola é o único que contém brassicasterol (PRZYBYLSKI et al., 2005).

O óleo de milho bruto contém duas classes de fitosteróis, os fitosteróis livres e esteres acil de ácido graxo e os principais são sitosterol (β-sitosterol) > campesterol > estigmasterol (MOREAU, 2005). O óleo de girassol é caracterizado com conteúdo médio de fitosteróis de 2.400–4.600 mg/kg, e a maior quantidade é para o componente β-sitosterol (GROMPONE, 2005).

Os fitosteróis quando ingeridos reduzem a absorção do colesterol pelo intestino devido à sua similaridade com a molécula de colesterol. Nas últimas décadas, os fitosteróis e fitostanóis purificados têm sido adicionados a vários alimentos para a obtenção de alimentos funcionais com o apelo de atividade hipocolesterolêmica. O consumo diário de fitosteróis e fitostanóis em 1,6–2,0 g/dia,

incorporados aos alimentos, é capaz de reduzir a absorção de colesterol pelo intestino em até 30%, além de diminuir o nível da lipoproteína de baixa densidade do colesterol plasmático em 8–10% (MARANGONI; POLI, 2010).

Figura 5. Estrutura química do colesterol e fitosteróis.



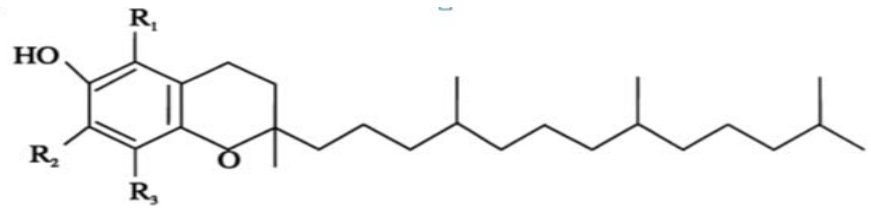
Fonte: Moreau (2005).

Há disponível no mercado alimentos com base lipídica (margarina, leite e iogurte) enriquecidos com fitosteróis (RUDZINSKA; PRZYBYLSKI; WASOWICZ, 2014).

- Tocoferóis

Os tocoferóis são compostos monofenólicos oleosos de coloração amarelo-claro, derivados do cromanol. São constituídos por um núcleo básico de dois anéis, um fenólico e outro heterocíclico, ligados a uma cadeia de hidrocarboneto com 16 carbonos onde as moléculas estão saturadas. A nomenclatura desses compostos recebe os prefixos α, β, γ e δ e varia de acordo com o número e posição dos substituintes metila ligados às posições 5, 7 e 8 do anel cromanol (ADHIKARI et al., 2008; KAMAL; RAGHUNATHAN, 2012) (Figura 6). Enquanto que a forma α tem três grupos metila, as formas β e γ tem dois grupos e o δ tem apenas um grupo metila (CERQUEIRA et al., 2007).

Figura 6. Estrutura química do tocoferol.



Tocoferol

	Nome químico	R1	R2	R3
α-toco	5,7,8-trimetiltocol	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$
β-toco	5,8-dimetiltocol	$-CH_3$	-H	$-CH_3$
γ-toco	7,8-dimetiltocol	-H	$-CH_3$	$-CH_3$
δ-toco	8-metiltocol	-H	-H	$-CH_3$

Fonte: Adaptado de Cerqueira et al., (2007).

Os tocoferóis estão presentes nas membranas celulares, lipoproteínas do plasma e células vermelhas do sangue. São conhecidos como vitamina E e são antioxidantes lipossolúveis. Os tocoferóis protegem o DNA das células e os ácidos

graxos poli-insaturados da oxidação por radicais livres, motivo pelo qual são utilizados como antioxidantes naturais. São conhecidos ainda por sua ação antioxidante na proteção da membrana celular contra os radicais lipídicos reativos (KORCHAZHKINA et al., 2006; YANG et al., 2013).

A vitamina E representa a família de antioxidantes lipossolúveis; composto de oito isoformas dos quais três α-toco, γ-toco e δ-toco, especialmente o α-toco que estão presentes naturalmente em óleos vegetais, pois são componentes da matéria insaponificável (Tabela1) (AZZI; STOCKER, 2000; NIKI; TRABER, 2012). O termo vitamina E é considerado como um nome genérico descrevendo as bioatividades dos isômeros de tocoferóis e tocotrienóis. É uma vitamina que possui alto poder antioxidante (ALMEIDA et al., 2006).

A atividade antioxidante dos tocoferóis é devida principalmente à sua capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia e depende, além da estrutura química, de fatores como sua concentração, temperatura, estado físico do lipídio e presença de espécies químicas que podem atuar como pró-oxidantes (NOGALA-KALUCKA et al., 2005; RAMALHO; JORGE, 2006).

Tabela 1. Conteúdo e composição de tocoferóis (mg/kg) em óleos vegetais.

Óleo	**Tocoferóis totais**	**% do total de tocoferóis**			
		α-toco	**β-toco**	**γ-toco**	**δ-toco**
Soja	900	10	1-3	63–65	23–24
Canola	770	35	–	59–63	até 2
Canola baixo linolênico	517	29	–	61	2
Canola alto oleico	473	48	–	43	1
Milho	603	16–22	1–3	68–80	3–7
Girassol	649	94–96	2–3	2–3	–

Fonte: Adaptado de DeGreyt e Kellens, (2005).

A atividade antioxidante dos quatro tocoferóis apresenta a seguinte ordem: δ > γ = β > α; contudo essa ordem pode ser alterada por diversos fatores, tais como temperatura, quantidade de oxigênio disponível, exposição à luz, composição e

forma da gordura (líquida, emulsão) e concentração de tocoferóis (CHAIYASIT et al., 2007).

A atividade biológica da vitamina E tem sido associada à sua capacidade antioxidante, especificamente contra a peroxidação lipídica em membranas biológicas. Os óleos vegetais comestíveis, além de possuírem altas concentrações de tocoferóis, apresentam grande consumo em nível mundial, configurando, portanto, nos alimentos que contribuem para a ingestão de vitamina E pela população. O óleo de girassol parece ser o mais rico em α-tocoferol, seguido pelo de algodão, palma, canola, amendoim, oliva, milho, soja e coco. Porém, o óleo de soja, devido ao grande consumo em nível mundial, favorece como o principal contribuinte para a ingestão de vitamina E (GUINAZI et al., 2009).

O isômero α é o tocoferol mais encontrado nos alimentos e o que possui maior atividade de vitamina E, e ainda pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar a oxidação, enquanto o δ-tocoferol apresenta maior atividade antioxidante (ISNARDY et al., 2003; SCHNEIDER, 2005; RAMALHO; JORGE, 2006). Essa atividade vitamínica é resistente ao aquecimento e a ácidos, mas é instável frente a álcalis, luz ultravioleta e oxigênio. É destruída quando em contato com lipídios rancificados, chumbo e ferro (KRUMMEL, 2010).

Os tocóis apresentam outras funções biológicas além da sua atividade antioxidante, tais como atividades anti-inflamatoria e quimiopreventiva que também têm sido associadas com a redução na prevalência de doenças como o Alzheimer, câncer de cólon e de próstata e de doenças cardiovasculares.

- Carotenoides

Os carotenoides são pigmentos naturais encontrados nas plantas e estão entre os nutrientes mais importantes em alimentos. São derivados acíclicos com 40 átomos de carbono. O carotenoide precursor possui pelo menos um anel de β-ionona não substituído, com cadeia lateral poliênica com um mínimo de 11 carbonos. São classificados como tetraterpenos (JACKSON et al., 2008). Estes componentes são micro constituintes lipossolúveis que possuem efeitos benéficos para a saúde humana, incluindo a proteção contra câncer, catarata, doenças

cardiovasculares e degeneração macular (REBOUL et al., 2006; RODRIGUEZ-AMAYA, 2010).

Eles representam uma das mais importantes classes de pigmentos de plantas. Existem cerca de 700 carotenoides conhecidos, que são divididos em carotenos (α-caroteno, β-caroteno, licopeno) e xantofilas (luteína, zeaxantina, e β-criptoxantina) que são a fração oxigenada dos carotenóides. O α-caroteno, o β-caroteno e a β-criptoxantina são os carotenóides precursores de vitamina A (GRANADO et al., 2001; ARVAYO-ENRIQUEZ et al., 2013).

A quantidade de carotenoides é influenciada por uma série de fatores como genética, meio ambiente, e ainda modificações que podem ser aplicadas para acelerar o crescimento da planta. Os processos pós-colheita também podem alterar a química do caroteno e, portanto, a sua disponibilidade (KOPSELL; KOPSELL, 2006). Os carotenoides geralmente apresentam pigmentação amarela, laranja ou vermelha, sendo usualmente encontrados nos alimentos que exibem estas cores. Além disso, são antioxidantes naturais contribuindo para a estabilidade dos alimentos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2010).

Entre os carotenoides, o β-caroteno é o mais abundante em alimentos e o que apresenta a maior atividade de vitamina A. Tanto os carotenoides precursores de vitamina A como os não precursores, como a luteína, a zeaxantina e o licopeno, parecem apresentar ação protetora contra o câncer, sendo que os possíveis mecanismos de proteção são por intermédio do sequestro de radicais livres. O β-caroteno tem ação protetora contra doenças cardiovasculares. A oxidação da lipoproteina de baixa densidade é fator crucial para o desenvolvimento da aterosclerose e o β-caroteno atua inibindo o processo de oxidação da lipoproteína (AMBRÓSIO; CAMPOS; FARO, 2006).

- Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são caracterizados por uma estrutura aromática, com uma ou mais hidroxilas com grupos funcionais. Estes grupos podem ser substituídos por ésteres e glicosídios. Existem cerca de 5.000 fenóis, dentre eles, destacam-se ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides e taninos. São facilmente oxidáveis, por

influência de metais, luz, calor ou em meio alcalino ocasionando o escurecimento de soluções ou compostos isolados (NACZK; SHAHIDI, 2004).

A atividade antioxidante de compostos fenólicos é devido à sua capacidade de sequestrar radicais livres, doar átomos de hidrogênios ou elétrons ou quelar cátions de metais. Também depende da sua estrutura, particularmente do número e posição dos grupos hidroxila e da natureza das substituições nos anéis aromáticos. Estas características desempenham papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo e, podem atuar como protetores e regeneradores de antioxidantes primários como ácido ascórbico, tocoferol e β-caroteno (BALASUNDRAM; SUNDRAN; SAMMAN, 2006; PYRZYNSKA; BIESAGA, 2009).

Os compostos fenólicos têm sido estudados devido a sua influência na qualidade dos alimentos e por contribuirem nas propriedades nutricionais e características sensoriais (MEDINA et al., 2007). Apesar das propriedades dos compostos fenólicos em alimentos e óleos vegetais variarem consideravelmente, estes compostos têm sido de interesse devido às suas propriedades terapêuticas, como anticâncer, antiviral, antiinflamatória e hipoglicêmico (ALU'DATT et al., 2013).

De acordo com estudos, óleos vegetais de fontes alternativas representam fontes significativas de compostos fenólicos totais. Silva e Jorge (2014) caracterizaram óleos de sementes de graviola e goiaba e encontram valores de 139,8 e 217,5 mg EAG/kg, respectivamente. Pequenas quantidades de compostos fenólicos estão presentes em óleos vegetais comerciais, pois, parte destes compostos é removida durante as etapas de refinação (TUCK; HAYBALL, 2002).

- Ácidos graxos essenciais

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos com cadeias hidrocarbonadas de 4 a 36 átomos de carbono e são as unidades fundamentais dos lipídios. Os ácidos graxos saturados não possuem dupla ligação entre os átomos de carbono enquanto os insaturados são classificados como monoinsaturados quando possuem apenas uma dupla ligação e poli-insaturados quando contêm duas ou mais duplas ligações (O´BRIEN, 2010).

A composição e distribuição de ácidos graxos determinam a qualidade do óleo, o valor nutricional, o sabor, a estabilidade oxidativa, o ponto de fusão, a forma de cristalização, etc. (YADAV, 1996). Os óleos vegetais são ricas fontes de ácidos graxos insaturados como oleico, linoleico e linolênico (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014). No entanto, para o mesmo tipo de óleo, a composição e o conteúdo desses ácidos podem variar devido a condições climáticas, qualidade dos frutos ou sementes, temperatura, fatores genéticos, localização da semente e estádio de maturação (O´BRIEN, 2010; Al et al., 2014).

Os óleos que são mais insaturados são mais susceptíveis à oxidação do que os óleos menos insaturados. À medida que o grau de insaturação aumenta, tanto a taxa de formação como a quantidade de compostos primários da oxidação é maior no final do período de indução (CHOE; MIN, 2006).

A determinação da composição em ácidos graxos é útil para a identificação da classe de lipídios e para a elucidação de que ácidos graxos estão envolvidos nas reações de oxidação. A oxidação lipídica também pode ser avaliada a partir da perda inicial de substrato de forma quantitativa. Em alimentos contendo óleos ou gorduras, os ácidos graxos insaturados são os principais reagentes, cuja composição muda significativamente durante a oxidação. Mudanças na composição de ácidos graxos podem fornecer uma medida indireta do grau de oxidação lipídica (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

A composição em ácidos graxos dos alimentos é de grande importância, principalmente por causa dos ácidos graxos poli-insaturados das famílias ômega-3 e ômega-6, aos quais se atribuem numerosos benefícios ao organismo humano. A família ômega-3 é o também chamado ácido graxo essencial α-linolênico. Já a família ômega-6 compreende o ácido graxo linoleico (LIRA et al., 2004). Esses ácidos graxos são considerados essenciais, pois não podem ser sintetizados pelo organismo, sendo obtidos por meio da alimentação (MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

O ácido linoleico pode ser encontrado em abundância nos óleos de milho, girassol, soja, dentre outros óleos vegetais, enquanto, o ácido α-linolênico é encontrado em concentrações elevadas na semente de linhaça (*Linum usitatissimum*), a qual apresenta teores que variam de 44,6 a 51,5% do total dos ácidos graxos (CARTER, 1993; CEOTTO, 2000).

Os ácidos graxos essenciais são precursores de um conjunto de substâncias com atividades fisiológicas e farmacológicas denominadas eicosanóides, que abrangem os tromboxanos, as prostaglandinas (que possuem efeitos hipotensores), os prostaciclinas (inibem a agregação plaquetária e aumentam o lipoproteina de alta densidade) e os leucotrienos. O equilíbrio entre a produção de prostaglandinas e tromboxanos inibe o aparecimento de doenças cardiovasculares (DAS, 2006; MEDIC; ATKINSON; HURBURGH, 2014).

Os ômega-3 reduzem os triglicerídios séricos, melhoram a função plaquetária e promovem ligeira redução na pressão arterial em pacientes hipertensos (AHA, 2001). Devido à disponibilidade dos ácidos graxos ômega-3 e ômega-6 depender do fornecimento alimentar, é importante conhecer, dentre os óleos vegetais, aqueles que podem ser fonte desses ácidos graxos essenciais.

2.5 Medidas da atividade antioxidante

Antioxidantes são substâncias que atuam neutralizando ou prevenindo os danos causados pelos radicais livres. Desempenham papel relevante já que os lipídios sofrem degradação durante o processamento e armazenamento, o que resulta em alterações dos principais parâmetros de qualidade, como cor, sabor, aroma e valor nutritivo, afetando a adequação ao consumo e, inclusive, o valor comercial (NOGALA-KALUCKA et al., 2005).

Esse dano provocado pelos oxidantes pode ser grandemente reduzido, antes que ocorram reações com alvos biológicos, prevenindo reações em cadeia ou prevenindo a ativação do oxigênio e seus produtos altamente reativos (RATNAM et al., 2006).

Os antioxidantes naturais apresentam potencial efeito na prevenção de doenças crônicas, pois são capazes de proteger sistemas biológicos contra a ação de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio. Além de apresentarem bioatividade no organismo humano, os antioxidantes naturais protegem os óleos vegetais contra a ação de radicais livres, que iniciam e perpetuam a oxidação lipídica, que consiste na principal forma de degradação dos óleos vegetais, além de ser importante fonte de prejuízos para a indústria de alimentos.

Os antioxidantes sintéticos utilizados pelas indústrias de alimentos são fenóis mono ou polihídricos com várias constituições no anel: o butil-hidroxi-tolueno (BHT),

o butil-hidroxi-anisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), tri-hidroxo-butil-fenona (THBP), galato de proprila (GP) e ácido cítrico para evitar o processo de oxidação (JARDINI; MANCINI-FILHO, 2007; SOUSA et al., 2007).

Existem vários mecanismos através dos quais os antioxidantes em alimentos podem exercer sua ação. Dentre os compostos que reagem diretamente com os radicais livres podem ser citados os polifenóis, que detêm o processo em cadeia da oxidação lipídica. Esta reação pode ser realizada por meio de transferência de um átomo de hidrogênio (Hidrogen Atom Transfer, HAT) ou por transferência de um elétron (Single Electron Transfer, SET) (PRIOR et al., 2005).

As reações HAT são determinadas pela entalpia de dissociação (calor que precisa fornecer para quebrar, à pressão constante, as ligações químicas e separar os átomos) de modo que um composto que as possuem em níveis baixos facilita a separação do átomo de hidrogênio. Ao contrário, as reações SET dependem do potencial de ionização (SIQUET et al., 2006).

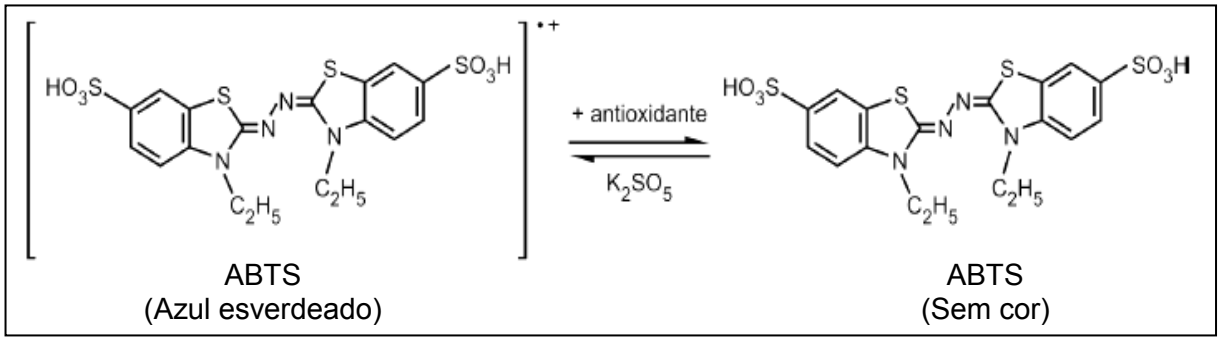
- Método de captura do radical livre – $ABTS^{\bullet+}$

A determinação da atividade antioxidante total pela captura do radical livre $ABTS^{\bullet+}$ (2,2-azino-bis-(3-etil-benzoatiazolina-6-ácidosulfônico) tem sido amplamente utilizada em alimentos devido à sua aplicabilidade na fase aquosa e lipídica (MACDONALD-WICKS; WOOD; GARG, 2006). Vale ressaltar que a reação com doadores de hidrogênio apresenta baixa seletividade e dependendo do composto, como por exemplo, alguns polifenóis, a reação com o $ABTS^{\bullet+}$ é muito lenta podendo influenciar no resultado (TACHAKITTIRUNGROD; OKONOGI; CHOWWANAPOONPOH, 2007).

O radical $ABTS^{\bullet+}$ tem absorção cromóforo azul-verde, é formado pela reação oxidante do persulfato de potássio com a solução ABTS (2,2-azino-bis-(3-etil-benzoatiazolina-6-ácidosulfônico)) (Figura 7). O mecanismo do ensaio envolve reações com transferência de hidrogênio e transferência de elétrons.

A atividade oxidante é determinada pela descoloração do $ABTS^{\bullet+}$, medindo-se a redução deste radical na absorbância a 734 nm. A atividade antioxidante do $ABTS^{\bullet+}$ é comparada com a do antioxidante sintético Trolox (padrão) (BIGLARI; ALKARKHI, 2008).

Figura 7. Formação do radical ABTS$^{\bullet+}$ com o persulfato de potássio.

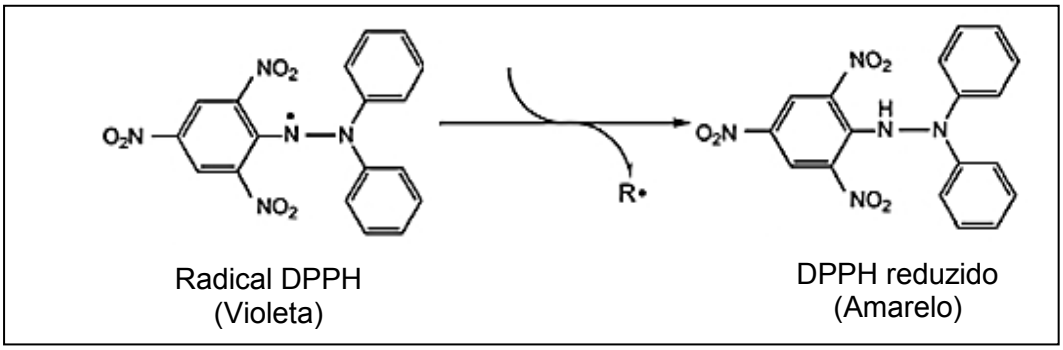


Fonte: Huang; Ou; Prior (2005).

- Método de sequestro de radicais livres – DPPH$^{\bullet}$

O principio do ensaio do DPPH$^{\bullet}$ é a redução do radical livre estável orgânico de nitrogênio (2,2-difenil-1-picrilidrazil), o qual apresenta coloração violeta e máxima absorção entre 515–520 nm e aceita um elétron ou um radical hidrogênio do antioxidante para tornar-se uma molécula estável e haverá diminuição da absorbância e da coloração, passando da cor violeta para o amarelo. Este ensaio envolve o mecanismo HAT e SET (MOLYNEUX, 2004) (Figura 8).

Figura 8. Estrutura química do radical DPPH$^{\bullet}$.



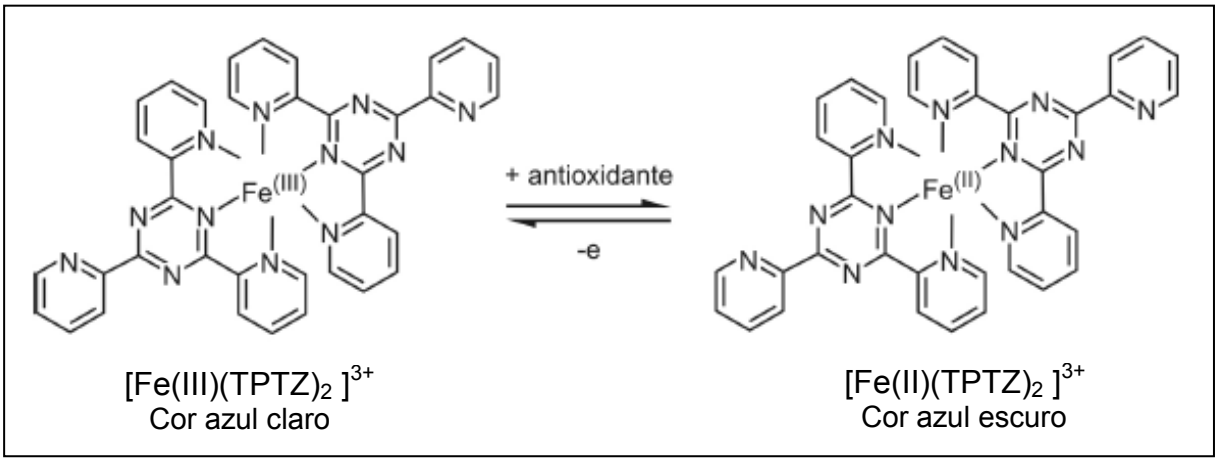
Fonte: Moon; Shibamoto (2009).

O ensaio é simples e não envolve condições drásticas de temperatura e oxigenação, porém, algumas precauções devem ser tomadas dentre elas o tipo e concentração do composto analisado, cinética de reação do antioxidante, características do meio (tipo de solvente), presença de interferentes, sinergismo e afinidade solvente-substrato (SCHERER; GODOY, 2009).

- Método de redução do ferro – FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*)

Este método se baseia na capacidade de um antioxidante em reduzir o Fe^{3+} em Fe^{2+}. Quando isso ocorre na presença de 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina (TPTZ) e em condições ácidas, a redução é acompanhada pela formação de um complexo azul intenso com o Fe^{2+} e absorção a 593 nm (Figura 9). E o mecanismo de ação é dado pela transferência de átomo de hidrogênio.

Figura 9. Redução do complexo TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) com Fe^{3+}



Fonte: Huang; Ou; Prior (2005).

Este ensaio oferece resultados rápidos, apresentando como desvantagem o fato de que a curva padrão deverá ser realizada com um antioxidante que seja solúvel em água com Trolox. Geralmente não se consegue medir todos os antioxidantes presentes em uma matriz complexa (PELLEGRINI et al., 2003; YOO et al., 2008).

- Método β-caroteno/ácido linoleico

O método da autoxidação do sistema β-caroteno/ácido linoleico foi desenvolvido por Marco (1968), modificado por Miller (1971) e utiliza o ácido linoleico, o monopalmitato de polioxietileno sorbitan (Tween 40) e o β-caroteno.

O ácido linoleico em presença de oxigênio forma o radical peroxila ($LOO^{\bullet}$), que reage com o β-caroteno, resultando na perda da coloração da solução passando da cor amarelo intenso para amarelo claro. A adição de uma amostra que contenha antioxidantes pode reagir competitivamente com o radical peroxila, contribuindo para retardar a queda da absorbância do β-caroteno (JAYAPRAKASHA; PATIL, 2007).

O método permite a determinação do poder antioxidante de compostos termossensíveis. Porém, apresenta algumas desvantagens como a dificuldade de interpretação de dados devido à interação do β-caroteno com o oxigênio e a reprodutividade dos valores médios de absorbância (AMIN; NORAZAIDAH; HAINIDA, 2006).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar as características físico-químicas e compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol de cinco diferentes marcas disponíveis no mercado brasileiro.

3.2 Objetivos específicos

Caracterizar fisicoquimicamente óleos vegetais brutos e refinados por meio das análises de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, valor total da oxidação, extinção específica a 233 e 270 nm, matéria insaponificável e índice de estabilidade oxidativa;

Determinar os compostos bioativos dos óleos vegetais brutos e refinados por meio das análises de fitosteróis, tocoferóis, carotenoides totais, compostos fenólicos totais e perfil de ácidos graxos;

Avaliar a atividade antioxidante total dos óleos vegetais brutos e refinados por meio dos ensaios de $ABTS^{\bullet+}$, $DPPH^{\bullet}$, FRAP e β-caroteno/ácido linoleico.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostras

Foram obtidos quatro tipos de óleos vegetais brutos e refinados: soja, canola, milho e girassol. Para cada óleo foram analisadas cinco marcas denominadas M1, M2, M3, M4 e M5. Todas as amostras de óleo foram doadas por diferentes indústrias em embalagem de polietileno tereftalato de 900 mL, dentro do prazo de validade (um ano). Após chegarem ao Laboratório de Óleos e Gorduras, as amostras foram inertizadas com nitrogênio, armazenadas em câmara de congelamento (-18ºC) e mantidas ao abrigo da luz até o momento das análises.

Não foi possível obter informação se os óleos brutos e refinados eram oriundos ou não da mesma matéria-prima ou lote de processamento. Informações sobre tipo de extração/refinação e adição de antioxidantes estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Informações quanto aos processos de extração e refinação utilizados pelas indústrias fornecedoras das amostras de óleos.

Processos/	**Óleos**			
Marcas	**Soja**	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
Extração				
M1	Solvente	–	–	–
M2	Solvente	Solvente	Solvente	Solvente
M3	Solvente	Solvente	Solvente	Solvente
M4	–	–	–	–
M5	–	–	–	–
Refinação				
M1	Química	Química	Química	Química
M2	Química	Química	Química	Química
M3	Química	Química	Química	Química
M4	–	–	–	–
M5	Química	Química	Química	Química

Solvente: hexano. (–): Não informado.
Fonte: Indústrias fornecedoras dos óleos utilizados nesta pesquisa.

Tabela 3. Informações quanto à adição de antioxidantes adotada pelas indústrias fornecedoras nas amostras dos óleos refinados.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	TBHQ/AC	AC	AC	AC
M2	TBHQ/AC	TBHQ/AC	AC	AC
M3	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
M4	TBHQ/AC	TBHQ/AC	TBHQ/AC	TBHQ/AC
M5	TBHQ/AC	TBHQ/AC	TBHQ/AC	TBHQ/AC

TBHQ: Terc-butil-hidroquinona; AC: Ácido Cítrico.
Fonte: Indústrias fornecedoras dos óleos utilizados nesta pesquisa.

4.2 Métodos

4.2.1 Determinações físico-químicas

- Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres foram determinados de acordo com o método Ca 5a-40 da AOCS (2009) e expressos em porcentagem de ácido oleico. Amostras de óleo foram dissolvidas em solução álcool etílico:éter etílico (1:1 v/v) previamente neutralizada. Titulou-se com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N no titulador automático (794 Basic Titrino, Metrohm, Herissau, Suíça).

- Índice de peróxidos

O índice de peróxidos foi determinado de acordo com o método Cd 8b-90 da AOCS (2009) e expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo. Pesou-se 3 g de óleo e adicionou-se 50 mL de ácido acético: isoctano (3:2 v/v). Após dissolução da amostra foi adicionado 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e a mistura deixada em repouso no escuro por um minuto. Em seguida, adicionou-se 30 mL de água destilada e titulou-se com tiossulfato de sódio 0,01 N no titulador automático (794 Basic Titrino, Metrohm, Herissau, Suíça).

- Índice de *p*-anisidina

O índice de *p*-anisidina foi determinado conforme o método Cd 18-90 da AOCS (2009). Pesou-se aproximadamente 2 g de óleo, dissolveu-se em 25 mL de iso-octano e realizou-se a leitura em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) obtendo-se Abs_1. Desta solução retirou-se alíquota de 5 mL e adicionou-se 1 mL da solução *p*-anisidina e a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos. Em seguida efetuou-se a leitura em espectrofotômetro a 350 nm (Abs_2). O resultado foi obtido conforme a Equação 1.

$$IpA = \frac{25 \times (1{,}2 \times Abs_2 - Abs_1)}{massa\,(g)} \qquad \text{Equação (1)}$$

- Valor total da oxidação

Com os resultados de *p*-anisidina associados ao índice de peróxidos pode-se calcular o valor total da oxidação conforme a Equação 2.

$$Totox = 2\,(IP) + IpA \qquad \text{Equação (2)}$$

Onde:
Totox = Valor total da oxidação;
IP = Índice de peróxidos;
IpA = Indice de *p*-anisidina.

- Extinção específica

Os dienos e trienos conjugados foram determinados de acordo com o método Ch 5-91 da AOCS (2009). Para isso, 0,25 g de amostra foi adequadamente dissolvida em 25 mL de isoctano (2,2,4-trimetilpentano) e a leitura da absorvância foi medida em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 233 e 270 nm. Os resultados foram calculados conforme a Equação (3).

$$K\lambda = \frac{E\lambda}{C.S} \qquad \text{Equação (3)}$$

Onde:

Kλ = Extinção específica (medida de absortividade) no comprimento de onda λ;

Eλ = Extinção medida no comprimento de onda λ (Absorbância);

C = Concentração da solução (g/100 mL);

S = Caminho óptico da cubeta (1 cm).

- Matéria insaponificável

A matéria insaponificável foi determinada de acordo com o método Ca 6b-53 da AOCS (2009). Uma amostra de aproximadamente 2 g foi transferida para um balão volumétrico (250 mL) e adicionou-se 25 mL de solução etanólica 95% e 1,5 mL de KOH aquoso 50%. O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e levado a ebulição, em banho-maria, por meia hora ou até completar a saponificação. O conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação, lavando-se o mesmo com água destilada e éter etílico. Agitou-se o funil e deixou-se em repouso até a completa separação das fases. A fase etérea foi transferida para um segundo funil de separação contendo água destilada e a fase aquosa foi extraida duas vezes consecutivas com éter etílico. Os três extratos etéreos foram reunidos no segundo funil de separação e lavados duas vezes com água destilada e, em seguida, sucessivamente, com solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 M e água destilada. Estes últimos tratamentos foram repetidos duas vezes. Continuou-se a lavagem com água destilada até que esta não apresentasse alcalinidade no teste com fenolftaleína. A solução etérea foi transferida para um balão de fundo chato tarado e o solvente evaporado, sob pressão reduzida a 60°C em rotaevaporador (Quimis, Q-344B2, Diadema, Brasil). Adicionou-se 2 mL de acetona ao balão contendo a matéria insaponificável e prosseguiu-se a evaporação do solvente, utilizando nitrogênio gasoso, até peso constante. A quantidade de matéria insaponificável nos óleos analisados foi expressa em porcentagem (%) conforme a Equação (4).

$$MI = \frac{\text{Massa final (g)} - \text{Massa inicial (g)}}{\text{massa da amostra (g)}} \times 100 \qquad \text{Equação (4)}$$

- Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada de acordo com o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), utilizando o equipamento Rancimat (743, Metrohm, Herissau, Suíça) e as seguintes condições: 3 g de amostra; fluxo de ar de 20 L/h, temperatura de 110ºC e 60 mL de água destilada nos frascos contendo os eletrodos. O período de indução é medido em horas.

4.2.2 Análises de compostos bioativos

- Fitosteróis

A composição dos fitosteróis foi determinada utilizando cromatografia gasosa com saponificação prévia da amostra (80-90 mg). A saponificação da amostra foi realizada de acordo com a metodologia de Duchateau et al. (2002). Cerca de 80 mg de óleo foram pesados e adicionados de 100 µL de padrão interno e 1 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 2,5 mol/L. Esta mistura foi colocada em banho-maria a 70°C por 50 min e homogeneizada em vortex a cada 5 min. A fase orgânica foi removida após adição de água e hexano e transferida para *vial* e para determinações do conteúdo de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com modificações. A análise foi realizada em cromatógrafo a gás (Modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID), injetor Split, coluna capilar de sílica fundida (30 m × 0,25 mm, x 0,25 µm), (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão). Os parâmetros de análises foram: temperatura do forno 300ºC/12 min, temperaturas do injetor e do detector serão de 280ºC e 320ºC, respectivamente. Amostra de 1 µL foi injetada na razão de 1:50. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min. Os fitosteróis (campesterol, stigmasterol, β-sitosterol) foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros (Supelco, Bellefonte, USA) analisados sob as mesmas condições da amostra. A quantificação de cada isômero foi realizada pela padronização interna (5α-cholestano-3β-ol grau de pureza de 95% em terc-butil-metil-éter, na concentração de 3 mg/mL) baseada na área de cada pico. Os teores de fitosteróis expressos em mg/100 g. Limites de

detecção: colesterol ≤ 0,65 mg/100 g; campesterol ≤ 5,20 mg/100 g; estigmasterol ≤ 5,60 mg/100 g; estigmastanol ≤ 4,25 mg/100 g e brassicasterol ≤ 2,70 mg/100 g.

- Tocoferóis

A composição em tocoferóis foi determinada pelo método Ce 8-86 da AOCS (2009) utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, CA, USA) com detector de fluorescência. Sendo diluídos 0,4 g do óleo em 10 mL de n-hexano, com injeção de 20 µL dessa amostra no cromatógrafo. As condições de operação foram 290 nm de excitação e 330 nm de emissão. A coluna de sílica (100 Si, 250 x 4,6 mm e 5 mm de poro, Microsorb, Varian, Walnut Creek, CA, USA) foi usada como fase móvel de n-hexano e isopropanol (99,5:0,5,v/v). O sistema operado isocraticamente com fluxo de 1,2 mL/min. A presença dos isômeros α-, β-, γ- e δ-tocoferol foi conduzida por comparação com o tempo de retenção dos padrões de tocoferóis (Supelco, Bellefonte, USA) sob as mesmas condições de operação. A quantificação foi baseada em padronização externa e os resultados expressos em mg/kg. Limite de detecção do α- ≤ 3,15 mg/kg, β- ≤ 1,10 mg/kg, γ- ≤ 8,65 mg/kg, δ- ≤ 2,30 mg/kg.

- Carotenoides totais

Foram avaliados de acordo com a metodologia proposta por Rodrigues-Amaya e Kimura (2004). As amostras de óleos foram pesadas em quantidade suficiente para que as leituras espectrofotométricas estivessem dentro dos limites estabelecidos pela lei de Lambert-Beer, em balão volumétrico de 25 mL e em seguida o volume foi completado com éter de petróleo e a leitura realizada em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão). Foram considerados os valores de absorvâncias na faixa de 445–470 nm. O cálculo do teor de carotenoides totais foi feito de acordo com a Equação 5. O resultado foi expresso em µg de β-caroteno/g de óleo.

$$C = \left(\frac{Abs \times 25\,mL \times 10.000}{2592 \times amostra\,(g)} \right) \qquad \text{Equação (5)}$$

Onde:
C = Concentração de carotenoides;
Abs = Valor da absorbância na faixa do comprimento de ondas entre 445–470 nm;
2592 = Coeficiente de extinção correspondente ao éter de petróleo.

- Compostos fenólicos totais

A quantificação de compostos fenólicos totais foi realizada por espectrofotometria utilizando o reagente Folin-Ciocalteau, segundo a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965). Foram pipetados 100 µL da solução etanólica (1:3 p/v) em tubos de ensaio e adicionou-se 500 µL do reagente Folin-Ciocalteau. Em seguida, foi adicionado 1,5 mL de solução saturada de carbonato de sódio 20% e 6 mL de água destilada. Essa mistura permaneceu em repouso por 2 h em temperatura ambiente e a absorbância foi determinada em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 765 nm. Para a quantificação, foi plotada uma curva utilizando acido gálico em concentrações de 0 a 500 mg/L. Os teores de compostos fenólicos totais foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por kilograma de óleo (mg EAG/kg).

- Perfil de ácidos graxos

Os óleos foram esterificados segundo procedimento Ce 2-66 da AOCS (2009). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (GC 3900, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), equipado com dectetor de ionização de chama (GC-FID). Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88, 60m x 0,25 mm; 0,20 µm). A temperatura da coluna foi programada para iniciar com 90ºC por 4 minutos, aumentando 10ºC/min até atingir 195ºC e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas usadas no injetor e no detector foram 230 e 250ºC, respectivamente. Injetou-se 1µL de amostra na proporção de 1:30. Sendo utilizado hidrogênio como gás de arraste como taxa de fluxo 30 mL/min. Foi utilizada como padrão uma mistura composta de 5 ésteres metílicos de ácidos graxos FAME MIX GLC-10 (Supelco, Bellefonte, USA), C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, com pureza entre 99,1 e 99,9% por meio de normalização da área dos picos. Os resultados

foram processados usando o software Galaxie (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) e os teores de ácidos graxos expressos em %.

4.2.3 Medidas da atividade antioxidante

- Método de captura do radical livre – $ABTS^{\bullet+}$

A medida da atividade antioxidante por meio do radical 2,2´-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)-$ABTS^{\bullet+}$ foi determinada conforme Re et al. (1999). O radical $ABTS^{\bullet+}$ foi preparado por meio da reação de 10 mL da solução estoque de $ABTS^{\bullet+}$ 7 mM com 176 µL da solução de persulfato de potássio 140 mM. A mistura permaneceu no escuro e à temperatura ambiente por 16 h. A mistura foi, então, diluída com álcool etílico até obtenção de absorbância 0,70 nm (± 0,05) a 734 nm. Em seguida, 30 µL de cada amostra foi misturada com 3 mL da solução de $ABTS^{\bullet+}$, agitada em agitador de tubos tipo vórtex (QL-901, Bioximer, São Paulo, Brasil) e mantida à temperatura ambiente e no escuro por 6 min. A absorbância foi medida em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 734 nm. Dissolveu-se 0,025 g de Trolox em álcool etílico até o volume de 50 mL (2 mM), que fora utilizada como solução padrão. Foi plotada uma curva padrão com as concentrações de 50 a 2000 µM de Trolox e obteve a equação y = -0,0003x + 0,8168 e R^2 = 0,9992, e a atividade antioxidante foi calculada substituindo o valor de absorbância lido na equação da reta obtida. A atividade antioxidante foi expressa em µM Trolox/100 g.

- Método de sequestro de radicais livres – $DPPH^{\bullet}$

Foi determinada a capacidade antioxidante das amostras em sequestrar o radical estável $DPPH^{\bullet}$–2,2-difenil-1-picril-hidrazil (KALANTZAKIS et al., 2006), baseada na mudança da cor da solução. Diluiu-se 100 mg da amostra em acetato de etila (1:10) e 1 mL dessa solução foi adicionado em 4 mL da solução estoque de $DPPH^{\bullet}$ (200 µg/mL acetato de etila). A mistura foi agitada em agitador de tubos tipo vórtex (QL-901, Bioximer, São Paulo, Brasil) por 10 segundos e, decorridos 30 minutos em temperatura ambiente e no escuro, a absorbância foi medida em

espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 515 nm e atividade antioxidante foi calculada de acordo com a Equação (6).

$$DPPH(\%) = \left(\frac{Abs_{controle} - Abs_{amostra}}{Abs_{controle}} \right) x\,100 \qquad \text{Equação (6)}$$

Onde:

$Abs_{controle}$ = absorbância da reação do controle;

$Abs_{amostra}$ = absorbância da solução contendo a amostra.

- Método de Redução do Ferro – FRAP

A atividade antioxidante foi determinada pelo método da redução do complexo TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) com Fe^{3+} conforme Szydłowska-Czerniak et al. (2008a). Foi transferida uma alíquota de 90 µL da amostra para tubos de ensaio e adicionados 270 µL de água destilada e 2,7 mL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 M, 2,5 mL de TPTZ 10 mM e 2,5 mL de cloreto férrico 20 mM). A mistura foi homogeneizada em agitador de tubos tipo vórtex (QL-901, Bioximer, São Paulo, Brasil) e mantida em banho de aquecimento (550, Fisatom, São Paulo, Brasil) a 37ºC. Após 30 minutos, a absorbância foi medida em espectrofotômetro UV-vis (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 595 nm. Foi plotada uma curva padrão com as concentrações de 50 a 2000 µM de Trolox, cuja equação foi y = 0,0013x + 0,0176 e R^2 = 0,9914. A atividade antioxidante foi calculada com base na equação da reta obtida. A atividade antioxidante foi expressa em µM Trolox/100 g.

- Método β-caroteno/ácido linoleico

A atividade antioxidante foi medida de acordo com o método desenvolvido por Marco (1968) e modificado por Miller (1971), que avalia a atividade de inibição de radicais livres gerados durante a peroxidação do ácido linoleico. Primeiramente, 0,02 g do óleo foram misturados com 3 mL de álcool etílico e agitado em vórtex (QL-901, Bioximer, São Paulo, Brasil) por 1 min. Foi adicionado 5 mL da emulsão de beta-caroteno/ácido linoleico (200 mg de ácido linoleico foram misturados com 800 mg de Tween 40 e 2 mL de solução de beta-caroteno em clorofórmio, o solvente foi

removido em rotaevaporador (Quimis, Q-344B2, Diadema, Brasil) e adicionado 200 mL de água deionizada e oxigenada) em tubos de ensaio com 0,5 mL da amostra previamente preparada e a absorvância foi lida a λ = 470 nm. Em seguida os tubos foram colocados em banho-maria a 50°C (Fisatom, 550, São Paulo, Brasil) e realizada a leitura da absorvância em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 470 nm. Esse procedimento foi repetido de 30 em 30 minutos até completar 120 minutos. A amostra controle foi preparada utilizando álcool etílico e emulsão de β-caroteno/ácido linoleico. Os resultados foram expressos em porcentagem, sendo determinados usando a Equação (7).

$$AA\ (\%) = \left(\frac{1 - \left(A_{01} - A_{02} \right)}{A_{11} - A_{12}} \right) x\ 100 \qquad \text{Equação (7)}$$

Onde:

AA = atividade antioxidante;

A_{01} = absorvância da amostra controle inicial;

A_{02} = amostra controle após 120 min;

A_{11} = absorvância da amostra inicial;

A_{12} = absorvância da amostra após 120 min.

4.2.4 Análise estatística

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 5 x 4 com cinco marcas (M1, M2, M3, M4 e M5) e quatro tipos de óleos (soja, canola, milho e girassol). Foi realizado delineamento inteiramente casualizado com diferentes repetições quando havia dados não detectados. As análises foram realizadas em triplicata. Os resultados foram expressos como valores de média e desvio padrão e foram avaliados empregando-se análise de variância (ANOVA) ao nível de 1% de significância e teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade para verificar as diferenças entre as marcas e os óleos. Foi utilizado o software Assistat 7.7 beta. As diferenças foram consideradas significativas quando $p \leq 0,05$. Para verificar a correlação utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinações físico-químicas

- Ácidos graxos livres

Este parâmetro indica a qualidade da matéria-prima antes e durante o seu processamento para obtenção dos diferentes tipos de óleo. A análise de variância para os ácidos graxos livres dos óleos vegetais brutos de soja, canola, milho e girassol apresentou-se significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação para as marcas estudadas e tipos de óleo (Apêndice 1). A porcentagem de ácidos graxos livres expressa em ácido oleico está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Ácidos graxos livres (% em oleico) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$0,35 \pm 0,01^{bC}$	$0,69 \pm 0,03^{aD}$	$0,72 \pm 0,03^{aE}$	$0,73 \pm 0,03^{aD}$
M2	$1,27 \pm 0,05^{cA}$	$1,25 \pm 0,02^{cC}$	$7,97 \pm 0,05^{aA}$	$3,37 \pm 0,00^{bA}$
M3	$0,82 \pm 0,04^{cB}$	$0,73 \pm 0,01^{cD}$	$1,72 \pm 0,02^{bD}$	$1,89 \pm 0,10^{aB}$
M4	$1,25 \pm 0,05^{dA}$	$2,16 \pm 0,05^{bB}$	$5,21 \pm 0,21^{aB}$	$1,56 \pm 0,07^{cC}$
M5	$0,51 \pm 0,02^{cC}$	$5,09 \pm 0,17^{aA}$	$2,90 \pm 0,10^{bC}$	$0,56 \pm 0,02^{cD}$

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

Dentre as marcas analisadas, para um mesmo tipo de óleo, verifica-se que para o óleo de soja bruto não houve variação significativa entre as marcas M2 e M4, e as porcentagens variaram entre 0,35% para a marca M1 a 1,27% marca M2. Para o óleo de canola bruto não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as marcas M1 e M3. Observando o óleo de milho bruto, houve variações significativas entre todas as marcas. No óleo de girassol bruto destacou-se em porcentagem de ácidos graxos livres a marca M2, que alcançou 3,37%.

Pode-se observar que entre os tipos de óleos da mesma marca, a marca M2 apresentou o maior teor de ácidos graxos livres para o óleo de milho (7,97%) e a

marca M5 para o óleo de canola (5,09%). Ghazani, García-Lattas e Marangoni, (2013) e Suliman, Jiang e Liu (2013) em seus estudos encontraram para os óleos de canola e girassol brutos teores superiores a 0,50%.

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

Os menores percentuais de ácidos graxos livres foram encontrados nos óleos de soja para as marcas M1 e M5; canola para as marcas M1 e M3; milho para a marca M1 e girassol para as marcas M1 e M5. Dentre todas as marcas e todos os óleos analisados, o óleo de soja destacou-se por apresentar o menor teor de ácidos graxos livres na marca M1 com 0,35%, não diferindo da marca M5 com 0,51%.

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

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

Baixos percentuais de ácidos graxos livres são desejados nos óleos vegetais e durante o processo de refinação estes compostos são removidos (VIDRIH; VIDAKOVIČ; ABRAMOVIČ, 2010). No Brasil, o processo mais utilizado é a refinação

química, que neutraliza os ácidos graxos livres por meio da adição de hidróxido de sódio na etapa de neutralização. Existe também a refinação física, na qual os ácidos graxos livres são removidos na etapa de desodorização devido às elevadas temperaturas e baixas pressões utilizadas, que favorecem a volatilização destes compostos (CERIANI; MEIRELLES, 2007; DUMONT; NARINE, 2007; AUED-PIMENTEL et al., 2009).

O Apêndice 2a apresenta a análise de variância da determinação de ácidos graxos livres para os óleos refinados e, conforme observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleos, cujos resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Ácidos graxos livres (% em oleico) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$0,10 \pm 0,01^{bC}$	$0,11 \pm 0,01^{bB}$	$0,13 \pm 0,01^{aD}$	$0,10 \pm 0,00^{bB}$
M2	$0,20 \pm 0,01^{bB}$	$0,10 \pm 0,00^{cB}$	$0,26 \pm 0,02^{aA}$	$0,20 \pm 0,00^{bA}$
M3	$0,21 \pm 0,01^{aA}$	$0,10 \pm 0,00^{bB}$	$0,21 \pm 0,01^{aB}$	$0,10 \pm 0,00^{bB}$
M4	$0,22 \pm 0,01^{aA}$	$0,16 \pm 0,01^{bA}$	$0,21 \pm 0,01^{aB}$	$0,10 \pm 0,01^{cB}$
M5	$0,23 \pm 0,01^{aA}$	$0,17 \pm 0,01^{bA}$	$0,15 \pm 0,00^{cC}$	$0,05 \pm 0,01^{dC}$

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

Entre as marcas estudadas, observa-se para o óleo de soja refinado que os percentuais variaram de 0,10%, M1 a 0,23%, M5. No óleo de canola refinado maiores percentuais foram observados nas marcas M4 e M5 e ambas as marcas diferiram significativamente das demais. No óleo de milho refinado houve variações significativas, exceto para as marcas M3 e M4 e o maior percentual para o óleo de girassol refinado foi obtido para a marca M2 (0,20%).

Entre os diferentes tipos de óleos, os maiores percentuais foram observados para o óleo de milho nas marcas M2, M3 e M4, seguido do óleo de soja, marcas M3, M4 e M5. Os menores percentuais foram encontrados nas marcas M1 para os óleos

de soja, canola e girassol, M2 para o de canola, M3 para os óleos de canola e girassol e M4 e M5 para o óleo de girassol.

Os resultados de ácidos graxos livres obtidos neste trabalho foram próximos aos encontrados por Jorge et al. (2005) para óleos refinados de soja, milho e girassol, cujos teores foram de 0,09, 0,11 e 0,13%, respectivamente. Masuchi et al. (2008), ao avaliar diferentes óleos comerciais de girassol encontraram resultados variando entre 0,03-0,41%. Silva et al. (2010) obtiveram para os óleos de milho, soja e girassol 0,20%.

Por outro lado, outros autores encontraram valores inferiores aos obtidos neste estudo para o óleo de canola refinado. Vidrih, Vidakovič e Abramovič (2010) encontraram teor de 0,085%, enquanto Hutapea et al. (2004) e Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) encontraram teores de 0,08 e 0,04%, respectivamente.

Apesar dos baixos teores de ácidos graxos livres encontrados para os óleos refinados, as diferenças observadas entre o mesmo tipo de óleo e entre as diferentes marcas podem estar relacionadas às condições do processo que foram utilizadas, pois cada indústria de processamento possui parâmetros próprios para refinação, principalmente a temperatura operacional e o tempo de contato do hidróxido de sódio, que variam de uma empresa para outra.

O valor máximo permitido de ácidos graxos livres para óleos refinados pela Resolução ANVISA RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005) e pelo *Codex Alimentarius* (CODEX, 2009) é de 0,3% em ácido oleico. Assim, os valores percentuais de ácidos graxos livres dos óleos refinados avaliados neste estudo estão todos dentro do parâmetro estabelecido pela legislação.

Nos óleos refinados, a marca M1 apresentou médias menores em relação às demais marcas. Entre os tipos de óleos, o de girassol, seguido do óleo de canola foram os que apresentaram menores teores de ácidos graxos livres.

- Índice de peróxidos

A medida do índice de peróxidos em óleos é utilizada como um indicador dos estágios iniciais de oxidação lipídica e é um importante fator relacionado à qualidade dos óleos vegetais comestíveis (FENEMMA, 2000). A análise de variância para o índice de peróxidos dos óleos vegetais brutos (Apêndice 1) apresentou-se

significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação, entre marcas e tipos de óleo e observa-se que o tipo de óleo influencia neste índice, cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Índice de peróxidos (meq O_2/kg) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$3,25 \pm 0,14^{bB}$	$2,16 \pm 0,06^{cBC}$	$1,55 \pm 0,03^{dB}$	$7,51 \pm 0,02^{aC}$
M2	$2,72 \pm 0,06^{cC}$	$3,33 \pm 0,01^{bA}$	$6,14 \pm 0,05^{aA}$	$3,53 \pm 0,10^{bE}$
M3	$1,95 \pm 0,06^{cD}$	$2,42 \pm 0,07^{bB}$	$0,82 \pm 0,02^{dD}$	$9,38 \pm 0,08^{aB}$
M4	$1,98 \pm 0,07^{bD}$	$2,07 \pm 0,05^{bC}$	$1,50 \pm 0,06^{cBC}$	$7,14 \pm 0,14^{aD}$
M5	$6,24 \pm 0,07^{bA}$	$3,38 \pm 0,09^{cA}$	$1,13 \pm 0,06^{dC}$	$15,33 \pm 0,57^{aA}$

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

Ao comparar o índice de peróxidos entre as marcas, o maior índice encontrado para o óleo de soja foi a marca M5 (6,24 meq O_2/kg). Para o óleo de canola, os menores índices foram para as marcas M1 e M4. No óleo de milho houve variação de 0,82 a 6,14 meq O_2/kg, e para o óleo de girassol, os índices entre as marcas variaram significativamente ($p \leq 0,05$), alcançando valores próximos de 15 meq O_2/kg.

Entre os tipos de óleos para a mesma marca, o óleo de girassol apresentou maior índice de peróxidos, exceto para a marca M2, onde observou-se que o maior índice foi para o óleo de milho (6,14 meq O_2/kg).

Os índices de peróxidos obtidos para o óleo de soja bruto foram superiores ao valor de 1,89 meq/kg encontrado por Farhoosh e Tavassoli-Kafrani (2010), enquanto para o óleo de canola bruto, os índices foram inferiores ao encontrado por Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) que obtiveram 6,8 meq O_2/kg, e superiores a 1,94 meq O_2/kg conforme, Farhoosh e Tavassoli-Kafrani (2010).

Os peróxidos são formados devido à intervenção de uma espécie reativa (radical) que reage com o ácido graxo insaturado, que em presença do oxigênio molecular, reagem e são convertidos em outros radicais formando os peróxidos. Considerados como produtos primários de oxidação, os peróxidos podem remover

um átomo de hidrogênio de outra cadeia graxa levando à formação de hidroperóxido e outro radical graxo (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Elevados valores de índice de peróxidos encontrados nos óleos brutos, principalmente de girassol, indicam que, de alguma forma o óleo foi exposto a processo oxidativo, o que pode ter ocorrido durante o preparo da matéria-prima, extração ou armazenamento do óleo (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2012).

A legislação brasileira (BRASIL, 2005) e o *Codex Alimentarius* (CODEX, 2009) estabelecem limite máximo de 15 meq O_2/kg para óleos vegetais brutos. Os valores médios do índice de peróxidos para os óleos brutos estão de acordo com os limites estabelecidos, com exceção do óleo de girassol bruto, marca M5, que ficou pouco acima do limite especificado.

Dentre os tipos de óleos analisados, em média, o menor índice de peróxidos foi obtido para o de milho (2,27 meq O_2/kg). Das cinco marcas analisadas, o óleo de milho obteve menores índices de peróxidos em quatro marcas, divergindo apenas na marca M2, cujo menor índice foi para o óleo de soja.

As análises de variância do índice de peróxidos para os óleos vegetais refinados estudados estão apresentadas no Apêndice 2b. Conforme observado o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) entre as marcas analisadas, cujos resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Índice de peróxidos (meq O_2/kg) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$0,74 \pm 0,03^{D}$	nd	$1,25 \pm 0,06^{B}$	$1,60 \pm 0,03^{D}$
M2	$2,29 \pm 0,11^{A}$	$2,49 \pm 0,01^{A}$	$1,54 \pm 0,03^{A}$	$2,10 \pm 0,03^{B}$
M3	$0,75 \pm 0,01^{D}$	$1,25 \pm 0,04^{D}$	nd	$0,76 \pm 0,01^{E}$
M4	$0,84 \pm 0,02^{C}$	$1,98 \pm 0,05^{B}$	$0,77 \pm 0,01^{C}$	$1,79 \pm 0,09^{C}$
M5	$1,46 \pm 0,01^{B}$	$1,73 \pm 0,02^{C}$	$0,75 \pm 0,00^{C}$	$2,29 \pm 0,06^{A}$

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

A redução do índice de peróxidos nos óleos refinados em relação aos óleos brutos está relacionada com a etapa de clarificação. Nesta etapa ocorre a decomposição dos peróxidos devido à elevada temperatura e vácuo utilizado, além da adsorção dos peróxidos pela terra clarificante utilizada (SHAHIDI, 2005; GHAZANI; GARCÍA-LATTAS; MARANGONI, 2013).

Ao analisar as diferentes marcas para o mesmo tipo de óleo, houve variação significativa entre todas as marcas para o óleo girassol, enquanto, para o óleo de milho não houve diferença significativa entre as marcas M4 e M5. Os maiores índices de peróxidos foram obtidos para as marcas M2 no óleo de canola (2,49 meq O_2/kg) e para as marcas M2 e M5 nos óleos de soja e girassol, respectivamente.

Diversos estudos determinaram índices de peróxidos em matrizes oleicas refinadas. Jorge et al. (2005) obtiveram índices de peróxidos 3,21; 1,00 e 0,13 meq O_2/kg em óleos refinados de soja, milho e girassol, respectivamente. Vidrih, Vidakovič e Abramovič (2010) encontraram para o óleo de soja de 1,18 a 1,67 meq O_2/kg e para o óleo de girassol 0,33 a 1,99 meq O_2/kg. Hutapea et al. (2004) encontraram valores de peróxidos de 1,29 meq O_2/kg para óleo de soja e 0,36 meq O_2/kg para óleo de canola. Silva et al. (2010) encontraram 3,8; 3,2 e 2,9 meq O_2/kg para os óleos de girassol, milho e soja, respectivamente. Kalantzakis et al. (2006) obtiveram 10,3 e 0,8 meq O_2/kg para óleos de soja e girassol, respectivamente.

Os diferentes valores de índice de peróxidos obtidos neste estudo podem estar relacionados ao fato desta análise medir apenas os compostos primários de oxidação, pois esses compostos são instáveis e tendem a formar compostos secundários da oxidação, ou seja, baixa quantidade de peróxidos pode significar início de formação de compostos secundários (O'BRIEN, 2010).

Observa-se que entre os diferentes tipos de óleos, os da marca M3 apresentaram os menores índices de peróxidos. De acordo com as informações fornecidas pela marca M3, isto pode estar relacionado às condições de clarificação, pois neste caso foram utilizadas argilas ácidas numa concentração superior às utilizadas em outros processos, integrada ao uso da terra diatomácea, o que pode ter auxiliado na remoção dos peróxidos. Esta redução pode estar associada, ainda, a temperatura de processo, superior em 10ºC em relação a temperaturas informadas pelas outras marcas, mesmo o tempo de residência sendo aproximadamente 15 minutos inferior. Comportamento similar foi observado para os tipos de óleos da

marca M1, no entanto, a empresa fornecedora dos óleos não informou os parâmetros de processos.

A legislação brasileira (BRASIL, 2005) e o *Codex Alimentarius* (CODEX, 2009) estabelecem limite máximo de 10 meq O_2/kg para óleos vegetais refinados. Os valores médios dos índices de peróxidos para os óleos refinados estão bem abaixo do parâmetro estabelecido.

Das informações obtidas para o índice de peróxidos de óleos vegetais refinados das diferentes marcas estudadas, de maneira geral, o óleo de milho foi o que obteve os menores índices.

- Índice de *p*-anisidina

A análise de variância do índice de *p*-anisidina dos óleos vegetais brutos está apresentado no Apêndice 1. Como observado o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo. O valor de *p*-anisidina é uma medida da quantidade de α e β aldeídos, apesar de ser mais sensível para os aldeídos insaturados do que para os aldeídos saturados, porque os produtos coloridos formados pelos aldeídos insanturados absorvem mais fortemente no comprimento de onda de 350 nm. Este teste é usado para determinar a qualidade dos óleos, a eficiência do processamento e as alterações durante a estocagem (O' BRIEN, 2010).

Dentre as marcas avaliadas, observa-se que houve variação significativa para todas as marcas do óleo de soja ($p \leq 0,05$). Isto indica os diferentes *status* oxidativos para estes óleos (Tabela 8).

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

A formação de produtos de oxidação secundária aumenta durante a estocagem dos óleos, o que pode estar relacionado à presença de umidade, que varia de 300 a 900 mg/kg em óleos vegetais, e consequente variação nos valores de *p*-anisidina (SUJA et al., 2004; ARRUDA et al., 2006; KIM; KIM; LEE, 2014).

Baseado nos dados obtidos, de maneira geral, os óleos de soja e canola apresentaram menores quantidades de α e β aldeídos.

Tabela 8. Índice de *p*-anisidina para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$0,76 \pm 0,02^{bcD}$	$1,00 \pm 0,04^{bC}$	$7,59 \pm 0,15^{aC}$	$0,62 \pm 0,03^{cD}$
M2	$2,05 \pm 0,06^{cB}$	$1,56 \pm 0,03^{dB}$	$14,82 \pm 0,15^{aA}$	$3,37 \pm 0,09^{bB}$
M3	$0,18 \pm 0,12^{dE}$	$0,94 \pm 0,02^{bC}$	$5,81 \pm 0,42^{aD}$	$0,51 \pm 0,01^{cD}$
M4	$1,42 \pm 0,02^{cC}$	$1,15 \pm 0,02^{cC}$	$9,18 \pm 0,20^{aB}$	$2,75 \pm 0,02^{bC}$
M5	$2,05 \pm 0,08^{cA}$	$3,46 \pm 0,08^{cA}$	$7,42 \pm 0,09^{aC}$	$6,65 \pm 0,09^{bA}$

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

De acordo com Shahidi (2005), os óleos brutos podem ter índice de *p*-anisidina de 1 a 3. Neste estudo, 60% das amostras analisadas encontram-se abaixo de 3. Na legislação brasileira, não há limites industriais/comerciais de índices de *p*-inisidina para óleos brutos (BRASIL, 2005).

O Apêndice 2a apresenta a análise de variância do índice de *p*-anisidina para os óleos refinados e, conforme observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo, cujos resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Índice de *p*-anisidina para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$1,98 \pm 0,02^{cD}$	$2,54 \pm 0,09^{bC}$	$2,85 \pm 0,13^{bC}$	$6,57 \pm 0,17^{aB}$
M2	$3,16 \pm 0,10^{cB}$	$2,06 \pm 0,02^{dD}$	$8,49 \pm 0,33^{aA}$	$6,56 \pm 0,35^{bB}$
M3	$2,59 \pm 0,07^{bC}$	$1,22 \pm 0,01^{dE}$	$1,59 \pm 0,02^{cE}$	$5,86 \pm 0,35^{aC}$
M4	$2,33 \pm 0,09^{cC}$	$3,46 \pm 0,03^{bB}$	$6,02 \pm 0,05^{aB}$	$3,19 \pm 0,05^{bD}$
M5	$3,68 \pm 0,17^{cA}$	$5,02 \pm 0,08^{bA}$	$1,97 \pm 0,08^{dD}$	$13,63 \pm 0,23^{aA}$

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

Observa-se que houve variação significativa dos valores de *p*-anisidina entre todas as marcas para os óleos de canola e milho. Os resultados indicaram que o menor índice de *p*-anisidina foi encontrado no óleo de canola marca M3 e elevados índices de *p*-anisidina foram obtidos para o óleo de girassol marcas M1, M2 e M5, assim como no óleo de milho marcas M2 e M4. Elevados valores de *p*-anisidina podem influenciar negativamente na estabilidade dos óleos durante o armazenamento.

O aumento no índice de *p*-anisidina nos óleos refinados ocorre no processo de clarificação, pois nesta etapa acontece a degradação dos peróxidos (compostos primários), devido à ação da terra clarificante. A terra adsorve os peróxidos e catalisa a degradação de hidroperóxidos formando aldeídos e cetonas, ou seja, causando diminuição de peróxidos e aumento de *p*-anisidina (GHAZANI; GARCÍA-LATTAS; MARANGONI, 2013). Sánchez-Machado et al. (2015) ao analisarem o índice de *p*-anisidina em óleo de acácia-branca (*Moringa oleífera)* durante o processo de refinação observaram aumento deste índice na etapa de clarificação.

Do mesmo modo que a etapa de clarificação favorece o aumento de *p*-anisidina, a etapa de desodorização favorece a redução desse índice. Esta redução pode ser de 50–60% do valor encontrado na etapa de clarificação, pois há destilação destes compostos nas condições de trabalho do desodorizador: elevada temperatura, vácuo e injeção de vapor direto. Consequentemente, devido a diferentes condições de processos estabelecidos por cada indústria processadora, explica-se os diferentes resultados obtidos para o mesmo tipo de óleo dentre as diferentes marcas.

Oetterer, Regitano-D'arce e Spoto (2006) encontraram para óleo de soja refinado valores na faixa de 2–4. Arruda et al. (2006) e Wang e Johnson (2001) obtiveram 1,05 e 1,12, respectivamente, para óleo de soja refinado. Neste estudo, obteve-se óleo de girassol valores entre 3,19 e 13,63. Fröhlich et al. (2012) e Casal et al. (2010) encontraram para óleo de girassol valores de 4,5 e 10,0, respectivamente.

Em geral, esses óleos refinados podem ser considerados de boa qualidade, uma vez que apresentaram valores de *p*-anisidina abaixo de 10 (HAMILTON, et al., 1983), exceto o óleo de girassol refinado, marca M5. Isto pode comprometer a estabilidade oxidativa, as características sensoriais e nutricionais deste óleo.

Os óleos brutos apresentaram menores valores de *p*-anisidina em relação aos refinados. Esta característica é própria de óleos brutos, com exceção do óleo de milho, pois no processo de clarificação são utilizadas terras neutras, uma vez que este óleo não apresenta clorofila em sua composição. Para os demais tipos de óleos são utilizadas terras ácido-ativadas. O uso de diferentes terras pode estar associado aos diferentes resultados de *p*-anisidina entre o óleo de milho e os demais tipos de óleos.

- Valor total da oxidação

A confirmação ou não da oxidação lipídica pode ser demostrada pelo valor totox, que é obtida por uma equação que relaciona o valor de índice de peróxidos e o valor de *p*-anisidina. A análise de variância dos óleos vegetais brutos está apresentada no Apêndice 1. Observou-se diferença significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo, cujos resultados estão demostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Valor total da oxidação (totox) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$8,47 \pm 0,29^{cB}$	$5,33 \pm 0,13^{dC}$	$10,69 \pm 0,11^{bC}$	$15,63 \pm 0,06^{aD}$
M2	$7,48 \pm 0,15^{dC}$	$8,21 \pm 0,02^{cB}$	$27,11 \pm 0,12^{aA}$	$10,42 \pm 0,18^{bE}$
M3	$4,01 \pm 0,12^{dE}$	$5,77 \pm 0,11^{cC}$	$7,46 \pm 0,42^{bE}$	$19,27 \pm 0,17^{aB}$
M4	$5,38 \pm 0,12^{cD}$	$5,36 \pm 0,12^{cC}$	$12,17 \pm 0,21^{bB}$	$17,03 \pm 0,30^{aC}$
M5	$16,15 \pm 0,06^{bA}$	$10,43 \pm 0,24^{cA}$	$9,68 \pm 0,19^{dD}$	$37,30 \pm 1,12^{aA}$

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

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

valor de *p*-anisidina, a variação entre os valores para as marcas e tipos de óleos, deve-se a diferentes valores obtidos para estes índices em cada análise.

Os valores totox encontrados para o óleo de soja bruto marcas M2, M3 e M4 foram inferiores a 8,10 obtido por Bachari-Saleh et al. (2013). Em óleo de canola Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) obtiveram 16,4 de totox, sendo este valor superior aos encontrados neste estudo para todas as marcas de óleo de canola bruto.

Em estudo realizado por Lamas, Crapiste e Constenla (2014) com óleo de girassol bruto, estes autores obtiveram 12,93 de valor totox, sendo este resultado inferior ao desta pesquisa exceto para a marca M2. Dyseller e Diffenbacher (2000) consideram que uma matéria graxa está bem conservada quando esta apresenta um valor totox inferior a 10. Elevados valores podem gerar dificuldade durante a refinação e indicam a oxidação lipídica, o que pode influenciar na estabilidade oxidativa de óleos.

A partir dos dados obtidos nas análises supracitadas, observa-se que as indústrias carecem de ajustes de processos, principalmente em relação à obtenção de óleos brutos de girassol e milho. Pode-se citar dentre estes, ajustes na secagem, armazenamento adequado dos grãos e sementes e controle dos parâmetros de extração do óleo. Tudo isso pode interferir tanto no índice de peróxidos, quanto no valor de *p*-anisidina, influenciando, assim, o valor totox utilizado para avaliar a oxidação total.

Foi observado na análise de variância para o valor total da oxidação dos óleos vegetais refinados estudados (Apêndice 2a) que o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo, cujos resultados estão apresentados na Tabela 11.

Houve variação entre todas as marcas para todos os óleos com exceção do óleo de soja, marcas M1 e M4 e, para o óleo de canola, marcas M2 e M4. As marcas com maiores valores totox foram M2 e M5, exceto para o óleo de milho que foram as marcas M2 e M4; enquanto que o menor valor foi observado no óleo de milho para a marca M3 com 1,59.

Os valores totox encontrados neste trabalho foram superiores aos de Arruda et al. (2006) e Bachari-Saleh et al. (2013) que encontraram em óleo de soja refinado valores totox de 1,05 e 2,72, respectivamente. Em óleos de canola foram

mencionados valores de totox de 5,2 (FRÖHLICH et al., 2012; GHAZANI; GARCÍA-LATTAS; MARANGONI, 2013). Para o óleo de girassol, Guiotto et al. (2014) obtiveram 8,1 e Fröhlich et al. (2012) encontraram 20,42, valor superior aos obtidos neste trabalho.

Tabela 11. Valor total da oxidação (totox) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$3,46 \pm 0,06^{cD}$	$2,54 \pm 0,09^{dD}$	$5,35 \pm 0,14^{bC}$	$9,77 \pm 0,20^{aC}$
M2	$7,63 \pm 0,21^{cA}$	$7,05 \pm 0,05^{dB}$	$11,56 \pm 0,28^{aA}$	$10,76 \pm 0,29^{bB}$
M3	$4,09 \pm 0,08^{bC}$	$3,72 \pm 0,07^{bC}$	$1,59 \pm 0,02^{cE}$	$7,38 \pm 0,03^{aD}$
M4	$4,01 \pm 0,13^{cCD}$	$7,43 \pm 0,09^{aB}$	$7,56 \pm 0,05^{aB}$	$6,78 \pm 0,28^{bE}$
M5	$4,96 \pm 0,08^{cB}$	$8,49 \pm 0,10^{bA}$	$2,97 \pm 0,87^{dD}$	$18,20 \pm 0,34^{aA}$

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

Elevado valor obtido para o óleo de girassol na marca M5 deve-se ao índice de *p*-anisidina que foi maior do que nas outras amostras de óleos. Foi observado ainda que para os óleos de milho marca M2 e girassol marcas M2 e M5, os valores de totox foram superiores a 10, que podem estar relacionados aos índices de peróxidos e *p*-anidina das amostras citadas. Os demais óleos apresentaram valor totox dentro do preconizado para óleos refinados, o que indica condições adequadas de processamento e armazenamento desses óleos.

- Extinção específica

A extinção específica fornece informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento. A análise de variância para a extinção específica $K_{233\ nm}$ (dienos conjugados) para óleos brutos de diferentes marcas (Apêndice 1) apresentou diferença significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para interação e efeitos principais para as marcas e tipos de óleo, cujos resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Extinção específica ($K_{233\ nm}$) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$1,83 \pm 0,04^{cCD}$	$1,73 \pm 0,07^{cC}$	$2,82 \pm 0,02^{bC}$	$4,20 \pm 0,02^{aD}$
M2	$1,94 \pm 0,09^{cC}$	$1,89 \pm 0,09^{cB}$	$5,18 \pm 0,13^{bA}$	$6,85 \pm 0,03^{aA}$
M3	$1,73 \pm 0,02^{bD}$	$1,56 \pm 0,03^{cD}$	$1,58 \pm 0,06^{cE}$	$3,45 \pm 0,03^{aE}$
M4	$2,75 \pm 0,04^{cB}$	$2,29 \pm 0,06^{dA}$	$3,75 \pm 0,05^{bB}$	$5,76 \pm 0,02^{aB}$
M5	$5,11 \pm 0,08^{aA}$	$2,36 \pm 0,02^{dA}$	$2,59 \pm 0,06^{cD}$	$4,76 \pm 0,01^{bC}$

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

Das marcas analisadas para o mesmo tipo de óleo, observa-se que não houve diferença significativa entre as marcas M1 e M2; M1 e M3 para o óleo de soja. A marca M3 apresentou os menores valores de extinção específica para os óleos de canola, milho e girassol. A marca M2 apresentou maior valor de extinção para os óleos de milho e girassol.

Para os diferentes tipos de óleos, observa-se que, em média, o óleo de girassol apresentou maiores valores de extinção especifica, o que pode estar relacionado à presença de maior quantidade de ácido linoleico, o que faz com que o óleo se torne mais susceptível à oxidação lipídica (MASUCHI et al., 2008).

As variações encontradas entre o mesmo tipo de óleo e nas diferentes marcas podem estar relacionadas à composição dos ácidos graxos de cada óleo, pois, se os parâmetros de extração e armazenamento dos óleos brutos não forem devidamente respeitados, o teor de ácidos graxos poli-insaturados presentes no óleo estará diretamente relacionado ao valor de dienos conjugados (SHAHIDI, 2005).

O Apêndice 2a apresenta a análise de variância para extinção específica para os óleos vegetais refinados ($K_{233\ nm}$) e observa-se que o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleos, cujos resultados encontram-se na Tabela 13.

Dentre as marcas estudadas, a M3, foi a que apresentou menor valor de $K_{233\ nm}$ e dentre os tipos de óleos, o de milho, apresentou os menores valores de extinção específica.

Tabela 13. Extinção específica ($K_{233\ nm}$) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$3,93 \pm 0,05^{aC}$	$3,54 \pm 0,00^{cD}$	$2,30 \pm 0,04^{dC}$	$3,69 \pm 0,09^{bC}$
M2	$3,91 \pm 0,01^{cC}$	$4,70 \pm 0,08^{bB}$	$3,73 \pm 0,01^{dA}$	$4,96 \pm 0,07^{aA}$
M3	$3,36 \pm 0,01^{aD}$	$2,86 \pm 0,01^{bE}$	$1,54 \pm 0,03^{dD}$	$2,24 \pm 0,03^{cE}$
M4	$4,22 \pm 0,03^{bB}$	$4,50 \pm 0,06^{aC}$	$3,44 \pm 0,02^{cB}$	$3,36 \pm 0,01^{cD}$
M5	$5,71 \pm 0,03^{aA}$	$5,04 \pm 0,01^{bA}$	$2,28 \pm 0,03^{dC}$	$3,94 \pm 0,04^{cB}$

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

De maneira geral, os óleos refinados apresentaram maiores valores de $K_{233\ nm}$ quando comparados aos óleos brutos, como pode-se observar neste estudo em relação aos óleos de soja e canola. Tal fato acontece porque durante a etapa de desodorização são utilizadas elevadas temperaturas e consequentemente, pode ocorrer aumento dos níveis de dienos conjugados (TAYLOR, 2005). Bachari-Saleh et al. (2013) ao elevarem a temperatura na etapa de desodorização de 90 para 260ºC na refinação do óleo de soja observaram aumento significativo nos valores de dienos conjugados.

A redução nos valores de extinção para óleos refinados de milho e girassol em relação aos óleos brutos pode ser explicada, pois durante a etapa de desodorização, a indústria utiliza temperaturas menores para estes óleos devido a questões sensoriais*. Essa variação de temperatura, consequentemente, influencia na formação de dienos conjugados.

Os resultados encontrados neste trabalho para $K_{233\ nm}$ foram semelhantes aos obtidos por Alves et al. (2005); Carvalho (2007) e Tanamati (2008) para óleos refinados de soja, cujos valores foram de 1,81; 6,30 e 4,28, respectivamente. Oliveira (2003) encontrou para o óleo refinado de milho valor de 2,73 e para óleo de canola o valor de 5,21. Elisia et al. (2013) obtiveram valores de 4,70; 4,20; 3,60 e 5,20 para os óleos de soja, canola, milho e girassol, respectivamente.

* Informação obtida com a empresa fornecedora de uma das marcas estudadas.

Não há limites de dienos estabelecidos na legislação brasileira para estes óleos vegetais estudados. Porém, espera-se que esses valores sejam baixos em óleos vegetais recém-refinados.

No Apêndice 1 encontra-se a análise de variância para extinção específica (trienos conjugados) dos óleos vegetais brutos ($K_{270\ nm}$). O teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo. Na Tabela 14 são mostrados os resultados.

Tabela 14. Extinção específica medida ($K_{270\ nm}$) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$0,32 \pm 0,01^{dAB}$	$0,42 \pm 0,01^{bB}$	$1,06 \pm 0,03^{bB}$	$0,39 \pm 0,01^{cD}$
M2	$0,33 \pm 0,00^{aA}$	$0,41 \pm 0,00^{cB}$	$1,26 \pm 0,01^{aA}$	$0,72 \pm 0,00^{bA}$
M3	$0,25 \pm 0,00^{cC}$	$0,35 \pm 0,00^{bC}$	$0,60 \pm 0,00^{aD}$	$0,36 \pm 0,01^{bE}$
M4	$0,30 \pm 0,00^{dB}$	$0,39 \pm 0,01^{cB}$	$1,05 \pm 0,01^{aB}$	$0,56 \pm 0,01^{bB}$
M5	$0,27 \pm 0,01^{dC}$	$0,56 \pm 0,01^{bA}$	$0,68 \pm 0,00^{aC}$	$0,53 \pm 0,01^{cC}$

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

Analisando os óleos brutos, observa-se que independentemente do tipo de óleo, houve variação entre as marcas. Em geral, baixos valores de trienos conjugados estão relacionados com matéria-prima de boa qualidade.

A extinção específica em 270 nm reflete a formação dos trienos conjugados e de compostos secundários durante o processo de oxidação, que é proporcional à absorção de oxigênio no óleo. Dos resultados entre as marcas, a M3 apresentou menores valores de trienos conjugados, indicando que o processo oxidativo foi menor para esta marca. Em relação ao tipo de óleo, o de soja apresentou, em média, 0,29 desse composto, enquanto que o óleo de milho teve, em média, 0,93.

O Apêndice 2a apresenta a análise de variância para extinção específica para os óleos vegetais refinados ($K_{270\ nm}$). Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Extinção específica ($K_{270\ nm}$) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$1,56 \pm 0,03^{bA}$	$1,16 \pm 0,06^{dB}$	$1,26 \pm 0,01^{cD}$	$3,48 \pm 0,01^{aC}$
M2	$1,23 \pm 0,02^{cC}$	$0,77 \pm 0,01^{dC}$	$1,81 \pm 0,00^{bB}$	$3,62 \pm 0,01^{aA}$
M3	$1,35 \pm 0,01^{bB}$	$0,71 \pm 0,01^{cC}$	$0,73 \pm 0,00^{cE}$	$3,33 \pm 0,01^{aB}$
M4	$1,59 \pm 0,01^{cA}$	$1,22 \pm 0,02^{dB}$	$2,32 \pm 0,01^{aA}$	$1,75 \pm 0,01^{bE}$
M5	$1,25 \pm 0,02^{dC}$	$2,42 \pm 0,02^{bA}$	$1,63 \pm 0,06^{cC}$	$2,31 \pm 0,01^{aD}$

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

Com relação aos óleos refinados, os óleos de canola, marcas M2 e M3, apresentaram menores valores de trienos conjugados o que pode estar associado à quantidade de ácido linoleico, uma vez que este tipo de óleo contém menores percentuais deste ácido graxo quando comparado com os demais óleos estudados e de milho, marca M3. Ainda, as condições de refinação utilizadas pelas indústrias tais como as diferentes concentrações de terras clarificantes podem influenciar na obtenção de baixos valores de trienos conjugados. Por outro lado, o óleo de girassol, que possui em sua composição cerca de 70% de ácido linoleico (MASUCHI et al., 2008) apresentou, em média, os maiores valores de extinção medida a 270 nm.

Os óleos de milho e girassol refinados apresentaram diferença significativa entre todas as marcas avaliadas. Esta diferença acontece devido à formação dos trienos conjugados a partir de ácidos graxos insaturados como ácido linoleico (C18:2), cujo percentual varia na matéria-prima utilizada para obtenção dos óleos vegetais (AUED-PIMENTEL et al., 2008).

Os valores de $K_{270\ nm}$ para o óleo de soja refinado estudado foram similares ao encontrado por Alves et al. (2005) que obtiveram 1,20. Por outro lado, Carvalho (2007) e Tanamati (2008) obtiveram para óleo de soja refinado 3,0 e 2,18, respectivamente. Oliveira (2003) encontrou para o óleo refinado de milho 1,27 e para óleo de canola 0,63 de extinção específica. Elisia et al. (2013) obtiveram valores para os óleos de soja, canola, milho e girassol de 2,0; 0,5; 1,8 e 1,5, respectivamente.

Elisia et al. (2013), quando estudaram 13 diferentes tipos de óleos vegetais, assim como neste estudo, também observaram que os valores de dienos conjugados foram consideravelmente maiores do que os valores de trienos conjugados nos óleos vegetais avaliados.

O valor de extinção especifica ($K_{270\ nm}$) permitido pela Instrução Normativa nº 1 de 30 de janeiro de 2012 do MAPA (BRASIL, 2012) para azeite de oliva refinado é de 1,1 ± 0,16. Exceto para os óleos de canola marcas M2 e M3 e de milho marca M3, os demais resultados obtidos neste estudo encontram-se superiores a este limite. Destacou-se entre os tipos de óleos, o de canola, que apresentou, em média, o menor valor para trienos conjugados (1,26).

Observou-se aumento das extinções específicas ($K_{270\ nm}$) analisando os óleos refinados em relação aos óleos brutos, Tabelas 15 e 14, respectivamente. Na etapa de clarificação são favorecidos fenômenos de superfície, oxidação e desidratação. A formação de sistemas conjugados é atribuída à desidratação de epóxidos, resultantes do processo de oxidação dos óleos, pela ação da terra clarificante (AUED-PIMENTEL et al., 2008).

- Matéria insaponificável

O Apêndice 1 apresenta a análise de variância da matéria insaponificável para óleos brutos de soja, canola, milho e girassol. Como observado o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleos. A Tabela 16 mostra os resultados das médias submetidas ao teste de Tukey.

Houve diferença significativa entre as marcas analisadas, e a marca M4 foi a que apresentou os menores percentuais de matéria insaponificável para os óleos de soja, canola e girassol. Entre os tipos de óleos, o de soja apresentou os menores teores (0,56–1,32%) enquanto o de milho apresentou os maiores (2,07–2,84%).

Em geral, os óleos possuem pequenas quantidades de matéria insaponificável, que consiste de tocoferóis, fitosteróis, carotenoides, compostos fenólicos, hidrocarbonetos, bem como pigmentos e minerais que também podem estar presentes (SHAHIDI, 2005; SINGH, 2013). Estes componentes variam nos diferentes tipos de óleos e suas proporções dependem da matéria-prima inicial.

Tabela 16. Matéria insaponificável (%) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$1,32 \pm 0,03^{dA}$	$1,65 \pm 0,01^{bB}$	$2,24 \pm 0,04^{aC}$	$1,48 \pm 0,07^{cA}$
M2	$1,05 \pm 0,02^{cC}$	$1,65 \pm 0,01^{bB}$	$2,84 \pm 0,11^{aA}$	$1,10 \pm 0,02^{cC}$
M3	$1,19 \pm 0,06^{dB}$	$1,79 \pm 0,02^{bA}$	$2,07 \pm 0,09^{aD}$	$1,45 \pm 0,05^{cA}$
M4	$0,56 \pm 0,01^{bD}$	$0,64 \pm 0,03^{bC}$	$2,41 \pm 0,03^{aB}$	$0,67 \pm 0,01^{bD}$
M5	$1,11 \pm 0,02^{dBC}$	$1,75 \pm 0,05^{bAB}$	$2,47 \pm 0,13^{aB}$	$1,37 \pm 0,01^{cB}$

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

A análise de variância da matéria insaponificável dos óleos vegetais refinados estão apresentadas no Apêndice 2a. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo. Os resultados das médias estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Matéria insaponificável (%) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$1,27 \pm 0,02^{cA}$	$0,98 \pm 0,04^{dB}$	$1,59 \pm 0,07^{aC}$	$1,43 \pm 0,06^{bA}$
M2	$0,90 \pm 0,04^{cB}$	$1,02 \pm 0,05^{bB}$	$1,92 \pm 0,02^{aB}$	$1,03 \pm 0,03^{bC}$
M3	$0,61 \pm 0,02^{cC}$	$0,63 \pm 0,01^{cC}$	$0,91 \pm 0,04^{aE}$	$0,77 \pm 0,01^{bD}$
M4	$0,15 \pm 0,00^{dD}$	$0,62 \pm 0,03^{bC}$	$1,06 \pm 0,02^{aD}$	$0,32 \pm 0,02^{cE}$
M5	$0,93 \pm 0,02^{cB}$	$1,12 \pm 0,04^{bA}$	$2,34 \pm 0,01^{aA}$	$1,14 \pm 0,04^{bB}$

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

Para os óleos refinados, observa-se que houve variações na quantidade de matéria insaponificável entre 0,15%, para o óleo de soja, marca M4 e 2,34%, para o óleo de milho, marca M5. Entre os tipos de óleos, observa-se, em média, os menores percentuais para o óleo de soja seguido do de canola. Fuentes et al. (2013) obtiveram teores de matéria insaponificável de 0,50 e 0,70% para óleos

refinados de soja e canola, respectivamente, dados próximos aos encontrados neste estudo para as mesmas matrizes oleicas.

Valores de 1,01 e 0,51% para o óleo de girassol foram encontrados por Martín-Polvillo, Márquez-Ruiz e Dobarganes (2004) e Latif e Anwar (2009), respectivamente. Neste estudo, os valores para o óleo de girassol variaram entre 0,77 e 1,43%.

A diferença nos teores de matéria insaponificável obtida para as diferentes marcas e tipos de óleos está relacionada à quantidade de compostos minoritários. Estes são os maiores constituintes da matéria insaponificável e são influenciados pelo tipo de matéria-prima e processo utilizado nas refinarias (O'BRIEN, 2010).

Shahidi (2005) menciona que a matéria insaponificável pode ser ligeiramente diminuída durante o processo de refinação, pois na etapa de desodorização, por exemplo, devido à elevada temperatura utilizada, há reduções, sobretudo, de esteróis e carotenoides que fazem parte da matéria insaponificável.

Neste estudo, a maior redução foi para o óleo de canola com 42%, enquanto que os óleos de soja e milho reduziram aproximadamente 26% e a menor redução foi obtida para o óleo de girassol (22%).

Para óleos brutos e refinados, O'Brien (2010) estabelece faixas de matéria insaponificável entre 0,6 e 1,6% para óleo de soja; 1,3 a 2,3 para óleo de milho; 0,3 a 1,3 para óleo de girassol. Já pelo *Codex Alimentarius* (2009), os limites estabelecidos são: ≤ 1,5% para óleo de soja; ≤ 2,0% para óleo de canola; ≤ 2,8% para óleo de milho; ≤ 1,5% para óleo de girassol. Excetuando o óleo de milho bruto da marca M2, todos os óleos vegetais avaliados neste estudo estão dentro dos níveis estabelecidos pelo *Codex Alimentarius.*

A matéria insaponificável em óleo de milho, tanto bruto como refinado, foi maior que em outros óleos, pois cerca de 60% desta matéria é composta de esteróis e a maioria se encontra esterificada aos ácidos graxos (JORGE, 2009).

- Índice de estabilidade oxidativa

A análise de variância para o índice de estabilidade oxidativa dos óleos brutos apresentou diferença significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo (Apêndice 1), cujas médias estão

apresentadas na Tabela 18. O índice de estabilidade oxidativa é a medida da resistência dos lipídios à oxidação, que é influenciada por fatores tais como a temperatura e concentração de componentes minoritários entre outros.

Tabela 18. Índice da estabilidade oxidativa (h) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$7,30 \pm 0,22^{cB}$	$10,58 \pm 0,09^{bAB}$	$15,70 \pm 0,23^{aC}$	$4,64 \pm 0,19^{dA}$
M2	$26,88 \pm 0,85^{aA}$	$10,88 \pm 0,10^{bA}$	$2,93 \pm 0,07^{eE}$	$5,40 \pm 0,06^{cA}$
M3	$6,87 \pm 0,21^{cB}$	$9,98 \pm 0,01^{bAB}$	$22,81 \pm 0,21^{aA}$	$4,69 \pm 0,18^{dA}$
M4	$26,80 \pm 0,97^{aA}$	$10,22 \pm 0,13^{cAB}$	$12,90 \pm 0,21^{bD}$	$5,23 \pm 0,08^{dA}$
M5	$4,38 \pm 0,10^{cC}$	$10,68 \pm 0,34^{bAB}$	$17,55 \pm 0,55^{aB}$	$1,66 \pm 0,04^{dB}$

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

A estabilidade oxidativa dos óleos brutos variou de 4,38 a 26,88 h para óleo de soja, de 9,98 a 10,88 h para óleo de canola, de 2,93 a 22,81 h para óleo de milho e de 1,66 a 5,40 h para óleo de girassol (Tabela 18). Os óleos brutos, em geral, possuem elevada estabilidade, pois possuem maiores quantidades de antioxidantes naturais (TAYLOR, 2005).

Entretanto, para o óleo de soja marca M5, observa-se baixa estabilidade oxidativa, assim como para os óleos de milho marca M2 e girassol marca M5. Tal fato pode estar associado à degradação oxidativa, pois, estes óleos apresentaram altos valores totox. Baixos valores de estabilidade oxidativa podem ainda estar relacionados à presença de metais nos óleos, principalmente íons de cobre e ferro, e à presença de fósforo, que são conhecidos por serem pró-oxidantes eficazes na oxidação lipídica e agirem acelerando a deterioração do óleo (BREVEDAN; CARELLI; CRAPISTE, 2000). Ruiz-Méndez; Márquez-Ruiz; Dobarganes (1997) observaram que o óleo de soja contendo elevada quantidade de fósforo resultou em menor estabilidade oxidativa, pois o óleo com 580 mg/kg de fósforo obteve estabilidade oxidativa de 5 h, e o óleo com 86 mg/kg de fósforo obteve 14,4 h.

Pode-se inferir que as menores estabilidades oxidativas para o óleo de girassol quando comparadas com as estabilidades dos demais óleos estudados, ocorrem devido à baixa ou inexistência de teores de γ- e δ-tocoferóis (TASAN; DEMIRCI, 2005). Além disso, a presença do ácido graxo linoleico, que é altamente susceptível à oxidação, provoca aumento da velocidade da reação de oxidação diminuindo a estabilidade oxidativa desse óleo (CRAPISTE; BREVEDAN; CARELLI, 1999).

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

Wang e Johnson (2001) encontraram índice de estabilidade oxidativa de 15 h para óleo de soja bruto, valor intermediário ao obtido para o óleo de soja deste estudo. A estabilidade oxidativa do óleo de milho bruto foi superior à encontrada por Dolde e Wang (2011) que obtiveram 11,57 h, exceto para a marca M2, nas mesmas condições de análises deste estudo. Para o óleo de girassol bruto, a estabilidade oxidativa média foi inferior ao resultado encontrado por Lamas, Crapiste e Constenla (2014) que obtiveram 17,25 h.

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

Os óleos de soja e milho apresentaram estabilidades oxidativas médias, de 14,45 e 14,40 h, respectivamente, sendo superiores às médias dos óleos de canola e girassol, 10,47 e 4,32 h, respectivamente.

A análise de variância para o índice da estabilidade oxidativa para óleos vegetais refinados de diferentes marcas está representada no Apêndice 2a. Observa-se diferença significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e

interação entre marcas e tipos de óleo. Os índices variaram de 4,56 h para o óleo de girassol marca M5 até 14,65 h, no óleo de soja marca M1, conforme a Tabela 19.

Tabela 19. Índice da estabilidade oxidativa (h) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$14,65 \pm 0,21^{aA}$	$9,66 \pm 0,25^{bA}$	$10,12 \pm 0,34^{bC}$	$5,07 \pm 0,17^{cC}$
M2	$8,21 \pm 0,43^{cC}$	$9,57 \pm 0,23^{bA}$	$10,65 \pm 0,15^{aC}$	$6,30 \pm 0,20^{dB}$
M3	$7,70 \pm 0,34^{bC}$	$7,58 \pm 0,32^{bB}$	$11,40 \pm 0,13^{aB}$	$5,80 \pm 0,21^{cB}$
M4	$9,33 \pm 0,13^{bB}$	$9,22 \pm 0,16^{bA}$	$10,33 \pm 0,08^{aC}$	$7,75 \pm 0,07^{cA}$
M5	$7,91 \pm 0,28^{bC}$	$6,24 \pm 0,16^{cC}$	$12,72 \pm 0,38^{aA}$	$4,56 \pm 0,14^{dC}$

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

Diversos autores determinaram a estabilidade oxidativa em diferentes tipos de óleos nas mesmas condições desse estudo e também observaram variações na estabilidade oxidativa. Vidrih, Vidakovič e Abramovič (2010), Farhoosh (2007), Wang et al. (2010), Wang e Johnson (2001) encontraram para óleo de soja refinado índices de estabilidade oxidativa de 6,20–8,8 h; 7,58–8,69 h; 9,46 h e 5 h, respectivamente. Fröhlich et al. (2012) e Chiavaro et al. (2010) encontraram para óleo de canola 8,8 h e 10,4 h, respectivamente. Masuchi et al. (2008) encontraram 3,8–6,3 h de estabilidade oxidativa e Casal et al. (2010) encontraram 5,30–7,82 h, para óleo de girassol refinado.

Durante as etapas de degomagem, neutralização e desodorização, os tocoferóis, esteróis, carotenoides e compostos fenólicos são reduzidos, o que contribui para a diminuição da estabilidade dos óleos (DE GREYT; KELLENS, 2005). Esta variabilidade da estabilidade oxidativa nos diferentes tipos de óleos pode estar relacionada à presença dos antioxidantes naturais, ao grau de instauração dos ácidos graxos, ou aos antioxidantes sintéticos, que são adicionados aos óleos refinados para evitar a oxidação e mantê-los estáveis.

O óleo de soja marca M1 apresentou maior estabilidade oxidativa (14,65 h) diferindo significativamente ($p \leq 0,05$) das demais marcas. Esta amostra apresentou baixos valores de peróxidos (0,74 meq O_2/kg) e totox (3,46) e elevada quantidade de

compostos fenólicos (121,07 mg EAG/kg) em relação às outras marcas de óleo de soja, o que pode ter contribuído para o elevado índice da estabilidade oxidativa.

A estabilidade do óleo de canola é limitada principalmente pela presença de ácido linolênico na sua composição o que coloca este óleo próximo ao óleo de soja em relação à estabilidade oxidativa (PRZYBYLSKI et al., 2005). Conforme os resultados obtidos para o óleo de canola, houve diferença significativa em relação ao óleo de soja, exceto entre as marcas M3 e M4.

O óleo de milho refinado não apresentou diferença significativa entre as marcas M1, M2 e M4. Mesmo sendo altamente poli-insaturado este óleo contém baixa quantidade de ácido linolênico e estes ácidos graxos podem estar distribuídos de forma não casual nas moléculas dos triacilgliceróis. A maior parte dos ácidos graxos insaturados que encontra-se esterificado na posição 2 dos triacilgliceróis é menos reativa, o que contribui para a estabilidade desse óleo (O'BRIEN, 2010).

O óleo de girassol é um óleo poli-insaturado, principalmente devido à presença do ácido linoleico, consequentemente, torna-o menos estável a altas temperaturas do que outros óleos (SHENA et al., 1997).

No óleo de girassol refinado pode-se observar menores índices de estabilidade oxidativa em relação aos outros óleos estudados. Neste óleo, o ácido linoleico está presente em quantidade considerável, porém, propicia à oxidação, diminuindo a estabilidade oxidativa dos óleos (MASUCHI et al., 2008). Assim como no óleo de girassol bruto, os refinados ou não apresentaram os isômeros γ- e δ-tocoferóis ou os resultados foram muito baixos, o que pode ter contribuído para menor estabilidade oxidativa.

Dentre os óleos refinados estudados, o que apresentou maior estabilidade oxidativa foi o óleo de milho com 11,04 h e menor estabilidade foi o óleo de girassol com 5,90 h, em média. O processo de refinação provocou reduções para a estabilidade oxidativa, 33,84% para o óleo de soja, 23,33% para o óleo de milho e 19,29 % para o de canola.

- Considerações

Pelos resultados das análises físico-químicas, independentemente das marcas estudadas, considerando as médias gerais para os diferentes óleos brutos,

pode-se apontar que o óleo de soja apresentou melhor qualidade do ponto de vista dos ácidos graxos livres (0,84%), índice de *p*-anisidina (1,29) e $K_{270\ nm}$ (0,29); enquanto o de canola teve 7,02 de totox e 1,97 de $K_{233\ nm}$ e, por último, o de milho com índice de peróxidos de 2,23 meq/kg. Os óleos de soja e milho exibiram maiores índices de estabilidade oxidativa (14 h), enquanto o óleo de milho obteve maior quantidade de matéria insaponificável (2,41%) que os demais, ambos os parâmetros são desejáveis em óleos vegetais.

Já para os óleos refinados, o de soja apresentou, em média, menores teores de índice de *p*-anisidina (2,75) e totox (4,83); o de canola obteve 1,26 de $K_{270\ nm}$; o de milho 1,07 meq/kg de índice de peróxidos e 2,66 de $K_{233\ nm}$; o de girassol apenas 0,09% de ácidos graxos livres. O óleo de milho se destacou, ainda, com maiores teores de matéria insaponificável (1,78%) e índice de estabilidade oxidativa (11 h) sobre os demais.

5.2 Análises de compostos bioativos

- Fitosteróis

Os fitosteróis estão naturalmente presentes em vegetais, sendo os óleos então umas das principais fontes. As análises de variância da composição de fitosteróis dos óleos vegetais brutos estão apresentadas nos Apêndices 3a e 3b. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo, cujos resultados das médias para estes compostos estão apresentados na Tabela 20.

Entre as marcas de óleos brutos, os fitosteróis totais foram quantificados em maiores quantidades nos óleos de soja marca M1, canola marca M3, milho marca M2 e girassol marca M1. Nos óleos brutos, os fitosteróis totais variaram de 261,82 mg/100 g para o óleo de soja a 1.927,38 mg/100 g para o óleo de milho.

O β-sitosterol é o isômero predominante em óleos vegetais e foi detectado em maiores concentrações no óleo de milho (804,42–1.848,97 mg/100 g), seguido de canola (483,57–750,78 mg/100 g), girassol (278,64–441,71 mg/100 g) e soja (247,00–340,10 mg/100 g). Para o campesterol observou-se maiores quantidades

nos óleos de canola e milho, cujos valores médios foram 53,04 e 46,69 mg/100 g, respectivamente.

Nos óleos brutos de soja marca M1, milho marca M2 e girassol todas as marcas foi identificado o isômero saturado estigmastanol. Assim, esses óleos estariam menos sujeitos à degradação por oxidação. No entanto, a presença de carbonos terciários na estrutura os tornam propensos à degradação e à formação de compostos oxidados, perdendo mais rapidamente sua qualidade tecnológica e nutricional (O'BRIEN, 2010).

O isômero brassicasterol foi identificado apenas no óleo de canola, e em maior quantidade para a marca M3 (60,55 mg/100 g), enquanto a marca M5 foi a que apresentou o menor teor para esse isômero (39,24 mg/100 g). Ghazani, García-Llatas e Marangoni (2013) ao analisar os fitosteróis em óleo de canola bruto obtiveram 32,5 mg/100 g de brassicasterol, valor inferior aos encontrados neste estudo.

O isômero Δ-7-avenasterol foi identificado nos óleos de milho marcas M2 a M5. No óleo de girassol houve variação deste de 1,64–15,59 mg/100 g. Fine et al. (2015) relataram que em diversos estudos, o óleo de girassol bruto apresentou o isômero Δ-7-avenasterol variando de 9,2–22,1 mg/100 g.

A variabilidade observada nos teores de fitosteróis entre as marcas e tipos de óleos pode estar relacionada com as diferentes variedades das matérias-primas utilizadas na obtenção dos respectivos óleos, atribuída aos fatores genéticos e ao local de plantio, além das diferenças da composição de ésteres de ácidos graxos e esteróis livres (PIIRONE et al., 2000; YAMAYA et al., 2007) como também pode estar relacionada com a dificuldade da indústria na padronização dos processos.

Pelo *Codex Alimentarius* (2009), os fitosteróis totais para óleos brutos variam de 180–450 mg/100 g para o óleo de soja; 450–1.130 mg/100 g para óleo de canola; 700–2.210 mg/100 g para óleo de milho e 240–500 mg/100 g para óleo de girassol. Assim, os valores de fitosteróis totais obtidos no presente estudo estão de acordo com estes limites estabelecidos. Os óleos vegetais que destacaram-se em relação aos fitosteróis totais foram os óleos de milho (834,51–1.927,38 mg/100 g) seguido do óleo de canola (567,00–880,20 mg/100 g).

Tabela 20. Fitosteróis (mg/100 g) para óleos brutos de diferentes marcas.

Fitosteróis/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
Campesterol				
M1	22,13 ± 0,26^{cA}	48,14 ± 0,53^{bD}	49,37 ± 0,28^{aC}	10,60 ± 0,37^{dA}
M2	16,24 ± 0,03^{cD}	52,87 ± 0,67^{bB}	63,39 ± 0,27^{aA}	10,05 ± 0,24^{dA}
M3	14,26 ± 0,46^{cE}	68,87 ±0,35^{aA}	28,75 ± 0,05^{bE}	9,14 ± 0,05^{dB}
M4	21,07 ± 0,12^{bB}	51,16 ± 0,12^{aC}	50,72 ± 0,17^{aB}	10,57 ± 0,5^{cA}
M5	17,12 ± 0,06^{cC}	44,18 ± 0,27^{aE}	41,20 ± 0,18^{bD}	7,16 ± 0,06^{dC}
Brassicasterol				
M1	nd	43,28 ± 0,40^{C}	nd	nd
M2	nd	45,45 ± 0,49^{B}	nd	nd
M3	nd	60,55 ± 0,73^{A}	nd	nd
M4	nd	45,11 ± 0,08^{B}	nd	nd
M5	nd	39,24 ± 0,20^{D}	nd	nd
Estigmasterol				
M1	nd	nd	6,19 ± 0,03	9,40 ± 1,11^{A}
M2	nd	nd	nd	6,72 ± 0,21^{B}
M3	nd	nd	nd	10,61 ± 0,07^{A}
M4	nd	nd	nd	6,35 ± 0,08^{B}
M5	nd	nd	nd	6,22 ± 0,06^{B}
β-sitosterol				
M1	340,10 ± 0,66^{dA}	585,79 ± 1,65^{bD}	1.316,26 ± 0,88^{aC}	441,71 ± 1,40^{cA}
M2	286,83 ± 1,07^{dC}	620,08 ± 0,10^{bB}	1.848,97 ± 1,87^{aA}	348,70 ± 0,19^{cC}
M3	247,00 ± 0,86^{dE}	750,78 ± 1,42^{bA}	804,42 ± 1,34^{aE}	305,62 ± 0,27^{cD}
M4	313, 60 ± 0,31^{dB}	591,75 ± 0,16^{bC}	1.379,84 ± 0,11^{aB}	371,64 ± 0,51^{cB}
M5	274, 53 ± 0,22^{dD}	483,57 ± 0,33^{bE}	1.130,30 ± 0,11^{aD}	278,64 ± 0,25^{cE}
Estigmastanol				
M1	7,85 ±0,60	nd	nd	20,41 ± 0,23^{A}
M2	nd	nd	13,37 ± 0,59	14,74 ± 0,66^{B}
M3	nd	nd	nd	14,53 ± 0,32^{BC}
M4	nd	nd	nd	13,38 ± 0,19^{D}
M5	nd	nd	nd	13,51 ± 0,35^{CD}
Δ-7-avenasterol				
M1	nd	nd	nd	2,26 ± 0,03^{C}
M2	nd	nd	1,64 ± 0,03^{C}	1,77 ± 0,04^{C}
M3	nd	nd	1,34 ± 0,20^{C}	1,64 ± 0,05^{C}
M4	nd	nd	12,33 ± 0,38^{A}	14,03 ± 0,40^{B}
M5	nd	nd	5,59 ± 0,29^{B}	15,59 ± 0,32^{A}
Total				
M1	370,08 ± 0,82^{dA}	677,20 ± 1,53^{bD}	1.371,82 ± 1,10^{aC}	484,38 ± 0,72^{cA}
M2	303, 07 ± 1,08^{dC}	718,40 ± 0,28^{bB}	1.927,38 ± 1,84^{aA}	381,93 ± 1,04^{cC}
M3	261,82 ± 0,49^{dE}	880,20 ± 1,39^{aA}	834,51 ± 1,28^{bE}	341,54 ± 0,25^{cD}
M4	334,67 ± 0,30^{dB}	688,02 ± 0,17^{bC}	1.442,88 ± 0,62^{aB}	415,97 ± 0,42^{cB}
M5	291,69 ± 0,26^{dD}	567,00 ± 0,14^{bE}	1.177,19 ± 0,12^{aD}	321,14 ± 0,16^{cE}

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

Foi obtida boa correlação ($p \leq 0,01$), entre a matéria insaponificável e fitosteróis totais ($r = 0,85$) indicando que os óleos que contêm maior quantidade de matéria insaponificável apresentam maiores teores de fitosteróis.

As análises de variância da composição de fitosteróis dos óleos vegetais refinados estão apresentadas nos Apêndices 4a e 4b. Como observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo e os resultados das médias estão apresentados na Tabela 21.

Durante a refinação, a quantidade de fitosteróis diminui, principalmente nas etapas de neutralização e desodorização. A diminuição ocorre devido às soluções alcalinas empregadas na neutralização, pois são removidos com os sabões formados nesta etapa. Durante a desodorização, a destilação e a esterificação parcial, ocorre a desidratação de esteróis livres devido a temperaturas elevadas e baixa condições de pressão, o que contribui para a sua perda. Além disso, terras de branqueamento também contribuem para esta redução, pois estas causam a decomposição dos fitosteróis em hidrocarbonetos insaturados como resultado do aquecimento ou hidrólise catalisada por ésteres (GHAZANI; GARCÍA-LATTAS; MARANGONI, 2013).

Independente dos óleos, os maiores teores de fitosteróis totais foram obtidos para a marca M2. O óleo de soja variou de 226,34–255,62 mg/100 g; canola de 476,48–615,67 mg/100 g; milho de 738,15–1.170,89 mg/100 g e girassol 276,79–401,48 mg/100 g (Tabela 21). Pode-se comparar esses resultados com os encontrados por Winkler, Warner e Glynn (2007) que obtiveram para os óleos refinados de soja, milho e girassol valores de 281, 884,7 e 425,5 mg/100g de fitosteróis totais, respectivamente.

Já para o β-sitosterol esses autores encontraram 181 e 611,8 mg/100 g para óleos refinados de soja e milho, respectivamente, valores menores que os obtidos neste estudo. Já para o óleo de girassol esses mesmos autores encontraram 425,5 mg/100 g valor superior aos obtidos nesta pesquisa.

O Δ-7-avenasterol é um isômero identificado em baixas quantidades em óleos vegetais e neste trabalho foi encontrado apenas nos óleos de milho e girassol. No óleo de milho foi identificado apenas nas marcas M3, M4 e M5, cujos valores oscilaram de 0,56–5,56 mg/100 g.

Tabela 21. Fitosteróis (mg/100 g) para óleos refinados de diferentes marcas.

Fitosteróis/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
Campesterol				
M1	13,40 ± 0,20^{cB}	36,05 ± 0,43^{aB}	32,28 ± 0,16^{bC}	7,69 ± 0,59^{dB}
M2	12,67 ± 0,75^{cBC}	45,19 ± 0,13^{aA}	41,76 ± 0,31^{bA}	10,48 ± 0,08^{dA}
M3	12,53 ± 0,41^{cC}	45,35 ± 0,39^{aA}	26,59 ± 0,37^{bD}	8,02 ± 0,03^{dB}
M4	14,68 ± 0,27^{cA}	32,46 ± 0,11^{aD}	24,59 ± 0,50^{bE}	10,39 ± 0,13^{dA}
M5	12,83 ± 0,30^{cBC}	33,79 ± 0,28^{bC}	39,40 ± 0,15^{aB}	7,36 ± 0,25^{dB}
Brassicasterol				
M1	nd	30,37 ± 0,52^{C}	nd	nd
M2	nd	40,88 ± 0,09^{A}	nd	nd
M3	nd	41,52 ± 0,28^{A}	nd	nd
M4	nd	27,67 ± 0,34^{D}	nd	nd
M5	nd	32,37 ± 0,35^{B}	nd	nd
Estigmaterol				
M1	nd	nd	4,89 ± 0,03	8,02 ± 0,39^{A}
M2	nd	nd	nd	5,33 ± 0,27^{B}
M3	nd	nd	nd	8,13 ± 0,02^{A}
M4	nd	nd	nd	nd
M5	nd	nd	nd	5,51 ± 0,17^{B}
β-sitosterol				
M1	232,40 ± 0,25^{dB}	445,64 ± 0,13^{bD}	862,85 ± 1,02^{aC}	304,06 ± 0,54^{cB}
M2	242,97 ± 0,58^{dA}	529,69 ± 1,11^{bA}	1121,03 ± 0,45^{aA}	372,28 ± 1,86^{cA}
M3	229,75 ± 0,10^{dC}	507,83 ± 0,14^{bB}	800,51 ± 0,43^{aD}	299,79 ± 0,11^{cC}
M4	228,30 ± 0,14^{dC}	467,10 ± 1,16^{bC}	710,17 ± 0,14^{aE}	251,53 ± 0,40^{cD}
M5	213,52 ± 0,21^{dD}	410,32 ± 0,17^{bE}	1046,71 ± 0,27^{aB}	303,43 ± 0,06^{cB}
Estigmastanol				
M1	5,46 ± 0,24	nd	nd	15,34 ± 0,20^{A}
M2	nd	nd	8,10 ± 0,50	12,00 ± 0,34^{C}
M3	nd	nd	nd	13,51 ± 0,04^{B}
M4	nd	nd	nd	6,26 ± 0,26^{D}
M5	nd	nd	nd	11,44 ± 0,14^{C}
Δ-7-avenasterol				
M1	nd	nd	nd	1,73 ± 0,03^{C}
M2	nd	nd	nd	1,38 ± 0,02^{C}
M3	nd	nd	0,56 ± 0,05^{C}	1,59 ± 0,03^{C}
M4	nd	nd	3,38 ± 0,25^{B}	8,60 ± 0,25^{B}
M5	nd	nd	5,56 ± 0,42^{A}	12,26 ± 0,44^{A}
Total				
M1	251,26 ± 0,60^{dB}	512,07 ± 0,80^{bC}	900,02 ± 1,03^{aC}	336,84 ± 0,97^{cC}
M2	255,62 ± 1,10^{dA}	615,67 ± 1,02^{bA}	1170,89 ± 0,20^{aA}	401,48 ± 1,42^{cA}
M3	242,28 ± 0,46^{dC}	594,70 ± 0,27^{bB}	827,66 ± 0,43^{aD}	331,04 ± 0,06^{cD}
M4	242,99 ± 0,17^{cC}	527,23 ± 1,07^{dE}	738,15 ± 0,41^{aE}	276,79 ± 1,18^{bE}
M5	226,34 ± 0,26^{dD}	476,48 ± 0,55^{bD}	1091,67 ± 0,54^{aB}	340, 01 ± 0,20^{cB}

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

Moreau, Lampi e Hicks (2009) obtiveram 5 mg/100 g desse isômero no óleo de milho. No óleo de girassol, Winkler, Warner e Glynn (2007) obtiveram 15,7 mg/100 g, superior aos valores encontrados neste estudo (1,59–12,26 mg/100 g).

Assim como no óleo bruto, no óleo refinado de canola foi identificado o isômero brassicasterol, isômero exclusivamente encontrado no referido óleo. Os resultados obtidos neste estudo foram superiores aos de Ghazani, García-Lattas e Marangoni (2013) que encontraram 24,1 mg/100 g para óleo de canola refinado comercial.

Para todos os óleos refinados, o β-sitosterol foi encontrado em maiores concentrações que os demais isômeros. No óleo de girassol, foi identificado, ainda, o isômero estigmastanol para todas as marcas apresentando, em média, 11,73 mg/100 g.

Dentre os óleos, o de soja apresentou menor quantidade de fitosteróis totais, enquanto a maior quantidade foi obtida para o óleo de milho. O óleo de milho é conhecido por apresentar elevado teor de fitosteróis, que pode ser até três vezes maior que o valor encontrado no óleo de soja ou girassol. Tal fato pode estar relacionado com os maiores níveis de insaponificáveis do óleo de milho que é maior neste óleo quando comparado com os demais tipos de óleos deste estudo (MOREAU, 2005).

Houve redução dos fitosteróis totais após o processo de refinação. As perdas foram, em média, 29,99% para o óleo de milho, 22,79% para o óleo de canola, 21,96% para o óleo de soja e a menor perda foi obtida para o óleo de girassol (13,30%). No entanto, essas perdas variaram entre as marcas, como no óleo de milho, que variou de 0,82% na marca M3 a 48,84% marca M4.

A magnitude da menor perda desse componente no óleo refinado depende em grande parte das condições de refinação utilizadas que causam a remoção dos esteróis ou reações químicas que levam à diminuição de fitosteróis.

As correlações entre a matéria insaponificável x teor de fitosteróis totais e fitosteróis totais x compostos fenólicos totais dos óleos refinados foram significativas ($p \leq 0,01$) e positivas ($r = 0,71$). Observa-se que um aumento no teor de fitosteróis é acompanhado do aumento no teor de compostos fenólicos.

Considerando a ação dos compostos bioativos, a presença de fitosteróis nos óleos refinados é importante, uma vez que esses óleos são usados cotidianamente

na alimentação de pessoas de todas as classes sociais, o que facilita a ingestão desses compostos e, consequentemente, pode contribuir para o equilíbrio da saúde.

- Tocoferóis

Os tocoferóis além de proporcionar efeitos benéficos para a saúde humana são importantes do ponto de vista industrial e tecnológico, pois são potentes antioxidantes capazes de minimizar as consequências negativas da peroxidação lipídica. As análises de variância da composição de tocoferóis dos óleos vegetais brutos estão apresentadas nos Apêndices 5a e 5b, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo, cujos resultados das médias estão na Tabela 22.

Observou-se que para os óleos brutos de soja e milho há predominância do isômero γ-tocoferol, enquanto no óleo de soja não foi detectado o isômero β-tocoferol. Conforme Wang (2002), no óleo de soja o γ-tocoferol é o tocoferol mais abundante, seguido dos isômeros δ-, α- e β-tocoferol. O β-tocoferol, no óleo de soja, foi identificado em baixo percentual, 1,2% (WANG, 2002).

Para o óleo de milho, Moreau (2005) cita também a predominância do γ-tocoferol seguido por α- e δ-tocoferol. Nos óleos de canola e milho foram quantificados os quatros isômeros, exceto na marca M5 para o óleo de milho. Para o óleo de girassol, a prevalência foi do isômero α-tocoferol, e na marca M4 foram detectados todos os isômeros.

Do total de tocoferóis, houve variações significativas ($p \leq 0,05$) entre todas as marcas para os óleos de soja, canola e milho, destacando-se em maior quantidade o óleo de canola da marca M4 com 712,20 mg/kg. Entre os tipos de óleos, os de soja e canola apresentaram maiores teores de tocoferóis totais com valores médios de 635,25 e 616,80 mg/kg, respectivamente. Farhoosh, Einafshar e Sharayei (2009) encontraram resultados superiores ao descrito neste estudo, em óleos brutos de soja e canola, no entanto, Ghazani, Garcia-Llatas e Marangoni (2013) obtiveram para óleo de canola bruto valor de tocoferóis totais (492,5 mg/kg) inferior aos desta pesquisa.

Tabela 22. Tocoferóis (mg/kg) para óleos brutos de diferentes marcas.

Tocoferóis/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
α-tocoferol				
M1	68,90 ± 0,78^{dC}	122,50 ± 0,15^{bD}	99,90 ± 0,20^{cD}	421,13 ± 0,23^{aB}
M2	78,93 ± 0,15^{dA}	111,60 ± 0,44^{bE}	81,47 ± 0,31^{cE}	429,33 ± 031^{aA}
M3	73,07 ± 0,25^{dB}	135,93 ± 0,55^{bB}	130,50 ± 0,36^{cA}	429,97 ± 0,15^{aA}
M4	73,40 ± 0,17^{dB}	132,40 ± 0,30^{bC}	115,47 ± 0,12^{cB}	354,57 ± 0,15^{aC}
M5	62,20 ± 0,26^{dD}	137,60 ± 0,17^{bA}	113,00 ± 0,26^{cC}	332,53 ± 0,42^{aD}
β-tocoferol				
M1	nd	32,20 ± 0,10^{aC}	17,07 ± 0,47^{bD}	9,43 ± 0,25^{A}
M2	nd	34,43 ± 0,12^{aB}	17,90 ± 0,26^{bD}	nd
M3	nd	35,43 ± 0,42^{aA}	20,67 ± 0,49^{bB}	nd
M4	nd	36,20 ± 0,10^{aA}	19,17 ± 0,12^{bC}	10,07 ± 0,35^{A}
M5	nd	35,77 ± 0,65^{aA}	22,47 ± 0,21^{bA}	nd
γ-tocoferol				
M1	421,23 ± 0,21^{aE}	176,67 ± 0,32^{cE}	303,20 ± 0,26^{bD}	nd
M2	436,67 ± 0,21^{aC}	183,37 ± 0,47^{cD}	237,33 ± 0,15^{bE}	nd
M3	492,50 ± 0,36^{aA}	209,43 ± 0,32^{cB}	402,60 ± 0,17^{bA}	nd
M4	471,80 ± 0,20^{aB}	218,13 ± 0,35^{cA}	313,00 ± 0,66^{bC}	50,90 ± 0,46
M5	425,63 ± 0,15^{aD}	197,87 ± 0,32^{cC}	388,20 ± 0,26^{bB}	nd
δ-tocoferol				
M1	105,93 ± 0,15^{bD}	176,47 ± 0,12^{aD}	13,50 ± 0,26^{D}	nd
M2	107,43 ± 0,15^{bC}	159,73 ± 0,15^{aE}	16,53 ± 0,15^{C}	nd
M3	134,97 ± 0,21^{bA}	291,07 ± 0,55^{aC}	29,97 ± 0,06^{A}	nd
M4	105,30 ± 0,17^{bE}	325,47 ± 0,51^{aB}	25,53 ± 0,32^{B}	18,53 ± 0,35
M5	118,47 ± 0,31^{bB}	331,57 ± 0,15^{aA}	nd	nd
Total				
M1	596,07 ± 0,72^{aE}	508,00 ± 0,36^{bD}	433,67 ± 0,93^{cD}	430,57 ± 0,15^{dB}
M2	623,03 ± 0,21^{aC}	489,13 ± 0,75^{bE}	353,23 ± 0,50^{dE}	429,33 ± 0,31^{cC}
M3	700,53 ± 0,74^{aA}	671,87 ± 0,40^{bC}	583,73 ± 0,51^{cA}	429,97 ± 0,15^{dBC}
M4	650,30 ± 0,44^{bB}	712,20 ± 0,66^{aA}	473,17 ± 0,35^{cC}	434,07 ± 0,81^{dA}
M5	606,30 ± 0,30^{bD}	702,80 ± 0,52^{aB}	523,67 ± 0,38^{cB}	332,53 ± 0,42^{dD}
Vitamina E*				
M1	140,05 ± 0,83^{dC}	172,88 ± 0,16^{bC}	160,64 ± 0,32^{cD}	466,12 ± 0,20^{aB}
M2	153,42 ± 0,14^{cB}	162,21 ± 0,48^{dD}	130,76 ± 0,39^{dE}	472,31 ± 0,34^{aA}
M3	155,61 ± 0,32^{dA}	194,50 ± 0,67^{cA}	210,46 ± 0,45^{bA}	473,01 ± 0,17^{aA}
M4	152,58 ± 0,22^{dB}	192,49 ± 0,24^{bB}	179,99 ± 0,18^{cC}	400,90 ± 0,34^{aC}
M5	133,46 ± 0,28^{dD}	195,10 ± 0,28^{bA}	189,29 ± 0,28^{cB}	365,82 ± 0,46^{aD}
Vitamina E$^{\#}$				
M1	127,30 ± 0,75^{dC}	157,14 ± 0,14^{bC}	146,02 ± 0,29^{cD}	423,71 ± 0,18^{aB}
M2	139,46 ± 0,13^{cB}	147,45 ± 0,44^{bD}	118,86 ± 0,36^{dE}	429,33 ± 0,31^{aA}
M3	141,45 ± 0,29^{dA}	176,80 ± 0,61^{cA}	191,31 ± 0,41^{bA}	429,97 ± 0,15^{aA}
M4	138,69 ± 0,20^{dB}	174,98 ± 0,22^{bB}	163,61 ± 0,16^{cC}	364,42 ± 0,31^{aC}
M5	121,32 ± 0,26^{dD}	177,35 ± 0,25^{bA}	172,06 ± 0,26^{cB}	332,53 ± 0,42^{aD}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado.
*Expressa em (UI/kg). $^{\#}$ Expressa como α-tocol (mg/kg).

Os tocoferóis totais obtidos neste estudo estão de acordo com o estabelecido pelo *Codex Alimentarius* (CODEX, 2009), exceto os óleos de girassol e soja da marca M1. Os limites são: soja (600–3.370 mg/kg), canola (430–2.680 mg/kg) milho (330–3.720 mg/kg) e Girassol (440–1.520 mg/kg).

Quanto à vitamina E, expressa como α-tocol, independente das marcas estudadas, o óleo de girassol apresentou maiores teores. Já para os óleos de soja e milho foram observadas maiores quantidades para a marca M3, 141,45 e 191,31 mg/kg, respectivamente. O α-tocoferol é o que mais contribui como atividade de vitamina E.

Como os tocoferóis são componentes da matéria insaponificável suas proporções em diferentes tipos de óleos dependem da origem da matéria-prima, e fatores tais como genótipo, diferentes cultivares e condições ambientais de cultivo, condições de estocagem e processamento podem explicar as diferenças entre os teores de tocoferóis.

A proporção de tocoferóis é usualmente maior em óleos brutos comparados com óleos refinados, que são branqueados e desodorizados, porque muitos destes componentes são decompostos ou volatilizados durante essas etapas da refinação.

As análises de variância para a composição de tocoferóis dos óleos vegetais refinados (Apêndices 6a e 6b) apresentaram diferença significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo. Os resultados médios para os óleos refinados estão apresentados na Tabela 23.

Os α- e γ-tocoferóis foram os principais tocóis detectados nos óleos vegetais refinados, exceto para o óleo de girassol que prevaleceu o α-tocoferol com variações significativas entre as marcas. O γ-tocoferol foi o tocol predominante no óleo de soja (340,70–389,57 mg/kg).

O β- e δ-tocoferóis foram os tocóis que apresentaram os menores teores nos óleos estudados e o mesmo foi observado por Silva et al. (2010) ao analisar óleos de soja, milho e girassol refinados. Ausência ou baixo teor dos isômeros γ- e δ-tocoferóis no óleo pode, por exemplo, contribuir para a baixa estabilidade oxidativa do óleo de girassol em relação aos outros óleos, pois supõe-se que estes isômeros sejam os mais eficientes para a proteção dos óleos vegetais contra a peroxidação lipídica (TASAN; DEMIRCI, 2005).

Observam-se variações nos resultados para o mesmo isômero entre o mesmo tipo de óleo. Estas diferenças, além das características relacionadas à matéria-prima, podem também estar associadas com as condições de refinação utilizadas por cada empresa, já que estes componentes são sensíveis ao calor formando tocoquinonas e deixando de possuir propriedades antioxidantes ou são removidos nas etapas de refinação (GHAZANI; GARCIA-LATTAS; MARANGONI, 2013).

Na neutralização, a redução dos tocoferóis em óleos vegetais pode ser de 10–20%, muito provavelmente devido à absorção destes pelos sabões durante o tratamento alcalino (ASSUMPÇÃO et al., 2014). O tempo de residência para algumas das marcas utilizadas neste trabalho variou de 15 a 30 minutos.

Na etapa de clarificação, os tocoferóis podem ser adsorvidos pelas terras utilizadas. As perdas na desodorização podem estar relacionadas à degradação térmica devido à altas temperaturas (> 240ºC) (NAZ; SHERAZI; TALPUR, 2011). As temperaturas utilizadas nesta etapa podem variar de 180–280ºC e tempo de aproximadamente 50 minutos.

Maiores teores de tocoferóis totais foram encontrados no óleo de soja e variou entre 475,33–543,73 mg/kg. Nos óleos de canola e milho, marca M3, 319,80 e 455,67 mg/kg, respectivamente, e no óleo de girassol, marca M4, 459,90 mg/kg. O óleo de girassol destacou-se quanto à vitamina E, expressa como α-tocol, assim como vitamina E expressa em UI/kg, exceto para marca a M4.

Os resultados deste estudo foram superiores aos encontrados por Silva et al. (2010) para óleo de soja onde obtiveram 33,8 mg/kg de α-tocoferol; 348,8mg/kg de γ-tocoferol, exceto para a marca M5. Para o isômero δ-tocoferol, os valores obtidos neste estudo são inferiores a 166,3 mg/kg e ao total de 548,6 mg/kg, pois a média total encontrada neste estudo foi de 503,22 mg/kg.

O processo de refinação reduz os teores de tocoferóis totais. Em média, o óleo de canola foi o que apresentou maiores perdas com 57,23%, enquanto os óleos de soja e milho apresentam 20,78 e 19,44%, respectivamente, e o óleo de girassol 14,90%. A menor perda em relação às marcas foi de 1,24% na marca M1 para o óleo de milho e a maior perda foi de 71,08% na marca M5 para o óleo canola. Masuchi et al. (2008) encontraram de 8 a 50% de perdas para o óleo de girassol. Estes autores concluem, ainda, que mesmo sendo um componente minoritário, as condições de processamento podem afetar diretamente o teor de tocoferóis.

Tabela 23. Tocoferóis (mg/kg) para óleos refinados de diferentes marcas.

Tocoferóis/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
α-tocoferol				
M1	63,33 ± 0,51^{dC}	123,80 ± 0,20^{bB}	107,27 ± 0,38^{cC}	339,87 ± 0,21^{aB}
M2	66,23 ± 0,70^{cA}	92,73 ± 0,06^{bD}	58,63 ± 0,15^{dD}	265,07 ± 0,47^{aD}
M3	58,60 ± 0,26^{dD}	109,87 ± 0,47^{cC}	115,57 ± 0,49^{bA}	354,43 ± 0,15^{aA}
M4	64,93 ± 0,83^{dB}	91,70 ± 0,20^{cE}	114,20 ± 0,44^{bB}	310,57 ± 0,12^{aC}
M5	52,87 ± 0,31^{dE}	135,30 ± 0,26^{bA}	106,47 ± 0,15^{cC}	250,83 ± 0,45^{aE}
β-tocoferol				
M1	nd	nd	nd	nd
M2	nd	32,63 ± 0,67^{B}	12,63 ± 0,15^{C}	nd
M3	nd	35,10 ± 0,20^{A}	20,47 ± 0,06^{A}	7,53 ± 0,06^{A}
M4	nd	17,13 ± 0,15^{C}	nd	nd
M5	nd	nd	17,13 ± 0,15^{B}	7,37 ± 0,06^{B}
γ-tocoferol				
M1	351,53 ± 0,38^{aC}	128,57 ± 0,58^{cC}	307,53 ± 0,15^{bB}	nd
M2	389,57 ± 0,55^{aA}	128,00 ± 0,26^{cC}	222,06 ± 0,06^{bD}	45,43 ± 0,32^{B}
M3	356,07 ± 0,57^{aB}	162,50 ± 0,46^{cA}	308,77 ± 0,23^{bA}	10,77 ± 0,75^{D}
M4	356,90 ± 0,30^{aB}	144,40 ± 0,36^{cB}	171,90 ± 0,80^{bE}	83,93 ± 0,35^{A}
M5	340,70 ± 0,75^{aD}	52,10 ± 0,17^{cD}	281,50 ±0,36^{bC}	19,80 ± 0,46^{C}
δ-tocoferol				
M1	82,83 ± 0,21^{aB}	10,33 ± 0,35^{bD}	13,50 ± 0,26^{C}	nd
M2	87,93 ± 0,45^{aA}	8,37 ± 0,12^{bE}	15,60 ± 0,20^{B}	16,63 ± 0,15^{B}
M3	82,37 ± 0,50^{aBC}	12,33 ± 0,06^{bC}	10,87 ± 0,35^{D}	nd
M4	80,47 ± 0,12^{aD}	18,50 ± 0,36^{bA}	23,00 ± 0,17^{A}	65,40 ± 0,26^{A}
M5	81,77 ± 0,15^{aC}	15,80 ± 0,26^{bB}	nd	11,47 ± 0,15^{C}
Total				
M1	497,70 ± 0,78^{aC}	262,70 ± 0,95^{dC}	428,30 ± 0,30^{bB}	339,87 ± 0,21^{cC}
M2	543,73 ± 0,83^{aA}	261,73 ± 0,80^{dC}	308,93 ± 0,15 ^{cD}	327,13 ± 0,38^{bD}
M3	497,03 ± 0,85^{aC}	319,80 ± 0,26^{dA}	455,67 ± 0,15^{bA}	372,73 ± 0,76^{cB}
M4	502,30 ± 0,44^{aB}	271,73 ± 0,65^{dB}	309,10 ± 0,36^{cD}	459,90 ± 0,62^{bA}
M5	475,33 ± 0,81^{aD}	203,20 ± 0,53^{dD}	405,10 ± 0,56^{bC}	289,47 ± 0,80^{cE}
Vitamina E*				
M1	123,24 ± 0,57^{dC}	155,48 ± 0,24^{cB}	164,13 ± 0,44^{bB}	373,98 ± 0,23^{aB}
M2	132,18 ± 0,73^{bA}	131,01 ± 0,25^{cC}	101,60 ± 0,17^{dB}	298,52 ± 0,48^{aC}
M3	118,71 ± 0,22^{dD}	155,77 ± 0,40^{cAB}	179,48 ± 0,55^{bA}	393,70 ± 0,22^{aA}
M4	125,78 ± 0,87^{dB}	127,68 ± 0,16^{cD}	151,42 ± 0,37^{aC}	138,93 ± 0,39^{bE}
M5	110,09 ± 0,31^{dE}	156,66 ± 0,30^{cA}	164,43 ± 0,22^{bB}	281,15 ± 0,58^{aD}
Vitamina E#				
M1	112,02 ± 0,52^{dC}	141,33 ± 0,21^{cB}	149,20 ± 0,40^{bB}	339,95 ± 0,21^{aB}
M2	120,16 ± 0,66^{bA}	119,09 ± 0,23^{cC}	92,44 ± 0,16^{dD}	271,26 ± 0,44^{aC}
M3	107,90 ± 0,20^{dD}	141,60 ± 0,37^{cAB}	163,25 ± 0,50^{bA}	357,88 ± 0,20^{aA}
M4	114,33 ± 0,79^{dB}	116,06 ± 0,15^{cD}	137,64 ± 0,34^{aC}	126,29 ± 0,35^{bE}
M5	100,07 ± 0,28^{dE}	142,40 ± 0,27^{cA}	149,52 ± 0,20^{bB}	255,56 ± 0,53^{aD}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado.
*Expressa em (UI/kg). # Expressa como α-tocol (mg/kg).

A presença deste componente em óleos refinados é de grande importância, pois os óleos vegetais fazem parte da alimentação do consumidor e, consequentemente, torna-se uma das principais fontes de tocoferóis, principalmente o γ-tocoferol já que este encontra-se em quantidades consideráveis no óleo de soja que é o mais consumido no Brasil.

O γ-tocoferol possui ação estimuladora da excreção urinária de sódio e contribui para a regulação do volume do fluído extracelular. Desta forma, protege o sistema cardiovascular através da redução da pressão arterial. Logo, os óleos com menores teores de α-tocoferol e maiores teores de γ-tocoferol como os de soja, milho e canola, apresentam importante aplicação nutricional (SEN; KHANNA; ROY, 2006).

- Carotenoides totais

O Apêndice 7 apresenta a análise de variância do teor de carotenoides totais para os óleos brutos e, conforme observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo, cujos resultados das médias encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24. Carotenoides totais (μg de β-caroteno/g de óleo) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$43,61 \pm 1,26^{bB}$	$60,40 \pm 1,23^{aA}$	$14,82 \pm 0,13^{dB}$	$20,67 \pm 0,29^{cA}$
M2	$42,68 \pm 0,70^{bB}$	$55,23 \pm 0,63^{aB}$	$10,80 \pm 0,08^{cC}$	$11,17 \pm 0,43^{cB}$
M3	$36,49 \pm 0,94^{bC}$	$55,49 \pm 0,67^{aB}$	$9,19 \pm 0,03^{dCD}$	$19,53 \pm 0,77^{cA}$
M4	$45,47 \pm 0,13^{bA}$	$55,19 \pm 0,38^{aB}$	$17,65 \pm 0,33^{cA}$	$11,31 \pm 0,42^{dB}$
M5	$19,21 \pm 0,71^{bD}$	$54,75 \pm 1,71^{aB}$	$9,04 \pm 0,20^{cD}$	$8,99 \pm 0,48^{cC}$

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

Houve variação significativa ($p \leq 0,05$) entre as marcas para o mesmo tipo de óleo, e os óleos de canola e soja apresentaram maiores teores de carotenoides totais, cujas médias foram 56,21 e 37,49 µg/g, respectivamente.

De acordo com Taylor (2005), nos óleos brutos de soja e canola estes componentes representam cerca de 40–50 µg/g e 25–90 µg/g, respectivamente, resultados próximos aos obtidos, exceto para o óleo de soja marcas M3 e M5. Como mencionado anteriomente, dentre os diferentes tipos de óleos, o de canola apresentou os maiores teores de carotenoides e ao comparar com a estabilidade oxidativa, estes componentes podem não ter tido a ação antioxidante esperada e terem atuado como pró-oxidantes (MOREAU, 2005).

Para os óleos brutos de girassol, os valores encontrados foram superiores aos de Gupta (2002), que também observou variações nos teores de carotenoides totais (1,1-1,6 µg/g) para óleos extraídos de diferentes cultivares de girassol.

A baixa quantidade de carotenoides totais observada para o óleo de milho está relacionada ao processo de extração, que ocorre por prensagem ou com hexano no gérmen do milho. O teor de carotenoides totais varia em cada parte do grão de milho. Do teor total de carotenoides 74 a 86% está no endosperma e 2 a 4% no gérmen (MOREAU, 2005). Uma alternativa para aumentar o teor de carotenoides no óleo de milho é utilizar o grão de milho para extração (MOREAU; JOHNSTON; HICKS, 2007).

Baixos teores de carotenoides totais foram obtidos por Silva e Jorge (2014) em óleos extraídos de sementes de frutos, 4,4 e 9,5 µg/g em óleo de sementes de graviola e uva, respectivamente. No entanto, estes autores mencionam que óleos com altas concentrações de carotenoides totais, apresentam qualidade tecnológica porque estes pigmentos possuem atividade antioxidante, o que previne o óleo da oxidação lipídica.

Os carotenoides são parte da matéria insaponificável que varia de uma matriz oleica para outra. As variações encontradas para os óleos brutos entre as diferentes marcas podem estar relacionadas também com o tempo de exposição dos grãos/sementes ao ar de secagem para redução da umidade, pois os carotenoides possuem grande instabilidade térmica, assim como o tempo de armazenamento do grão que contribui reduzindo o teor de carotenoides (ZIEGLER et al., 2014).

Os carotenoides totais são parcialmente removidos durante as etapas de refinação dos óleos vegetais. Para óleos refinados, as concentrações de carotenoides totais não são relatadas com tanta frequência como outros componentes bioativos. A análise de variância do teor de carotenoides totais para os óleos refinados encontra-se no Apêndice 7 e, conforme observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo e os resultados das médias encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25. Carotenoides totais (µg de β-caroteno/g de óleo) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$4,56 \pm 0,03^{cC}$	$4,75 \pm 0,05^{bcC}$	$5,33 \pm 0,03^{aC}$	$4,89 \pm 0,05^{bB}$
M2	$5,13 \pm 0,11^{bB}$	$5,96 \pm 0,13^{aB}$	$6,16 \pm 0,33^{aB}$	$4,98 \pm 0,05^{bAB}$
M3	$4,34 \pm 0,15^{cC}$	$6,02 \pm 0,22^{aB}$	$4,50 \pm 0,22^{cD}$	$5,35 \pm 0,26^{bA}$
M4	$7,02 \pm 0,28^{aA}$	$4,45 \pm 0,07^{cC}$	$6,74 \pm 0,17^{aA}$	$4,77 \pm 0,21^{bB}$
M5	$6,68 \pm 0,20^{aA}$	$6,64 \pm 0,09^{aA}$	$5,08 \pm 0,07^{bC}$	$4,10 \pm 0,14^{cC}$

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

Apesar da baixa quantidade de carotenoides totais encontrada para os óleos refinados e da variação apresentada entre os diferentes tipos de óleos e marcas (Tabela 25), o óleo de soja apresentou maior teor de carotenoides totais 7,02 µg de β-caroteno/g, seguido de 6,74 µg de β-caroteno/g para o óleo de milho ambos da marca M4; e o menor teor foi observado para o óleo de girassol marca M5 com 4,10 µg de β-caroteno/g.

A redução no teor de carotenoides totais ocorre durante as etapas de neutralização e clarificação e também na desodorização devido à temperatura utilizada, que geralmente é superior a 150°C onde os carotenoides podem ser degradados, resultando, consequentemente, na redução destes compostos. Sánchez-Machado et al. (2015) observaram perdas deste pigmento em cada etapa da refinação, 69,23% na neutralização e 81,54% na clarificação.

Houve redução no teor de carotenoides totais nos óleos refinados para todas as marcas avaliadas. A maior perda foi para o óleo de canola marca M1 (92,14%) e a menor perda foi obtida para o óleo de milho marca M2 (42,96%). Em média, o óleo que apresentou maior perda foi o de canola com 90,10%, seguido dos de soja, girassol e milho com 85,17; 66,36 e 54,80%, respectivamente.

A proporção de carotenoides nas sementes e/ou plantas é determinada principalmente pelo genótipo e varia de acordo com as condições climáticas, grau de maturação, localização do cultivo, e condições utilizadas pelas indústrias de processamento (ALFIERI et al., 2014), o que explica as diferenças de carotenoides totais obtidas entre todos os óleos avaliados. A presença de carotenoides em óleos vegetais convencionais refinados é interessante devido aos benefícios apresentados por este constituinte à saúde humana.

- Compostos fenólicos totais

O interesse pela quantificação de compostos fenólicos, que são antioxidantes naturais, está relacionado às suas propriedades terapêuticas. A análise de variância para a composição de compostos fenólicos totais dos óleos vegetais brutos de diferentes marcas está apresentada no Apêndice 7 e, conforme observado o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo e os resultados das médias encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26. Compostos fenólicos totais (mg EAG/kg) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$142,62 \pm 1,68^{cC}$	$149,73 \pm 2,00^{bC}$	$295,29 \pm 2,78^{aC}$	$148,18 \pm 1,02^{bD}$
M2	$188,17 \pm 1,68^{cA}$	$217,73 \pm 1,76^{bA}$	$223,73 \pm 1,33^{aE}$	$183,96 \pm 1,86^{cA}$
M3	$133,51 \pm 1,02^{cD}$	$122,84 \pm 2,34^{dE}$	$422,40 \pm 2,40^{aA}$	$169,51 \pm 1,68^{bC}$
M4	$171,73 \pm 2,33^{bB}$	$135,73 \pm 0,67^{cD}$	$248,18 \pm 1,02^{aD}$	$175,29 \pm 1,02^{bB}$
M5	$130,62 \pm 1,15^{cD}$	$177,07 \pm 1,15^{bB}$	$337,07 \pm 2,67^{aB}$	$118,40 \pm 1,76^{dE}$

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

Para os óleos estudados, pode ser observada diferença significativa entre as marcas. Para os óleos de soja, canola e girassol os maiores teores de compostos fenólicos totais encontrados foram para a marca M2.

O óleo de canola bruto apresentou para as diferentes marcas valores superiores ao encontrado por Ghazani, Garcia-Lattas e Marangoni (2013), que foi 112,9 mg EAG/kg. O óleo de milho destacou-se em relação aos demais óleos, cujos valores encontrados foram acima de 220 mg EAG/kg. Isto mostra a boa funcionalidade deste óleo, já que estes compostos contribuem para a estabilidade oxidativa e características organolépticas dos óleos vegetais.

Dias, Luzia e Jorge (2013) estudando o óleo da polpa de jatobá obtiveram 8,60 mg EAG/kg de compostos fenólicos totais, valor significativamente superior quando comparado ao óleo das sementes do fruto (3,43 mg EAG/g). Genovese et al. (2015) obtiveram para azeites de oliva extra virgem 410,30 e 431,10 mg EAG/kg. A quantidade de compostos fenólicos totais em cada óleo é muito variável, mesmo entre cultivares de mesma espécie. Durante o processamento das sementes e polpas dos frutos uma série de processos metabólicos, tais como reações químicas e enzimáticas ocorrem que induzem a produção de fenóis livres e induzem variações no teor de compostos fenólicos totais (FRANCO et al., 2014).

O Apêndice 7 apresenta a análise de variância do teor de compostos fenólicos totais para os óleos vegetais refinados e, conforme observado, o teste F foi significativo ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleos. Na Tabela 27 encontram-se os resultados das médias.

Em geral, o processo de refinação diminui os compostos fenólicos em óleos vegetais, pois são compostos muito polares e se dissolvem na água utilizada durante a etapa de lavagem para remoção dos sabões (BOSKOU et al., 2006).

Entre os tipos de óleos, o de milho, apresentou maior teor de compostos fenólicos totais e menor variação entre as marcas, o que pode estar relacionado ao teor de fitosteróis totais, pois, no óleo de milho, os teores destes componentes foram bastante elevados. Na sequência, os óleos de girassol (marca M4), soja e canola (marca M1) obtiveram as maiores quantidades destes compostos (Tabela 27).

O menor teor de compostos fenólicos totais foi quantificado no óleo de canola marca M5, o que pode estar relacionado com as etapas de obtenção do óleo (FARHOOSH; EINAFSHAR; SHARAYEI, 2009).

Tabela 27. Compostos fenólicos totais (mg EAG/kg) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	121,07 ± 3,33^{aA}	106,62 ± 2,69^{cA}	125,07 ± 2,00^{aB}	112,84 ± 3,36^{bB}
M2	103,96 ± 0,38^{bB}	104,84 ± 1,39^{bAB}	125,96 ± 2,04^{aB}	105,49 ± 1,30^{bC}
M3	81,29 ± 1,68^{dD}	95,62 ± 2,40^{cC}	128,40 ± 1,33^{aB}	101,73 ± 2,00^{cCD}
M4	105,07 ± 1,70^{cB}	101,29 ± 0,38^{cB}	116,62 ± 1,67^{bC}	162,73 ± 2,67^{aA}
M5	89,29 ± 2,34^{cC}	86,18 ± 3,01^{cD}	143,07 ± 2,91^{aA}	98,40 ± 0,67^{cD}

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

As variações das quantidades de compostos fenólicos totais entre os óleos refinados e marcas demonstram que a quantidade de fenólicos totais é afetada por fatores tais como cultivares, grau de maturação do grão, variação sazonal e clima, bem como condições de extração, armazenamento e processos de refinação utilizados (NAKBI et al., 2010). O tipo de solvente da extração influencia na obtenção dos compostos fenólicos totais, uma vez que a polaridade do solvente interfere na quantidade de compostos fenólicos extraídos (EROL; SARI; VELIOGLU, 2010).

Analisando os óleos brutos x refinados houve perdas de compostos fenólicos totais. Em média, as perdas foram de 58,14, 38,42, 34,69 e 26,93% para os óleos de milho, canola, soja e girassol, respectivamente. Analisando as marcas, as perdas variaram de 7,16 para o óleo de girassol marca M4 a 69,60% para o óleo de milho marca M3. Apesar desta perda para os óleos refinados, estes compostos não foram totalmente removidos durante a refinação. Assim, o consumo desses óleos vegetais pode ter um impacto importante sobre a saúde favorecendo a prevenção do estresse oxidativo, além de eliminarem radicais livres (FRANCO et al., 2014).

- Composição em ácidos graxos

As análises de variância para os dados do perfil de ácidos graxos e teor de saturado e insaturado dos óleos vegetais brutos apresentaram diferença significativa pelo teste F ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e para os

tipos de óleo (Apêndice 8), cujas médias dos principais ácidos graxos dos óleos estão apresentadas nas Tabelas 28 e 29.

A composição em ácidos graxos é característica de cada tipo de óleo. Houve diferença entre as marcas para o mesmo tipo de óleo, que pode ser explicado pela genética da cultivar e as condições ambientais do local de cultivo da planta. Em relação aos óleos brutos, o ácido palmítico (C16:0) foi detectado em todos os óleos, pois este é o ácido graxo saturado mais abundante em óleos vegetais. Dentre os óleos estudados foi quantificado em maiores quantidades nos óleos de soja e milho, cujas médias foram 11,38 e 11,25, respectivamente.

O ácido esteárico (C18:0) é o menos comum e foi quantificado em menores quantidades nos óleos de canola e milho, e houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) para este ácido entre as todas marcas para os óleos de soja e girassol.

Os teores de ácidos graxos saturados (Tabela 29) oscilaram de 15,44 a 17,11%, para o óleo de soja de, 12,98 a 13,96% para o óleo de milho e de 8,80 a 12,66% para o óleo de girassol. No geral, menores percentuais foram observados para o óleo de canola (8,03 a 9,70%). Estes resultados foram próximos aos obtidos por Farhoosh, Einafshar e Sharayei (2009) para óleos brutos de soja e canola, cujos valores encontrados foram 16,5 e 8,51%, respectivamente. Enquanto, Moreau, Lampi e Hicks (2009) encontraram 13,06% em óleo de germe de milho resultado semelhante ao desta pesquisa. Já Crapiste, Brevedan e Carelli (1999) para óleo de girassol bruto extraído com hexano obtiveram 10,40 % de ácidos graxos saturados, resultado intermediário aos obtidos neste estudo.

Sabe-se que os ácidos graxos C18:1, C18:2 e o C18:3 são os que influenciam, marcadamente, a bioatividade e a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais. O C18:1 foi predominante no óleo de canola (73,24%).

O C18:2 apresentou, em média, maiores quantidades nos óleos de girassol (61,13%), milho (54,04%) e soja (48,36%). O C18:3 apresentou-se em maiores conteúdos nos óleos de canola e soja cerca de 5%.

Os ácidos graxos insaturados (Tabela 29) foram predominamentes nos óleos estudados. Os resultados deste estudo foram similares ao totais de insaturados obtidos por Farhoosh, Einafshar e Sharayei (2009) em óleos brutos de soja e canola que obtiveram 82,8 e 92,2%, respectivamente. E total de 86,13% encontrado por Moreau, Lampi e Hicks (2009) em óleo de germe de milho.

Tabela 28. Composição dos principais ácidos graxos (%) para óleos brutos de diferentes marcas.

Ácidos graxos/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
C16:0				
M1	11,43 ± 0,07^{aB}	5,44 ± 0,03^{cC}	11,64 ± 0,12^{aAB}	6,40 ± 0,03^{cB}
M2	12,28 ± 0,06^{aA}	5,86 ± 0,01^{cB}	11,38 ± 0,04^{bBC}	5,23 ± 0,02^{dC}
M3	11,13 ± 0,01^{bBC}	6,11 ± 0,01^{dB}	11,84 ± 0,05^{aA}	7,59 ± 0,01^{cA}
M4	10,99 ± 0,04^{aC}	6,00 ± 0,02^{cB}	10,84 ± 0,04^{aC}	7,65 ± 0,04^{bA}
M5	10,59 ± 0,03^{aD}	7,03 ± 0,02^{bA}	10,54 ± 0,04^{aD}	4,76 ± 0,01^{cD}
C18:0				
M1	5,54 ± 0,02^{aA}	2,59 ± 0,03^{cB}	2,26 ± 0,03^{dC}	4,45 ± 0,02^{bB}
M2	4,83 ± 0,01^{aC}	2,61 ± 0,02^{cB}	2,26 ± 0,01^{dC}	4,35 ± 0,02^{bC}
M3	4,36 ± 0,01^{aD}	2,45 ± 0,01^{cC}	2,12 ± 0,01^{dD}	3,97 ± 0,02^{bE}
M4	5,29 ± 0,02^{aB}	2,57 ± 0,02^{cB}	2,36 ± 0,01^{dB}	5,01 ± 0,01^{bA}
M5	3,96 ± 0,02^{bE}	2,67 ± 0,06^{cA}	2,45 ± 0,01^{dA}	4,04 ± 0,02^{aD}
C18:1				
M1	29,71 ± 0,19^{cC}	75,14 ± 0,02^{aA}	32,29 ± 0,02^{bB}	25,06 ± 0,02^{bB}
M2	27,36 ± 0,05^{cD}	74,09 ± 0,04^{aB}	31,62 ± 0,04^{bC}	23,36 ± 0,01^{dE}
M3	29,85 ± 0,03^{cB}	72,70 ± 0,01^{aD}	30,47 ± 0,02^{bD}	24,15 ± 0,01^{dD}
M4	33,34 ± 0,01^{bA}	73,23 ± 0,05^{aC}	32,41 ± 0,01^{cA}	24,82 ± 0,03^{dC}
M5	33,25 ± 0,02^{cA}	71,05 ± 0,03^{aE}	32,28 ± 0,01^{dB}	42,42 ± 0,03^{bA}
C18:2				
M1	48,36 ± 0,13^{cC}	12,31 ± 0,04^{dE}	53,21 ± 0,14^{bB}	63,93 ± 0,02^{aC}
M2	50,67 ± 0,02^{cA}	12,55 ± 0,02^{dD}	54,12 ± 0,04^{bB}	66,93 ± 0,02^{aA}
M3	49,19 ± 0,02^{cB}	13,31 ± 0,01^{bD}	55,07 ± 0,08^{bA}	64,17 ± 0,02^{aB}
M4	45,93 ± 0,01^{cE}	12,90 ± 0,02^{dC}	53,65 ± 0,02^{bC}	61,91 ± 0,01^{aD}
M5	47,67 ± 0,01^{cD}	13,61 ± 0,01^{dA}	54,15 ± 0,03^{aB}	48,70 ± 0,02^{bE}
C18:3				
M1	4,94 ± 0,04^{aB}	4,53 ± 0,06^{bE}	0,60 ± 0,02^{cB}	0,16 ± 0,02^{dB}
M2	4,87 ± 0,06^{aC}	4,90 ± 0,03^{aD}	0,61 ± 0,01^{bB}	0,13 ± 0,01^{cBC}
M3	5,33 ± 0,02^{bA}	5,43 ± 0,01^{aB}	0,51 ± 0,01^{cC}	0,12 ± 0,01^{dBC}
M4	4,46 ± 0,01^{bE}	5,30 ± 0,02^{aC}	0,75 ± 0,0 ^{cA}	0,61 ± 0,01^{dA}
M5	4,54 ± 0,02^{bD}	5,64 ± 0,04^{aA}	0,58 ± 0,02^{cB}	0,08 ± 0,01^{dC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Palmitico (16:0); Esteárico (18:0); Oleico (C18:1); Linoleico (C18:2); Linolênico (C18:3).

Tabela 29. Teores de ácidos graxos (%) saturados e insaturados para óleos brutos de diferentes marcas.

Ácidos graxos/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
∑Saturados				
M1	16,99 ± 0,06^{aA}	8,03 ± 0,06^{dB}	13,90 ± 0,11^{bA}	10,84 ± 0,01^{cD}
M2	17,10 ± 0,06^{aC}	8,47 ± 0,02^{dB}	13,64 ± 0,04^{bAB}	9,58 ± 0,00^{cC}
M3	15,49 ± 0,01^{aB}	8,56 ± 0,01^{dB}	13,96 ± 0,06^{bA}	11,56 ± 0,01^{cB}
M4	16,28 ± 0,01^{aAB}	8,57 ± 0,04^{cB}	13,20 ± 0,04^{bA}	12,66 ± 0,05^{bA}
M5	14,55 ± 0,05^{aC}	9,70 ± 0,08^{cA}	12,98 ± 0,03^{bC}	8,80 ± 0,02^{dC}
∑Insaturados				
M1	83,01 ± 0,08^{dD}	91,97 ± 0,06^{aA}	86,10 ± 0,12^{cB}	89,16 ± 0,01^{bC}
M2	82,90 ± 0,06^{dE}	91,53 ± 0,02^{aB}	86,36 ± 0,04^{cB}	90,42 ± 0,01^{aB}
M3	84,51 ± 0,01^{dB}	91,44 ± 0,01^{aB}	86,04 ± 0,06^{cB}	88,44 ± 0,00^{bD}
M4	83,72 ± 0,01^{dC}	91,43 ± 0,04^{aB}	86,80 ± 0,04^{cA}	87,34 ± 0,05^{bE}
M5	85,45 ± 0,05^{dA}	90,30 ± 0,08^{bC}	87,02 ± 0,02^{cA}	91,20 ± 0,02^{aA}
SAT/INSAT*				
M1	1/4,89	1/11,45	1/6,19	1/8,22
M2	1/4,85	1/10,81	1/6,33	1/9,44
M3	1/5,45	1/10,68	1/6,18	1/7,65
M4	1/5,14	1/10,67	1/6,57	1/6,90
M5	1/5,87	1/9,30	1/6,70	1/10,36

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).
*Relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados.

A marca M5 destacou-se em relação ao total de ácidos graxos insaturados para os óleos de soja, milho e girassol. Os resultados para a composição em ácidos graxos dos óleos brutos analisados estão de acordo com *Codex Alimentarius* (CODEX, 2009).

Analisando a relação entre os ácidos graxos saturados e insaturados, os óleos de canola e girassol, foram maiores que para os outros óleos, tal fato indica que estes óleos são mais propensos à oxidação.

As análises de variância para os dados do perfil de ácidos graxos e teor de saturados e insaturados dos óleos vegetais refinados apresentaram diferença

significativa ($p \leq 0,01$) para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo (Apêndice 9), cujos resultados estão apresentados nas médias das Tabelas 30 e 31.

A composição em ácidos graxos para os óleos refinados é semelhante à dos óleos brutos. Assim como nos óleos brutos, os óleos refinados igualmente possuem C16:0 e C18:0 como principais ácidos graxos saturados.

O ácido oleico (C18:1) foi predominante no óleo de canola, onde houve ainda variação significativa ($p \leq 0,05$) entre as marcas M5 51,90 a 76,63% (M2). Nos óleos de milho, girassol e soja foram obtidas as maiores quantidades do ácido linoleico (C18:2). O ácido linolênico (C18:3) foi obtido em maiores quantidades nos óleos de soja e canola. Castelo-Branco e Torres (2012) ao analisar óleos de soja, canola, milho e girassol refinados observaram comportamento similiar ao deste estudo para estes ácidos graxos.

Ocorreu variação na composição dos ácidos graxos tanto entre as marcas como entre os tipos de óleos. Tal fato também foi observado por Masuchi et al. (2008) ao estudar óleo de girassol de diferentes marcas. Estas diferenças se devem a alteração na biossíntese de ácidos graxos que pode ocorrer devido às diferenças na localização geográfica, tipo de solo, umidade, temperatura, grau de maturidade da semente e a diferentes práticas agrícolas. O cultivo de sementes, por exemplo, em baixas temperaturas, está associado com maiores teores de acidos graxos poli-insaturados (VIDRIH; VIDAKOVIC; ABRAMOVIC, 2010).

Zambrano (2012) relata que estudos realizados em humanos sobre o efeito do consumo de dietas com elevado conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados com relação a dietas com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados indicam que o consumo de óleo de canola (monoinsaturado), tem efeitos mais favoráveis sobre o perfil lipídico, seguidos do azeite de oliva, óleos de girassol, palma e soja. Em relação à influência da qualidade da gordura consumida na dieta sobre o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares já é fato bem estabelecido.

Relata-se que dietas com quantidades restritas de gordura saturada, combinada com quantidades relativamente elevadas de gordura monoinsaturada, rica em C18:1, reduzem as lipoproteinas de baixa densidade (LDL_c) em plasma humano, sem influenciar nos níveis desejados das lipoproteinas de alta densidade (HDL) (COONROD et al., 2008).

Tabela 30. Composição dos principais ácidos graxos (%) para óleos refinados de diferentes marcas.

Ácidos graxos/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
C16:0				
M1	11,35 ± 0,03^{aAB}	5,32 ± 0,03^{cC}	10,98 ± 0,01^{aA}	7,14 ± 0,03^{bBC}
M2	11,56 ± 0,06^{aA}	5,62 ± 0,01^{dBC}	9,89 ± 0,03^{bB}	7,52 ± 0,02^{cC}
M3	10,85 ± 0,02^{aBC}	6,12 ± 0,03^{cB}	10,40 ± 0,14^{aAB}	7,71 ± 0,04^{bB}
M4	10,67 ± 0,05^{aC}	10,00 ± 0,06^{aA}	7,09 ± 0,01^{cC}	7,75 ± 0,04^{bB}
M5	10,25 ± 0,05^{aC}	10,53 ± 0,08^{aA}	10,00 ± 0,05^{abB}	9,42 ± 0,09^{bA}
C18:0				
M1	5,56 ± 0,02^{aA}	2,59 ± 0,01^{cC}	2,42 ± 0,01^{dC}	4,32 ± 0,01^{bC}
M2	4,69 ± 0,01^{aD}	2,62 ± 0,01^{cC}	2,51 ± 0,02^{dB}	4,23 ± 0,01^{bD}
M3	4,56 ± 0,04^{aE}	2,54 ± 0,01^{cD}	2,14 ± 0,01^{dE}	4,01 ± 0,03^{bE}
M4	5,31 ± 0,01^{aB}	3,27 ± 0,01^{dB}	3,76 ± 0,01^{cA}	5,06 ± 0,04^{bB}
M5	4,95 ± 0,02^{bC}	4,34 ± 0,01^{cA}	2,37 ± 0,01^{dD}	5,85 ± 0,03^{aA}
C18:1				
M1	29,64 ± 0,01^{cD}	75,30 ± 0,05^{aB}	32,89 ± 0,02^{bB}	22,39 ± 0,01^{bE}
M2	29,43 ± 0,02^{cD}	76,63 ± 0,03^{aA}	33,23 ± 0,01^{cB}	22,93 ± 0,01^{bD}
M3	30,78 ± 0,10^{bC}	73,11 ± 0,07^{aC}	30,64 ± 0,73^{bC}	26,09 ± 0,03^{cC}
M4	34,15± 0,05^{cA}	62,97 ± 0,04^{aD}	34,69 ± 0,03^{bA}	26,64 ± 0,07^{dB}
M5	32,51 ± 0,49^{bB}	51,90 ± 0,03^{aE}	32,84 ± 0,05^{bB}	28,41 ± 0,01^{cA}
C18:2				
M1	48,48 ± 0,01^{cC}	12,32 ± 0,05^{dD}	53,05 ± 0,02^{bD}	65,80 ± 0,02^{aA}
M2	49,96 ± 0,06^{cA}	12,03 ± 0,01^{dD}	53,54 ± 0,05^{bBC}	64,66 ± 0,01^{aB}
M3	49,15 ± 0,03^{cB}	13,47 ± 0,04^{dC}	56,06 ± 0,59^{bA}	62,02 ± 0,08^{bC}
M4	45,85 ± 0,02^{cE}	21,02 ± 0,01^{dB}	53,12 ± 0,04^{bCD}	57,16 ± 0,13^{bD}
M5	47,62 ± 0,65^{cD}	32,44 ± 0,05^{dA}	53,84 ± 0,02^{bB}	55,95 ± 0,05^{aE}
C18:3				
M1	4,99 ± 0,02^{aA}	4,48 ± 0,01^{bB}	0,68 ± 0,04^{cC}	0,35 ± 0,01^{dC}
M2	4,37 ± 0,02^{aC}	3,11 ± 0,04^{bC}	0,83 ± 0,01^{cB}	0,66 ± 0,01^{dB}
M3	4,53 ± 0,01^{bB}	4,77 ± 0,02^{aA}	0,65 ± 0,01^{cC}	0,17 ± 0,01^{dD}
M4	3,72 ± 0,02^{aD}	2,76 ± 0,02^{cD}	1,34 ± 0,02^{dA}	3,39 ± 0,02^{bA}
M5	4,30 ± 0,23^{aC}	0,80 ± 0,01^{bE}	0,67 ± 0,01^{cC}	0,37 ± 0,01^{dC}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Palmitico (16:0); Esteárico (18:0); Oleico (C18:1); Linoleico (C18:2); Linolênico (C18:3).

Tabela 31. Teores de ácidos graxos (%) saturados e insaturados para óleos refinados de diferentes marcas.

Ácidos graxos/ Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
∑Saturado				
M1	16,91 ± 0,01^{aA}	7,91 ± 0,01^{dE}	13,41 ± 0,02^{bA}	11,46 ± 0,02^{cD}
M2	16,25 ± 0,07^{aB}	8,24 ± 0,03^{dD}	12,40 ± 0,05^{bC}	11,75 ± 0,04^{cC}
M3	15,41 ± 0,07^{aD}	8,66 ± 0,02^{dC}	12,54 ± 0,13^{bB}	11,72 ± 0,07^{cC}
M4	15,98 ± 0,06^{aC}	13,26 ± 0,02^{bB}	10,85 ± 0,02^{dD}	12,81 ± 0,07^{cB}
M5	15,20 ± 0,07^{bE}	14,87 ± 0,07^{bA}	12,37 ± 0,09^{cC}	15,27 ± 0,05^{aA}
∑Insaturado				
M1	83,11 ± 0,01^{cC}	92,09 ± 0,01^{aA}	86,62 ± 0,03^{cC}	88,54 ± 0,02^{bA}
M2	83,76 ± 0,07^{bB}	91,77± 0,02^{aAB}	87,60 ± 0,05^{cB}	88,25 ± 0,03^{bA}
M3	84,46 ± 0,06^{aA}	91,34 ± 0,02^{aB}	87,35 ± 0,13^{cB}	88,28 ± 0,07^{bA}
M4	83,72 ± 0,06^{cBC}	86,74 ± 0,07^{bC}	89,15 ± 0,02^{aA}	87,19 ± 0,07^{bB}
M5	84,43 ± 0,07^{cA}	85,13 ± 0,07^{bD}	87,35 ± 0,06^{aC}	84,73 ± 0,05^{bcC}
SAT/INSAT*				
M1	1/4,91	1/11,64	1/6,46	1/7,73
M2	1/5,15	1/11,14	1/7,06	1/7,51
M3	1/5,48	1/10,55	1/6,97	1/7,53
M4	1/5,24	1/6,54	1/8,22	1/6,81
M5	1/5,55	1/5,72	1/7,06	1/5,55

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).
*Relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados.

Além disso, a substituição de gordura saturada por lipídios ricos em ácidos graxos monoinsaturados e C18:3 pode induzir a efeitos benefícos em indivíduos com doenças cardiovasculares (RASMUSSEN et al., 2006). Zatonski, Campos e Willet (2008) observaram que o consumo de óleos de canola e soja foi importante para o declínio da mortalidade por doenças cardiovasculares em países do leste europeu, principalmente devido aos seus conteúdos de C18:3.

A presença dos ácidos graxos essenciais (C18:2 + C18:3) foi observada em maiores quantidades no óleo de girassol, seguido dos óleos de milho e soja e, por

fim, no óleo de canola e é de importância devido exercer efeitos benéficos na saúde humana e tem um papel relevante na prevenção e tratamento de doenças.

- Considerações

Observou-se que os óleos vegetais brutos estudados possuem quantidades consideráveis de compostos bioativos, sobressaindo, em média, o óleo de milho com 1.350,76 mg/100 g de fitosteróis e 305,33 mg EAG/kg de compostos fenólicos totais, o de soja com 635,25 mg/kg de tocoferóis e o de canola com 56,21 µg de β-caroteno/g.

Porém, analisando os óleos refinados, houve perdas destes compostos em relação aos óleos brutos, o que indica que a refinação utilizada pelas indústrias influencia sobre estes componentes. Após a refinação, o óleo de milho se destacou apresentando 945,68 mg/100g e 127,82 mg/kg de fitosteróis e compostos fenólicos, respectivamente, e o óleo de soja com 503,22 mg/kg de tocoferóis.

Levando em consideração os valores médios de retenção desses compostos nos óleos refinados, conforme Tabela 32, maiores porcentagens de retenção de fitosteróis, tocoferóis e compostos fenólicos totais foram obtidas para o óleo de girassol, enquanto que o teor de carotenoides totais, a maior retenção foi observada para o óleo de milho.

Tabela 32. Valores médios da retenção (%) de compostos bioativos em óleos vegetais refinados.

Compostos bioativos	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
Fitosteróis totais	78,04	77,21	70,01	86,69
Tocoferóis totais	79,22	42,77	80,55	84,84
Carotenoides totais	14,80	9,89	45,20	33,63
Compostos fenólicos totais	63,31	61,58	41,86	73,07

5.3 Avaliação da atividade antioxidante

A capacidade antioxidante do óleo é atribuída à quantidade de tocoferóis, conteúdo de polifenóis, conteúdo de clorofila e outros (BOSKOU et al., 2006). A presença de antioxidantes no sistema protege o ácido linoleico, prolongando o período de formação dos radicais livres (HUANG; WANG, 2004). As análises de variância para a atividade antioxidante dos óleos vegetais brutos e refinados apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,01$) pelo teste F para os efeitos principais e interação entre marcas e tipos de óleo (Apêndice 10).

- Método de captura do radical livre – ABTS

A atividade antioxidante avaliada pelo método $ABTS^{\bullet+}$ para os óleos brutos apresentou valores de 11,93 µM Trolox/100 g para óleo de girassol, marca M5, a 37,27 µM Trolox/100 g para o óleo de milho, marca M1 (Tabela 33). Observa-se que o óleo de milho apresentou maior atividade antioxidante por este método, em média, 31,94 µM Trolox /100 g. Os dados obtidos nestes estudos foram inferiores aos encontrados por Silva e Jorge (2014) que analisaram a atividade antioxidante de óleos de sementes de goiaba e abóbora por este método, cujos valores foram 57,3 e 48,2 µM Trolox /100 g, respectivamente.

Tabela 33. Atividade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$ (µM Trolox /100g) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$22,60 \pm 0,19^{cB}$	$19,60 \pm 0,19^{dC}$	$37,27 \pm 0,00^{aA}$	$23,60 \pm 0,33^{bB}$
M2	$28,60 \pm 0,19^{bA}$	$25,27 \pm 0,19^{dA}$	$35,60 \pm 0,69^{aB}$	$27,27 \pm 0,84^{cA}$
M3	$20,60 \pm 0,67^{bC}$	$20,60 \pm 0,19^{bC}$	$28,27 \pm 0,67^{aD}$	$17,04 \pm 0,51^{cC}$
M4	$14,82 \pm 0,69^{bD}$	$14,60 \pm 0,33^{bD}$	$30,27 \pm 0,58^{aC}$	$28,30 \pm 0,51^{bD}$
M5	$23,27 \pm 0,33^{bB}$	$22,27 \pm 0,38^{bB}$	$28,30 \pm 0,51^{aD}$	$11,93 \pm 0,19^{cE}$

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

Os óleos refinados apresentaram variações de 13,27 μM Trolox/100 g para o óleo de soja, marca M4 a 29,82 μM Trolox /100 g para o óleo de milho, marca M2 (Tabela 34).

Neste estudo, maiores valores de atividade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$ foram encontrados no óleo de milho (21,33 μM Trolox/100 g), isto pode ser devido à presença de tocoferóis na amostra (381,42 mg/kg). Pellegrini et al. (2003) em estudo realizado com diferentes matrizes oleicas encontraram 2,10 mmol Trolox/kg para óleo de soja, 1,29 mmol Trolox/kg para óleo de milho e 1,17 mmol Trolox/kg para o de girassol. Estes mesmos autores mencionaram que a maior capacidade antioxidante entre diferentes tipos de óleos pode estar associada à elevada quantidade de tocoferóis presentes na amostra.

Tabela 34. Atividade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$ (μM Trolox/100 g) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$21,27 \pm 0,19^{bB}$	$17,60 \pm 0,33^{dB}$	$24,49 \pm 0,38^{aB}$	$20,60 \pm 0,19^{cB}$
M2	$27,60 \pm 0,77^{bA}$	$26,60 \pm 0,67^{cA}$	$29,82 \pm 0,38^{aA}$	$23,60 \pm 0,51^{dA}$
M3	$16,27 \pm 0,58^{cC}$	$13,60 \pm 0,67^{dC}$	$19,15 \pm 0,38^{aC}$	$17,93 \pm 0,33^{bC}$
M4	$13,27 \pm 0,19^{cD}$	$13,60 \pm 0,51^{cC}$	$14,93 \pm 0,67^{bD}$	$17,70 \pm 0,19^{aC}$
M5	$17,27 \pm 0,19^{bC}$	$14,27 \pm 0,67^{cC}$	$18,27 \pm 0,33^{aC}$	$16,60 \pm 0,77^{bC}$

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

Essa variação nos valores da atividade antioxidante pelo método $ABTS^{\bullet+}$ pode ser devido a este radical que reage com os diferentes tipos de compostos fenólicos. Uma molécula do radical separa um elétron ou átomo de hidrogênio a partir do composto fenólico, formando um radical semiquinona e regenerando-se em ABTS. Além disso, o radical semiquinona reage com outra molécula de radical $ABTS^{\bullet+}$, formando um produto instável (OSMAN; WONG; FERNYHOUGH, 2006).

Nos óleos refinados foram observadas menores quantidades de atividade antioxidante que nos óleos brutos. As perdas foram, em média, 12,92 e 33,22% para os óleos de soja e milho, respectivamente.

- Método de sequestro de radicais livres – DPPH•

O ensaio do DPPH• é o mais amplamente utilizado para a determinação da capacidade antioxidante em diferentes óleos vegetais. Todos os óleos demonstraram capacidade sequestradora do radical DPPH• (Tabela 35). Os óleos brutos apresentaram atividade antioxidante superior a 78%, atingindo um valor máximo de 92,93% para o óleo de soja marca M3. No entanto, o óleo de girassol, marca M5, foi menos efetivo, isto pode estar relacionado à qualidade da matéria-prima, pois, esta amostra apresentou índice de peróxidos bastante elevado.

Tabela 35. Atividade antioxidante pelo método DPPH• (%) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$91,29 \pm 1,12^{aA}$	$82,24 \pm 0,58^{bBC}$	$82,56 \pm 0,46^{bB}$	$91,03 \pm 0,56^{aA}$
M2	$92,17 \pm 0,34^{aA}$	$78,97 \pm 1,83^{cD}$	$88,15 \pm 2,64^{bA}$	$92,73 \pm 2,64^{aA}$
M3	$92,93 \pm 0,44^{aA}$	$81,16 \pm 0,99^{cCD}$	$79,84 \pm 0,84^{cC}$	$88,37 \pm 1,39^{bB}$
M4	$90,89 \pm 0,15^{aA}$	$84,58 \pm 1,16^{bB}$	$84,24 \pm 0,13^{bB}$	$90,54 \pm 0,48^{aAB}$
M5	$91,52 \pm 1,80^{aA}$	$88,20 \pm 0,05^{bA}$	$86,78 \pm 0,22^{bA}$	$35,73 \pm 0,17^{cC}$

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

A oscilação detectada nos diferentes óleos pode ser por causa da estequiometria de reação do DPPH• que difere com o tipo de antioxidante, que pode ser de 2:1 ou 3:1 (radical/antioxidante), dependendo da quantidade de grupos hidroxilas (ARNAO, 2000).

Os resultados deste estudo, exceto para o óleo de girassol marca M5, foram próximos aos obtidos por Luzia e Jorge (2014), que encontraram 75,90 e 98,60% de atividade antioxidante pelo método DPPH• para óleos de sementes de tamarindo e castanha de caju, respectivamente. Extratos com atividade antioxidante pelo método DPPH• com cerca de 70% são considerados efetivos, enquanto extratos com atividade entre 60–70% são classificados com ação moderada e menor do que 60% são considerados com pouca atividade antioxidante (MENSOR et al., 2001; LUZIA;

JORGE, 2014) Assim, os óleos brutos deste estudo podem ser considerados efetivos quanto à atividade antioxidante, destacando, de maneira geral, os óleos de soja (91,76%), milho (84,31%) e canola (83,03%).

As correlações foram positivas e significativas ($p \leq 0,01$) para o método $ABTS^{\bullet+}$ com fitosteróis totais ($r = 0,76$) e DPPH com tocoferóis totais ($r = 0,70$), o que demonstra que a capacidade antioxidante dos óleos vegetais brutos estudados pode ser influenciada pelos teores de fitosteróis e tocoferóis.

Entre os óleos refinados, as amostras que apresentaram menores atividades antioxidantes foram: óleo de soja marca M5 com 89,15%; óleo de canola marca M3 com 75,20%; óleo de milho marca M4 com 87,22% e óleo de girassol marca M2 com 83,94% (Tabela 36). Estes resultados foram superiores aos obtidos por Siger et al. (2005), que, ao analisar óleos refinados de soja, canola e girassol obtiveram 9, 20 e 10%, respectivamente.

Tabela 36. Atividade antioxidante pelo método $DPPH^{\bullet}$ (%) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	Canola	Milho	Girassol
M1	$94,60 \pm 0,05^{aA}$	$80,69 \pm 0,66^{dB}$	$92,17 \pm 1,04^{bA}$	$86,85 \pm 1,01^{cC}$
M2	$91,86 \pm 0,64^{aB}$	$90,10 \pm 2,17^{aA}$	$90,70 \pm 0,13^{aA}$	$83,94 \pm 0,76^{bD}$
M3	$91,34 \pm 0,32^{aBC}$	$75,20 \pm 0,89^{cC}$	$90,86 \pm 0,24^{aA}$	$86,04 \pm 0,44^{bC}$
M4	$91,49 \pm 0,65^{aBC}$	$81,94 \pm 1,89^{cB}$	$87,22 \pm 0,22^{bB}$	$92,06 \pm 0,55^{aA}$
M5	$89,15 \pm 0,66^{bC}$	$80,53 \pm 0,74^{dB}$	$92,67 \pm 1,49^{aA}$	$89,08 \pm 0,55^{cB}$

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

Apesar das diferenças entre os tipos de óleo, pode-se dizer que a atividade antioxidante para os óleos vegetais refinados é considerada efetiva. Conforme Szydłowska-Czerniak e Łaszewska (2015), após avaliar a atividade antioxidante de óleo de canola de três diferentes lotes, relataram que influências genéticas, condições ambientais e agronômicas e fatores tecnológicos afetariam o conteúdo de antioxidantes, o que pode explicar esta variação na capacidade antioxidante.

Observa-se, que, de maneira geral, o óleo de soja apresentou maior atividade antioxidante por este método, o que pode ser explicado pelo fato de que este óleo possui maiores teores de γ- e δ-tocoferol que são mais eficientes como antioxidantes do que o α-tocoferol (VALAVANIDIS et al., 2004), seguido do óleo de milho. Pelo ensaio do DPPH$^{\bullet}$, em geral, os óleos de soja e milho apresentaram os maiores valores de atividade antioxidante (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Foi realizada a correlação e esta foi significativa ($p \leq 0,01$) entre DPPH$^{\bullet}$ e teor de tocoferóis totais ($r = 0,68$). Estudos em óleos vegetais que determinam a atividade antioxidante através da metodologia do DPPH$^{\bullet}$ reportaram dados conflitantes, e a atividade antioxidante dos óleos de soja, canola, milho e girassol pode ser influenciada pelo teor de tocóis totais e de alguns tocoferóis específicos, tais como γ- e δ-tocoferol (VALAVANIDIS et al., 2004; TUBEROSO et al., 2007).

- Método de Redução do Ferro – FRAP

O ensaio FRAP tem sido utilizado principalmente para determinação da capacidade antioxidante de óleos vegetais ricos em compostos fenólicos (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Por este método, o óleo de soja bruto apresentou entre 103,79 μM Trolox/100 g, marca M5, a 174,54 μM Trolox/100 g, marca M2 (Tabela 37). A maior atividade antioxidante foi observada nos óleos de soja e milho, com médias de 141,47 e 147,73 μM Trolox/100 g, respectivamente.

Tabela 37. Atividade antioxidante pelo método FRAP (μM Trolox/100 g) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$137,38 \pm 1,83^{bC}$	$113,74 \pm 0,46^{dC}$	$153,15 \pm 1,04^{aA}$	$126,51 \pm 2,29^{cC}$
M2	$174,57 \pm 0,75^{aA}$	$109,13 \pm 0,67^{cD}$	$136,71 \pm 2,35^{bC}$	$133,54 \pm 2,00^{bB}$
M3	$128,13 \pm 2,17^{bD}$	$127,15 \pm 1,29^{bB}$	$151,79 \pm 1,58^{aA}$	$122,21 \pm 2,41^{cD}$
M4	$163,50 \pm 1,25^{aB}$	$106,88 \pm 1,75^{cD}$	$149,54 \pm 2,58^{bAB}$	$146,63 \pm 2,08^{bA}$
M5	$103,79 \pm 1,83^{dE}$	$140,65 \pm 0,88^{bA}$	$147,46 \pm 0,43^{aB}$	$121,60 \pm 1,80^{cD}$

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

O ensaio FRAP devido não ser necessário um radical livre como espécies reativas de oxigênio, é um mecanismo não competitivo. São considerados menos representativos das condições reais em óleos, quando comparado aos ensaios $DPPH^{\bullet}$ e $ABTS^{\bullet+}$, pois os compostos carbonílicos e metais participam como agentes oxidantes neste tipo de ensaio (PRIOR; WU; SCHAICH, 2005).

Também houve correlação positiva e significativa ($p \leq 0,01$) entre estabilidade oxidativa e o método FRAP ($r = 0,70$), indicando que a estabilidade oxidativa pode estar associada com a ação antioxidante dos óleos. Apesar da correlação ser significativa, o coeficiente não é próximo de 1, provavelmente devido à grande heterogeneidade das amostras.

Analisando os óleos refinados, houve variação de 61,21 µM Trolox/100 g para o óleo de soja, marca M1, a 144,04 µM Trolox/100 g para o óleo de milho, marca M2 (Tabela 38). Dentre as marcas destacaram-se as M3 e M4, e entre os tipos de óleo o de milho destacou-se em três das cinco marcas analisadas.

Tabela 38. Atividade antioxidante pelo método FRAP (µM Trolox/100 g) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$61,21 \pm 2,42^{dE}$	$73,13 \pm 1,92^{cC}$	$128,26 \pm 2,40^{aB}$	$91,21 \pm 2,38^{bC}$
M2	$113,74 \pm 1,40^{cB}$	$128,01 \pm 2,52^{bA}$	$144,04 \pm 2,54^{aA}$	$102,51 \pm 2,21^{dB}$
M3	$119,63 \pm 1,26^{bA}$	$127,57 \pm 1,13^{aA}$	$74,79 \pm 2,17^{cC}$	$70,38 \pm 1,92^{dD}$
M4	$104,96 \pm 2,33^{cC}$	$88,90 \pm 2,08^{dB}$	$141,96 \pm 0,75^{aA}$	$115,69 \pm 2,82^{bA}$
M5	$71,63 \pm 1,95^{cD}$	$88,04 \pm 2,71^{bB}$	$66,54 \pm 0,67^{dD}$	$93,85 \pm 2,83^{aC}$

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

Os resultados obtidos neste estudo foram maiores que os encontrados por Saura-Calixto e Goñi (2006) e Cheung, Szeto e Benzie (2007), que obtiveram para óleos de oliva e girassol, 152 e 65,3 µmol Trolox/100 g, respectivamente, e valores de 40,0, 10,8, 15,3 e 10,0 µmol Trolox/100 g foram obtidos para óleos de canola, azeite, girassol e milho, respectivamente. Os resultados deste estudo para o óleo de canola refinado das marcas M1, M4 e M5 foram próximos aos obtidos por

Szydłowska-Czerniak e Łaszewska (2015) que encontraram valores da atividade antioxidante de 72–87 μmol Trolox/100 g.

Confrontado os resultados dos óleos brutos e refinados pode-se constatar perda da atividade antioxidante determinada por este método, exceto para o óleo de canola das marcas M2 e M3 e para o óleo de milho das marcas M2 e M4. Em média, as perdas variaram de 15,38% para o óleo de canola a 33,39% para o óleo de soja. Szydłowska-Czerniak e Łaszewska (2015) observaram perdas de 57,80–70,10% da atividade antioxidante medida pelo método FRAP entre óleo de canola bruto e refinado.

- Método do β-caroteno/ácido linoleico

No método β-caroteno/ácido linoleico, diferenças de solubilidade dos compostos antioxidantes interferem em suas atividades, pois este ensaio trata-se de uma emulsão óleo-água. A capacidade antioxidante dos óleos brutos variou para o óleo de canola entre 24,82 μg de β-caroteno/g para a marca M1 a 86,98 μg β-caroteno/g para a M5. No entanto, entre os óleos, o de milho, apresentou a maior média (62,74 μg/g de β-caroteno) (Tabela 39).

Tabela 39. Atividade antioxidante pelo método β-caroteno/ácido linoleico (μg/g de β-caroteno) para óleos brutos de diferentes marcas.

Marcas	**Óleos**			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$50,36 \pm 1,50^{bC}$	$24,82 \pm 0,42^{dD}$	$75,33 \pm 1,15^{aA}$	$37,77 \pm 1,90^{cCD}$
M2	$82,21 \pm 1,68^{aA}$	$72,62 \pm 2,24^{bB}$	$74,48 \pm 2,73^{bA}$	$68,52 \pm 1,40^{cA}$
M3	$31,12 \pm 1,10^{bE}$	$28,15 \pm 0,90^{bD}$	$29,13 \pm 1,42^{bC}$	$34,65 \pm 1,04^{aD}$
M4	$62,36 \pm 0,14^{bB}$	$47,55 \pm 1,58^{dC}$	$75,17 \pm 2,14^{aA}$	$52,22 \pm 2,69^{cB}$
M5	$46,18 \pm 1,58^{cD}$	$86,98 \pm 1,26^{aA}$	$59,60 \pm 2,32^{bB}$	$39,36 \pm 1,11^{bC}$

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

As variações obtidas neste estudo foram semelhantes às obtidas por Silva e Jorge (2014) que obtiveram atividade antioxidante por este ensaio valores de 38,2 e 81,5% em óleos de sementes de goiaba e tomate, respectivamente. Estas variações

podem estar relacionadas à diferente solubilidade dos compostos, e com isso, antioxidantes hidrofóbicos, como tocoferóis, tendem a ser mais eficientes que os hidrofílicos, assim como os compostos fenólicos tornando os antioxidantes polares mais efetivos em meios apolares e vice-versa (MIRALIAKBARI; SHAHIDI, 2008).

Analisando as diferentes marcas de óleos refinados (Tabela 40), de maneira geral, a marca M2 destacou-se com maior atividade antioxidante para os óleos de canola, milho e girassol. Entre os tipos de óleo, a maior atividade antioxidante foi apresentada pelos óleos de soja e milho, enquanto a baixa atividade antioxidante foi observada para os óleos da marca M3, pois pode estar relacionada à ausência de antioxidante sintético.

Tabela 40. Atividade antioxidante pelo método β-caroteno/ácido linoleico (µg/g de β-caroteno) para óleos refinados de diferentes marcas.

Marcas	Óleos			
	Soja	**Canola**	**Milho**	**Girassol**
M1	$42,27 \pm 2,18^{aC}$	$23,60 \pm 0,65^{cC}$	$32,79 \pm 1,50^{bC}$	$15,17 \pm 0,70^{dD}$
M2	$48,86 \pm 1,34^{dB}$	$59,78 \pm 1,07^{cA}$	$74,09 \pm 2,67^{aA}$	$64,35 \pm 1,47^{bA}$
M3	$10,76 \pm 0,45^{bD}$	$10,37 \pm 0,23^{bD}$	$16,80 \pm 0,82^{aD}$	$11,29 \pm 0,60^{bE}$
M4	$42,88 \pm 1,76^{aC}$	$27,19 \pm 1,61^{dB}$	$33,44 \pm 1,02^{cC}$	$38,70 \pm 2,19^{bC}$
M5	$88,24 \pm 0,93^{aA}$	$24,55 \pm 0,22^{dBC}$	$55,67 \pm 1,46^{bB}$	$47,40 \pm 1,91^{cB}$

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

A diferença nessa atividade pelo ensaio β-caroteno/ácido linoleico entre os tipos de óleos ou até mesmo no mesmo tipo de óleo pode estar associada à presença de metais tais como cobre, ferro e zinco, e, ainda, entre a razão de β-caroteno e água no preparo da emulsão, ambos influenciam sobre a concentração de β-caroteno impedindo sua reação que pode variar em função das faixas de absorvâncias (DAWIDOWICZ; OLSZOWY, 2010).

Pode-se observar que o processo contribuiu com perdas da atividade antioxidade quando avaliada por este ensaio, Em média, as menores perdas foram de 14,42% para o óleo de soja, seguido de 23,91% para o óleo de girassol, o óleo de milho reduziu em 32,16%, enquanto a maior perda foi para o óleo de canola com 44,06%.

A variação da atividade antioxidante para óleos oriundos da mesma matéria-prima entre diferentes marcas pode ser afetada pelo sinergismo entre compostos antioxidantes e pela afinidade dos compostos com a interface ar-óleo, ar-água e ou óleo-água no meio, e com outros componentes do meio, como ácidos graxos quimicamente ligados a fosfolipídios ou triacilgliceróis (WU et al., 2004).

Outra possível explicação para estas discrepâncias entre os resultados das atividades antioxidantes são os diferentes mecanismos dos métodos analíticos aplicados. Além disso, o ensaio $ABTS^{\bullet+}$ é adequado para avaliar a atividade antioxidante da fração hidrofílica e lipofílica na mesma amostra, enquanto o ensaio $DPPH^{\bullet}$ utiliza um radical dissolvido em meios orgânicos e, portanto, tem uma maior afinidade para a fração lipofílica do que a hidrófilica. Em contraste, o FRAP é basicamente um ensaio de antioxidante hidrófilico que não responde bem aos antioxidantes lipofílicos (ÇELIK et al., 2010).

A atividade antioxidante pode ser afetada pelo tipo de processo utilizado na obtenção dos óleos, já que os compostos fenólicos, carotenoides e os esteróis são parcial ou completamente removidos ou isomerizados durante o processo de refinação. Além disso, é possível que os carotenoides e clorofilas apresentem ação pró-oxidante (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011). Ainda, antioxidantes sintéticos foram adicionados aos óleos refinados pelas indústrias processadoras, exceto para a marca M3, com a finalidade de protegê-los da oxidação, que podem influenciar nos resultados dessas medidas.

- Considerações

Com relação à atividade antioxidante, os valores variaram entre as amostras de acordo com o ensaio aplicado, porém, os óleos mostraram-se capazes de reduzir o radical $ABTS^{\bullet+}$, sequestrar radicais livres por meio do radical $DPPH^{\bullet}$, reduzir o íon férrico pelo sistema FRAP e capacidade de inibir os radicais livres que são gerados durante a peroxidação do ácido linoleico.

Considerando as médias gerais, para o óleo bruto, o de milho, destacou-se em relação aos demais óleos com boa atividade antioxidante por meio dos ensaios de $ABTS^{\bullet+}$, FRAP e β-caroteno, com 31,94 μM Trolox/100 g, 147,73 μM Trolox/100 g e

62,74 µg/g, respectivamente; enquanto o óleo de soja se sobressaiu apresentando atividade antioxidante de 91,76% por meio do método DPPH$^{\bullet}$.

Para os óleos refinados, o óleo de soja apresentou melhor atividade antioxidante pelos métodos DPPH$^{\bullet}$ (91,69%) e β-caroteno (46,60 µg/g) e o óleo de milho pelos ensaios ABTS$^{\bullet+}$ com 21,33 µM Trolox/100 g e FRAP com 111,12 µM Trolox/100 g.

6 CONCLUSÕES

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

- O óleo de soja apresentou maiores períodos de indução nas marcas M2 e M4, maiores conteúdo de tocoferóis totais e melhor atividade antioxidante pelos ensaios DPPH$^{\bullet}$, FRAP e β-caroteno/ácido linoleico.
- O óleo de canola exibiu maiores teores de tocoferóis totais, carotenoides totais e porcentagem significativa de ácido graxo monoinsaturado.
- O óleo de milho obteve maior estabilidade oxidativa na marca M3, maiores teores de fitosteróis totais, compostos fenólicos e melhor atividade antioxidante pelos métodos ABTS$^{\bullet+}$, FRAP e β-caroteno/ácido linoleico.
- O óleo de girassol destacou-se com maior atividade antioxidante pelo ensaio DPPH$^{\bullet}$.

Para os resultados obtidos das análises físico-químicas dos óleos refinados, pode-se considerar que esses óleos são de elevada qualidade. Constatou-se que a refinação influencia na quantidade de compostos bioativos.

- O óleo de soja apresentou maior índice de estabilidade oxidativa (marca M1), maiores teores de tocoferóis totais, maior efetividade pelos ensaios DPPH$^{\bullet}$, FRAP e β-caroteno/ácido linoleico.
- O óleo de canola apresentou maior teor de carotenoides totais.
- O óleo de milho proporcionou melhores índices de estabilidade oxidativa, maiores teores de compostos fenólicos e fitosteróis totais, carotenoides totais, atividade antioxidante pelos métodos ABTS$^{\bullet+}$, DPPH$^{\bullet}$, FRAP e β-caroteno/ácido linoleico.
- O óleo de girassol foi óleo com melhor fonte de vitamina E e ácidos graxos essenciais.
- Neste trabalho foi possível determinar as características físico-químicas, os teores de compostos bioativos e as atividades antioxidantes tanto dos óleos brutos quanto dos óleos refinados. Esses dados são relevantes, pois caracterizam os óleos produzidos e comercializados no Brasil, com destaque para os dados dos óleos brutos, já que estes são escassos na literatura.

7 REFERÊNCIAS

ABIOVE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em: http://www.abiove.org.br. Acesso em: set. 2015.

ADHIKARI, P.; HWANG, K. T.; SHIN, M. K., LEE, B. K; KIM S. K.; KIM S. Y. Tocols in caneberry seed oils. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 111, n. 1, p. 687-90, 2008.

AHA-AMERICAN HEART ASSOCIATION. Scientific Statement: Summary of the scientific conference on dietary fatty acids and cardiovascular health. Conference summary from the nutrition committee of The American Heart Association. **Circulation**, Dallas, v. 103, n. 7, p. 1034-1039, 2001.

AI, F. F.; BIN, J.; ZHANG, Z.; HUANG, J.; WANG, J.; LIANG, Y.; YU, L.; YANG, Z. Application of random forests to select premium quality vegetable oils by their fatty acid composition. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 143, p. 472-478, 2014.

AKINOSO, R.; ABOABA, S.; OLAYANJU, T. Effects of moisture content and heat treatment on peroxide value and oxidative stability of un-refined sesame oil. **African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development**, Nairobi, v. 10, n. 10, p. 4268-4285, 2010.

ALAM, M.; ALANDIS, N. M. Corn oil based poly (ether amide urethane) coating material-synthesis, characterization and coating properties. **Industrial Crops and Products**, Filadelfia, v. 57, p. 17-28, 2014.

ALFIERI, M.; HIDALGO, A.; BERARDO, N.; REDAELLI, R. Carotenoid composition and heterotic effect in selected Italian maize germ plasm. **Journal of Cereal Science**, Filadelfia, v. 59, n. 2, p. 181-188, 2014.

ALMEIDA, N. M.; MOURA, J. M. L. N.; MOREIRA, R. C. N.; FRANCO, M. R. B. Tocoferóis do músculo dorsal e cavidade ocular do matrinxã (*Brycon cephalus*) proveniente da Bacia Amazônica em diferentes épocas sazonais. **Ciência Rural**, Rio Grande do Sul, v. 36, n. 2, p. 636-640, 2006.

ALU'DATT, M. H; RABABAH, T.; EREIFEJ, K.; ALLI, I. Distribution, antioxidant and characterisation of phenolic compounds in soybeans, flaxseed and olives. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 139 , n. 1-4, p. 93-99, 2013.

ALVES, M. A. O.; ARRUDA C. S.; OGLIARI, P. J.; MEINERT, E. M.; TEIXEIRA, E.; BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Efecto de la adición del absorbedor UV (Tinuvin 234) sobre la calidad del aceite de soja en envases de polietileno tereftalato (PET). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 56, n. 4, p. 245-253, 2005.

AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMPOS, F. A. C. S.; FARO, Z. P. Carotenóides como alternativa contra a hipovitaminose A. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 233-243, 2006.

AMIN, I.; NORAZAYDAH, Y.; HAINIDA, K. I. E. Antioxidant activity and phenolic content of raw and blanched *Amaranthus* species. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 94, n. 1. p. 47-52, 2006.

ANDERSON, D. A. Primer in oils processing technology In: Shahidi, F. **Bailey's Industrial Oil & Fat Products** New York: John Wiley & Son, 2005, p. 1-56, 2005.

ANWAR, F.; HUSSAIN, A. I.; IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with Moringa oleifera oil. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 103, n. 4, p. 1181-1191, 2007.

AOCS AMERICAN OIL CHEMITS' SOCIETY **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, 6 ed. Champaing, 2009.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity uusing chromogen radicals: a practical case. **Trends Food Science and Technology**, Cambridge, v. 11, n. 3, p. 419-421, 2000.

ARRUDA, C. S.; GARCEZ, W. S.*;* BARRERA-ARELLANO*,* D.; BLOCK, J. M. Concentration on overall quality of refined, bleached, and deodorized soybean oil in PET bottles. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 83, n. 9, p. 797-802, 2006.

ARVAYO-ENRÍQUEZ, H.; MONDACA-FERNÁNDEZ, I.; GORTAREZ-MOROYOQUI, P.; LÓPEZ-CERVANTES, J.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, R. Carotenoids extraction and quantification: a review. **Analytical Methods**, London, v. 5, n. 12, p. 2916-2924, 2013.

ASSUMPÇÃO. C. F.; NUNES,· I. L.; MENDONÇA, T. A.; JABLONSKI, A.; FLÔRES, S. H. F.; RIO,· A. O. The quality, stability, and bioactive compound composition of virgin and refined organic grape seed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** Chicago**,** v. 91, n. 12, p. 2035-2042, 2014.

AUED-PIMENTEL, S.; KUMAGAI, E. E.; KUS, M. M. M.; CARUSO, M. T.; FERNANDES, M. S.; TAVARES, M.; ZENEBON, O. Ácidos graxos trans em óleos vegetais refinados poli-insaturados comercializados no estado de São Paulo, Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 3, p. 646-651, 2009.

AUED-PIMENTEL, S.; TAKEMOTO, E.; KUMAGAI E. E.; CANO, C. B. Determinação da diferença entre o valor real e o teórico do triglicerídeo ECN 42 para a detecção de adulteração em azeites de oliva comercializados no Brasil**. Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 31-34, 2008.

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

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

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

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

BOSKOU, G.; SALTA, F. N.; CHRYSOSTOMOU, S.; MYLONA, A.; CHIOU, A.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the greek market. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 94, n. 4, p. 558-564, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Regulamento técnico de identidade e qualidade de óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, Brasília, DF, ANVISA, 2005. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>. Acesso em 15 maio 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006**. Regulamento técnico de identidade e qualidade de óleos vegetais refinados, Brasília, DF, MAPA, 2006. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em 15 maio 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 1 de 30 de janeiro de 2012**. Regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva, Brasília, DF, MAPA, 2012. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em 10 abril 2015.

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

CARTER, J. F. Potential of flaxseed and flaxseed oil in baked goods and other products in human nutrition. **Cereal Foods World**, Mineapolis, v. 38, n. 10, p. 753-59, 1993.

CARVALHO, S. M. **Efeito da adição de tocoferóis sobre a qualidade de óleo de soja embalado em PET**. 2007, 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Filadelfia, v. 48, n.10, p. 2972-2979, 2010.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Generalized linear model describes determinants of total antioxidant capacity of refined vegetable oils. **European**

Journal of Lipid Science and Technology, Weinheim, v. 114, n. 3, p. 332-342, 2012.

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

ÇELIK, S. E.; OZYÜREK, M.; GÜÇLÜ, K.; APAK, R. Solvent effects on the antioxidant capacity of lipophilic and hydrophilic antioxidants measured by CUPRAC, ABTS/persulphate and FRAP methods. **Talanta**, London, v. 81, n. 4-5, p. 1300-1309, 2010.

CEOTTO, B. O que é que a linhaça tem. Dentro das sementes da planta que dá origem ao linho há componentes que equilibram os hormônios femininos e reforçam as defesas do corpo. **Revista Saúde**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 37-40, 2000.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: a study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing**, Filadelfia, v. 46, n. 9, p. 775-785, 2007.

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

CERT, A.; MOREDA, W.; PEREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 881, n. 1-2, p. 131-148, 2000.

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. 3, p. 299-317, 2007.

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

CHIAVARO, E.; ESTRADA-RODRIGUEZ, M. T.; VITTADINI, E.; PELLEGRINI, N. Microwave heating of different vegetable oils: relation between chemical and thermal parameters. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 43, n. 7, p. 1104-1112, 2010.

CHRISTENSEN, M.; PEARCE, S. Enzymes as processing aids. In: **Nutritionally enhanced edible oil processing**, Boca Raton, Champaign:AOCS Publishing, 2004. Cap. 15.

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.

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.

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

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the pulp and kernel oils from *Syagrus oleracea, Syagrus romanzoffiana* and *Acrocomia aculeata.* **Journal of Food Science**, Chicago, v. 76, n. 11, p. 1156-1161, 2011.
COONROD, D.; BRICK, M. A.; BYRNE, P. F.; DEBONTE, L.; CHEN, Z. Inheritance of long chain fatty acid in rapeseed (*Brassica napus* L.). **Euphytica**, Wageningen, v. 164, n. 2, p. 583-592, 2008.

COLL, I. J. L.; FERNANDEZ, J. M. C.; TORRES, M. M. R.; SAINZ, J. A. F. **Control y higiene de los alimentos**. McGraw-Hill/Interamericana de Espana, S.A.U.: Esmeralda Mora; 1999.

CRAPISTE, G. H.; BREVEDAN, M. I. V. CARELLI, A. A. Oxidation of sunflower oil during storage. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 76, n. 12, p. 1437-1443, 1999.

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

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

DE GREYT, W.; KELLENS, M. Deodorization. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v. 2. Cap. 8, p. 2749-2791.

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

DYSSELER, P.; DIEFFENBACHER, A. The importance of analytical data in fat technology. In: IUPAC Workshop on fats, oils and oilseeds analysis. Rio de Janeiro, EMBRAPA, Book of conferences, 2000, p.9-17.

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

DORSA, R. **Tecnologia de óleos vegetais**. Campinas: Ideal, 2004, 463 p.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.;VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends, and

raw materials. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

DUNFORD, N. T. Effect of processing on nutritional and bioactive components of oil. In: DUNFORD, N. T.; DUNFORD, H. B. **Nutritionally enhanced edible oil and oilseed processing**.Champaign:AOCS PRESS, 2004. Cap. 2, p.25-37.

DUMONT, M. J.; NARINE, S. S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: review on their characterization, extraction and utilization. **Food Research International**, Essex, v. 40, n. 8, p. 957-974, 2007.

ELISIA, I.; YOUNG, J. W.; YUAN, Y. V.; KITTS, D. D. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. **Food Research International**, Essex, v. 52, n. 2, p. 508-514, 2013.

EROL, N. T.; SARI, F.; VELIOGLU, S. Polyphenols, alkaloids and antioxidant activity of different grades turkish black tea. **The Journal of Food:Gida**, Ankara, v. 35, n. 3, p. 161-168, 2010.

FARHOOSH, R. The effect of operational parameters of the rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction os soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 3, p. 205-209, 2007.

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.

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

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos.** 2. ed. Zaragoza: Acribia, 2000, 1272 p.

FINE, F.; BROCHET, C.; GAUD, M.; CARRE, P. SIMON, M.; RAMLI, F.; JOFFRE, F. Micronutrients in vegetable oils: The impact of crushing and refining processes on vitamins and antioxidants in sunflower, rapeseed, and soybean oils. **European Journal of Lipids Science and Technology**, Weinheim, v. 117, p. 1-18, 2015.

FRANCO, M. N.; GALEANO-DÍAZ, T.; LÓPEZ, Ó.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J. G.; SÁNCHEZ, J.; MIGUEL, C.; GIL, M. V.; MARTÍN-VERTEDOR. Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 163, p. 289-298, 2014.

FRANKEL, E. N.. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 19, n.1-2, p. 1-22, 1980.

FRÖHLICH, A.; O'DEA, G.; HACKETT, T.; O'BEIRNE, D.; EIDHIN, D. N.; BURKE, J. Stabilization of camelina oil with synthetic and natural antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, n. 5, p. 837-847, 2012.

FUENTES, P. H.; PRADO, A. C. P.; OGLIARI, P.; DESCHAMPS, F. C.; BARRERA-ARELLANO, D.; BOLINI, H. M. A.; BLOCK, J. M. Evaluation of physico-chemical and sensory quality during storage of soybean and canola oils packaged in pet bottles. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 90, n. 5, p. 619-629, 2013.

GENOVESE, A.; CAPORASO, N.; VILLANI, V.; PADUANO, A. SACCHI, R. Oil phenolic compounds affect the release of aroma compounds. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 181, p. 284-294, 2015.

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

GOTOH, N.; MIYAKE, S.; TAKEi, H.; SASAKI, K.; OKUDA, S.; ISHINAGA, M.; WADA, S. Simple method for measuring the peroxide value in a colored lipid. **Food Analytical Methods**, London, v. 4, n. 4, p. 525-530, 2011.

GRANADO, F.; OLMEIDA, B.; GIL, B.; MARTÍNEZ E.; BLANCO, I. A. Fast reliable and low-cost saponification protocol for analysis of carotenoids in vegetables**.** **Journal of Food Composition and Analysis**, London, v. 14, n. 5, p. 479**-**489, 2001.

GROMPONE, M. A. Sunflower oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v.1. Cap. 14, p. 1289-1364.

GUINAZI, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

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

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v. 1. Cap. 6, p. 213-268.

GUPTA, M. K. Sunflower oil. In: GUSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses**, Oxford, Blackwell Publishing: CRC PRESS 2002. Cap. 5, p. 128-155.

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

HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean Oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**: Edible Oils. 6. ed. v. 2. Cap. 13. New Jersey: Wiley-interscience, 2005.

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

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

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

HUTAPEA, E. B.; PARKANYIOVÁ, L.; PARKANYIOVÁ, J.; MIYAHARA, M.; SAKURAI, H.; POKORNY, J. Browning reactions between oxidised vegetable oils and amino acids. **Czech Journal of Food Sciences**, Praha, v. 22, n. 3, p. 99-107, 2004.

ISNARDY, B.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Effects of α-, ɣ-, and δ-tocopherols on the autoxidation of purified rapeseed oil triacylglycerols in a system containing low oxygen. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton**,** v. 51, n. 26, p. 7775-7780, 2003.

JACHMANIÁN, I.; MARGENAT, L.; TORRES, A.; GROMPONE, M. Estabilidad oxidativa y contenido de tocoferoles en el aceite de canola extraído con CO_2 supercrítico. **Grasas y Aceites**, Sevilla,v. 2, n. 57, p.155-159, 2006.

JACKSON, H.; BRAUN, L.; CRISTI, L; HANSGEORG H. E. The chemistry of novel xanthophyll carotenoids. **American Journal of Cardiology**, New York, v. 110, n. 10, p. S50-S57, 2008.

JARDINI, F. A.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante em diferentes extratos da polpa e sementes de romã (*Punica granatum, L.*). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 43, n. 1, p. 137-147, 2007.

JASWIR, I.; CHE MAN, Y. B.; KITTS, D. D. Effect of natural antioxidants in controlling alkaline contaminant materials (ACM) in heated palm olein. **Food Research International**, Essex, v. 33, n. 2, p. 75-81, 2000.

JAYAPRAKASHA, G. K.; PATIL, B. S. In vitro evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 101, n. 1, p. 410-418, 2007.

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

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Quimica Nova***, São*

Paulo, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

KADIOGLU, S. I.; PHAN, T. T.; SABATINI, D. A. Surfactant-based oil extraction of corn germ. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 6, p. 863-869, 2011.

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

KAMAL, A.; RAGHUNATHAN, V. A. Modulated phases of phospholipid bilayers induced by tocopherols. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1818, n. 11, p. 2486-2493, 2012.

KIM, J.; KIM, D. N.; LEE, S. H.; YOO, S. H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 118, n. 2, p. 398-402, 2010.

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

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

KOPSELL, D. A.; KOPSELL, D. E. Accumulation and bioavailability of dietary carotenoids in vegetable crops. **Trends in Plant Science**, Massachusetts, v. 11, n. 10, p. 499-507, 2006.

KORCHAZHKINA, O. E.; JONES, M.; CZAUDERNA; S. A.; SPENCER; J. KOWALCZYK. J. HPLC with UV detectation for measurement of vitamin E in human milk. **Acta Chromatographica**, Budapest, n. 16, p. 48-57, 2006.

KRICHENE, D.; ALLALOUT, A.; MANCEBO-CAMPOS, V.; SALVADOR, M. D.; ZARROUK, M.; FREGAPANE, G. Stability of virgin olive oil and behavior of its natural antioxidants under medium temperature accelerated storage conditions. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 121, n. 1, p. 171-177, 2010.

KRUMMEL, D. Lipídios. In: Mahan, L.K.; Escott-Stump, S. (ed.). **Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia**. São Paulo:Roca, 2010. cap. 3, p.49-62.

KULÅS, E.; ACKMAN, R. G. Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 4, p. 1724-1729, 2001.

LAGARDA, M. J.; GARCÍA-LLATAS, G.; FARRÉ, R. Analysis of phytosterols in foods. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Filadelfia v. 41, n. 5,

p. 1486-1496, 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.

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

LATIF, S.; ANWAR, E. F. Effect of aqueous enzymatic processes on sunflower oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 4, p. 393-400, 2009.

LIN, L.; ALLEMEKINDERS, H.; DANSBY, A.; CAMPBELL, L.; DURANCE-TOD, S.; BERGER, A.; JONES, P. J. H. Evidence of Health Benefits of Canola Oil. **Nutrition Reviews**, Massachusetts, v. 71, n. 6, p. 370-385, 2013.

LIRA, G. M.; MANCINI-FILHO, J.; SANTANA, L. S.; TORRES, R. P.; OLIVEIRA, A. C.; OMENA, C. M. B.; SILVA NETA, M. L. Fatty acids composition, chemical centesimal composition and caloric value in raw and boiled mollusks with milk coconut in the city of Maceió, Alagoas, Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 529-537, 2004.

LIST, G. R.; WANG, T.; SHUKLA, V. K. S. Storage, handling, and transport of oils and fats In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fat products**. New York:John Wiley & Son, 2005. p. 191-230.

LUKESOVA´, D.; DOSTA´ LOVA´, J.; MAHMOUD, E. E. M.; SVA´ROVSKA´, M. Oxidation changes of vegetable oils during microwave heating. **Czech Journal of Food Sciences**, Praha, v. 27, p. S178-S181, 2009.

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.

MACDONALD-WICKS, L. K.; WOOD, L. G.; GARG. M. L. Methodology for the determination of biological antioxidant capacity *in vitro*: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Oxford, v. 86, n. 13, p. 2046-2056, 2006.

MAG, T. Canola oil processing in Canada. J **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 60, n. 2, p. 380-384, 1983.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Esteróis em óleos vegetais: aspectos químicos e tecnológicos. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 21, n. 156, p. 58-62, 2007.

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

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

MARTÍN-POVILLO, M.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 81, n. 6, p. 577-583, 2004.

MASSON, L.; CAMILO, C.; GONZÁLES, K.; CÁCERES, A.; JORGE, N.; TORIJA, E. New sources of oilseeds from Latin American native fruits. **Natural Products Communications**, London, v. 3, n. 3, p. 357-362, 2008.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, São Paulo v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

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.

MEDINA, E.; BRENES, M.; ROMERO, C.; GARCIA, A.; CASTRO A. Main antimicrobial compounds in table olives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 24, p. 9817-9823, 2007.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screnning 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.

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

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.

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

MOLYNEUX, P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazal (DPPH) for estimating antioxidant activity. **Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 26, n. 2, p. 211-219, 2004.

MOON, J. K; SHIBAMOTO, T. Antioxidant assays for the plant and food components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, n. 5, p. 1655-1666, 2009.

MOREAU, R. A. Corn oil. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fat products**: Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects. 6. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2005. v. 2. Cap. 4, p. 149-172.

MOREAU, R. A.; JOHNSTON, D. B.; HICKS, K. B. A Comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil and corn kernel oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 11, p.1039-1044, 2007.

MOREAU, R. A.; LAMPI, A. M. ; HICKS, K. B. Fatty acid, phytosterol, and polyamine conjugate profiles of edible oils extracted from corn germ, corn fiber, and corn kernels. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 12, p. 1209-1214, 2009.

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

NAKBI, A.; ISSAOUI, M.; DABBOU, S.; KOUBAA, N.; ECHBILI, A.; HAMMAMI, M.; ATTIA, N. Evaluation of antioxidant activities of phenolic compounds from two extra virgin olive oils. **Journal of Food Composition and Analysis**, London**,** v. 23, n. 1, p.711-715, 2010.

NAZ, S.; SHERAZI, S. T. H.; TALPUR, F. N. Changes of total tocopherol and tocopherol species during sunflower oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 1, p. 127-132, 2011.

NAWAR, W. W. Chemistry. In: Hui Y.H. (ed.): **Bailey's industrial oil and fat products, edible oil and fat products: General Applications**. 5. ed., New York:John Wiley Sons, 1996. v. 1, p. 397-420.

NAWAR, W. W. LIPIDOS. In: FENNEMA, Owen R.. **Química de los Alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2000. Cap. 4, p. 157-274.

NEUMAN, T.; TURGUT DUNFORD, N. Edible Oil Bleaching. In: **Nutritionally enhanced edible oil processing**, Boca Raton, Champaign:AOCS Publishing, 2004. Cap.8.

NIKI, E.; TRABER, M. G. Vitamin E history. **Annals of Nutrition and Metabolism**, Basel, v. 61, n. 3, p. 207-212, 2012.

NIKOLIC, Z.; VASILJEVIC, I.; ZDJELAR, G.; IGNJATOV, M.; JOVICIC, D.; MILOŃEVIC, D. Detection of genetically modified soybean in crude soybean oil. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 145, n. 15, p. 1072-1075, 2014.

NOGALA-KALUCKA, M.; KORCZAK, J.; DRATWIA, M.; LAMPSRT-SZCZAPA, E.; SIGER, A.; BUCHOWSKI, M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylgliycerols during accelerated tests. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 93, n. 27, p. 227-235, 2005.

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

OETTERER, M.; REGITANO-D`ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri: Manole, 2006, 612 p

OLIVEIRA, J. T. G. S. B. **Melhor dose e dosagem economica de TBHQ nos óleos de milho e canola**. 2003. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ORF, J. Introduction. In: BILYEU, K., RATNAPARKHE, M. B.; KOLE, C. **Genetics, genomics, and breeding of soybean**. Boca Raton; CRC Press, 2010, p.1-18.

OSAWA, C. C. **Testes rápidos (kits) para avaliação da qualidade de óleos gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiaos da AOCS**. 2005. 404 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas,Campinas, 2005.

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

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**, New York, v. 346, n. 1, p. 321-329, 2006.

PARRA, R. G. C.; DUAILIBI, S. R. Uso de alimentos funcionais: os principais e as quantidades necessárias para se obter o apelo de saudabilidade. In: TORRES, E. A. F. S. (Ed.) **Alimentos do milênio**: importância dos transgênicos, funcionais e fitoterápicos para a saúde. São Paulo: Signus Editora, 2002, p. 1-14.

PELLEGRINI, N.; SERAFINI, M.; SALVATORE, S.; DEL RIO, D.; BIANCHI, M.; BRIGHENTI, F. Total antioxidant capacity of spices, dried fruits, nuts, pulses, cereals and sweets consumed in Italy assessed by there diferent in vitro assays. **Molecular Nutrition and Food Research**, New Jersey, v. 50, n. 11, p. 1030-1038, 2003.

PEREZ, E. E.; CARELLI, A. A.; CRAPISTE, H. G. Chemical characterization of oil and meals from wild sunflower (*Helianthus petiolaris Nutt)*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 81, n. 3, p. 245-249, 2004.

PHILLIPS, K. M.; RUGGIO, D. M.; TOIVO, J. I.; SWANK, M. A.; SIMPKINS, A. H. Free and esterified sterol composition of edible oils and fats. **Journal of Food Composition and Analysis**, London, v. 15, n. 2, p. 123-142, 2002.

PIIRONE, V.; LINDAY, D. G.; MIETTINEN, T. A.; TOIVO, J.; LAMPI, A. M. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 80, p. 939-966, 2000.

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.

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

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

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

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.

RASMUSSEN, B. M.; VESSBY, B.; UVSITUPA, M.; BERGLUND, L.; PEDERSON, E. RICCARDI, G.; RIVELLESE, A. A.; TAPSELL, L.; HERMANSEN, K. Effects of dietary saturated, monounsaturated, and n-3 fatty acids on blood pressure in healthy subjects. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 83, n. 2, p. 221-226, 2006.

RATNAM, D. V.; ANKOLA, D. D.; BHARDWAJ, V.; SAHANA, D. K.; RAVI KUMAR, M. N. V. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. **Journal of Controlled Release**. Amsterdam, v. 113, n. 3, p. 189-207, 2006.

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

REBOUL, E.; RICHELLE, M.; PERROT, E.; DESMOULINS-MALEZET, C.; PIRISI, V.; BOREL, P. Bioaccesssiblity of carotenoids and vitamin E from their main dietary sources. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 23, p. 8749-8755, 2006.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Quantitative analysis, in vitro assessment of bioavailability and antioxidant activity of food carotenoids - a review. **Journal of Food Composition and Analysis**, London, v. 23, n.7, p. 726-740, 2010.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis. Washington**: HarvestPlus, 2004. 58p.

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

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

RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. Relationships between quality of crude and refined edible oils based on quantitation of minor glyceridic compounds. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 60, n. 4, p. 549-554, 1997.

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

SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; LÓPES-CERVANTES, J.; NÚÑEZ-GASTÉLUM, J. A.; MORA-LÓPEZ, G. S.; LÓPES-HERNÁNDEZ, J. ; PASEIRO-LOSADA, P. Effect of the refining process on *Moringa oleifera* seed oil quality**. Food Chemistry**, Filadelfia, v. 15, p. 53-57, 2015.

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

SCHERER, R.; GODOY, H. T. Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 112, n. 3, p. 654-658, 2009.

SCHNEIDER, C. Chemistry and biology of vitamin E. **Molecular Nutrition and Food Research.** New Jersey, v. 49, n.1, p. 7-30, 2005.

SCHWARZ, W. Trans unsaturated fatty acids in european nutrition. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 102, n. 10, p. 633-635, 2000.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 6. ed., v.1, Newfoundland: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 8, p. 357-386.

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

SHENA, N.; FEHRB, W.; JOHNSON, A, L.; WHITE, P. Oxidative stabilities of soybean oils with elevated palmitate and reduced linolenate contents. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 74, n. 3, p. 299-302, 1997

SEN, C. K.; KHANNA, S.; ROY, S. Tocotrienols: vitamin E beyond tocopherols. **Life Science**, Oxford, v. 78, n. 18, p. 2088-2098, 2006.

SIGER, A.; NOGALA-KAŁUCKA, M.; LAMPART-SZCZAPA, E.; HOFFMAN, A. Antioxidant activity of phenolic compounds of selected cold-pressed and refined plant oils. **Oilseed Crops**, p. 549-559, 2005.

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

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

SIQUET C.; PAIVA-MARTINS, F.; LIMA, J. L. F. C.; REIS, S.; BORGES, F. Antioxidant profile of dihydroxy-andtrihydroxyphenolic acids: a structure-activity relationship study. **Free Radical Research**, London, v. 40, n. 4, p. 433-42, 2006.

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

SILVA, L.; PINTO, J.; CARROLA, J.; PAIVA-MARTINS, F. Oxidative stability of olive oil after food processing and comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 121, n. 4, p.1177-1187, 2010.

SIRÓ, I.; KÁPOLNA, E.; KÁPOLNA, B.; LUGASI, A. Functional food: product development, marketing and consumer acceptance: a review. **Appetite**, London, v. 51, n. 3, p. 456-467, 2008.

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

SOUSA, C. M. M; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, M. V.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.; BRANDÃO, M. S.; CHAVES, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, D. F. S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C.; BIZZO, H. R. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **Boletim do Centro de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

SUJA, K. P.; ABRAHAM, J. T.; THAMIZH, S. N.; ARUMUGHAN, J. C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 84, n. 3, p. 393-400, 2004.

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

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; ŁASZEWSKA, A. Effect of refining process on antioxidant capacity, total phenolics and prooxidants contents in rapeseed oils. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 64, n. 2, p. 853-859, 2015.

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

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZŁYK, E. Comparison of Two Analytical Methods for Assessing Antioxidant Capacity of Rapeseed and Olive Oils. **Journal of American Oil Chemistry Society**, Chicago, v. 85, n. 2, p.141-149, 2008.

TACHAKITTIRUNGROD, S.; OKONOGI, S.; CHOWWANAPOONPOHN, S. Study on antioxidant activity of certain plants in Thailand: mechanism of antioxidant action of guaca leaf extract. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 103, n. 2, p. 381-388, 2007.

TAN, C. P.; CHEN MAN, Y. B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry,** Filadelfia, v. 76, n. 3, p. 385-389, 2002.

TANAMATI, A. A. C. **Instabilidade oxidativa do óleo de soja submetido à fritura de alimentos congelados**. 2008. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

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

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

TELLES, M. M.; BLOCK, J. M. Caracterización físico química de los granos, la torta y el aceite de tres variedades de girasol (*Helianthus annuus* L.) cultivadas en sistemas orgánicos. **Aceites & Grasas**, Sevilla, v. 2, n. 20, p. 216-222, 2010.

TOMM, G. O. Indicativos tecnológicos para produção de canola no Rio Grande do Sul. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2007 b. 32 p. (Embrapa Trigo. Sistema de produção online, 3). Disponível em:
http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/index.htm Acesso em 28 junho 2014.

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

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

USDA-UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Disponível em: http://www.ers.usda.gov/data-products/oil-crops-yearbook.aspx, Acesso: 01 abril 2015.

USDA-UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Disponível em: http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Oilseeds%20and%20Products%20Annual_Brasilia_Brazil_3-27-2015.pdf, Acesso: 01 abril 2015.

VALAVANIDIS, A.; NISIOTOU, C.; PAPAGEORGIOU, Y.; KREMLI, I.; SATRAVELAS, N.; ZINIERIS, N.; ZYGALAKI. H. Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment. **Journal of Agricultural.and Food Chemisty**, Easton, v. 52, n. 8, p. 2358-2365, 2004.

VERHÉ, R.; VERLEYEN, T.; VAN HOED, V.; DE GREYT, W. Influence of refining of vegetable oils on minor components. **Journal of Oil Palm Research**, Selangor, v.18, p. 168-179, 2006.

VERLEYEN, T; SOSINSKA, U; IOANNIDOU, S; VERHÉ, R; DEWETTINCK, K; HUYGHEBAERT, A.; DE GREYT, W. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, n.10, p. 947-953, 2002.

VIDRIH, R.; VIDAKOVIČ, S.; ABRAMOVIČ, H. biochemical parameters and oxidative resistance to thermal treatment of refined and unrefined vegetable edible oils. **Czech Journal of Food Sciences**, Praha, v. 28, n. 5, p. 376-384, 2010.

WANG, T. Soybean oil. In: GUSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses**. Oxford, Blackwell Publishing: CRC PRESS 2002. Cap. 2, p. 18-52.

WANG, T.; JOHNSON, L. A. Refining normal and genetically enhanced soybean oils obtained by various extraction methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 78, n. 8, p. 809-815, 2001.

WANG, Y.; ZHAO, M.; TANG, S.; SONG, K.; HAN, X.; OU, S. Evaluation of the oxidative stability of diacylglycerol-enriched soybean oil and palm olein under rancimat-accelerated oxidation conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 87, n. 5, p. 483-491, 2010.

WHITE, P. J. Flavor quality of fats and oils. In: O'BRIEN, R.D., FARR, W.C., WAN, P.J. **Introduction to fats and oils technology**, Chicago, 2. ed. Champaign: AOCS Press, 2000.

WINKLER, J. K.; WARNER, K. GLYNN, M.T. Effect of deep-fat frying on phytosterol content in oils with differing fatty acid composition**. Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 11, p. 1023-1030, 2007.

WU, X.; GU, L.; HOLDEN, J.; HAYTOWITZ, D. B.; GEBHARDT, S. E.; BEECHER, G.; PRIOR, R. L. Development of a database for total antioxidant capacity in foods: a preliminary study. **Journal of Food Composition and Analysis**, London, v. 17, n. 3-4, p. 407-22, 2004.

XU, L.; DIOSADY, L. Degumming. In: **Nutritionally enhanced edible oil processing**. Boca Raton, Champaign: AOCS Publishing, 2004, Cap. 7.

YADAV, N. Genetic modification of soybean oil quality. In: VERMA, D.; SHOEMAKER R (eds) **Soybean**: genetics, molecular biology, and biotechnology. CAB International, Wallingford, 1996. p. 165-188.

YAMAYA, A.; ENDO, Y. FUJIMOTO, K. F.; KITAMURA, K. Effects of genetic variability and planting location on the phytosterol content and composition in soybean seeds. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 102, p. 1071-1075, 2007.

YANG, C. S.; LI, G.; YANG, Z.; GUAN, F.; CHEN, A.; JU, J. Cancer prevention by tocopherols and tea polyphenols. **Cancer Letters**, Amsterdam, v. 334, n. 1, p. 79-85, 2013.

YOO, K. M.; LEE, C. H.; LEE, H.; MOON. B.; LEE, C. Y. Relative antioxidant and cytorprotective actives of common herbs. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 106, n. 3, p. 929-936,2008.

ZAMBRANO, M. I. G. El aceite de canola y sus efectos en la salud. **Anales Venezolanos de Nutrición**, Caracas, v. 25, n. 2, p. 94-99, 2012.

ZATONSKI, W.; CAMPOS, H.; WILLET, W. Rapid declines in coronary heart disease mortality in Eastern Europe are associated with increased consumption of oils rich in alpha linolenic acid. **European Journal of Epidemiology**, London, v. 23, n.1, p. 3-10, 2008.

ZIEGLER, V.; MARINI, L. J. ; FERREIRA, C. D.; GOEBEL, J. T.; ROCKENBACH, B. A.; OLIVEIRA, M.; ELIAS, M. C. Alterações na qualidade do óleo, no teor de carotenoides e na coloração de grãos de soja armazenados em diferentes condições. In: VI Conferência Brasileira de Pós-Colheita e VIII Simpósio Paranaense de Pós-Colheita de Grãos, v. 1, p. 215-222, 2014.

APÊNDICES

Apêndice 1 - Análises de variância para ácidos graxos livres, peróxidos, *p*-anisidina, valor total da oxidação, K_{233nm}, K_{270nm}, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa de óleos vegetais brutos.

Causas de variação	**G.L.**	**Quadrados médios**							
		AGL	**IP**	**IpA**	**Totox**	**$K_{233\ nm}$**	**$K_{270\ nm}$**	**MI**	**EO**
Marcas	4	14,71754**	21,46989**	31,56045**	175,90556**	7,78027**	7,54936**	0,83366**	47,32382**
Óleos	3	21,91306**	131,57383**	186,27841**	516,42325**	25,29986**	2,86579**	5,50348**	343,07777**
Marcas x óleos	12	8,38975**	19,97968**	10,87681**	135,07693**	3,16553**	3,34835**	0,23326**	170,23087**
Resíduo	40	0,000568	0,02114	0,01680	0,09745	0,00301	0,00010	0,00296	0,13574
DP		0,06	0,09	0,09	0,21	0,06	0,01	0,04	0,27
CV (%)		3,70	3,48	3,46	2,73	1,71	1,12	3,53	3,37

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

Apêndice 2a - Análises de variância para ácidos graxos livres, *p*-anisidina, valor total da oxidação, K_{233nm}, K_{270nm}, matéria insaponificável e estabilidade oxidativa de óleos vegetais refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios						
		AGL	IpA	Totox	$K_{233\ nm}$	$K_{270\ nm}$	MI	EO
Marcas	4	0,01174**	16,57372**	56,44765**	6,78348**	0,46615**	1,72569**	8,24704**
Óleos	3	0,02566**	68,61679**	99,68814**	7,71872**	9,68510**	1,92356**	68,66103**
Marcas x óleos	12	0,00603**	20,65569**	27,11799**	1,12925**	1,23699**	0,18486**	11,80607**
Resíduo	40	0,00005	0,01958	0,0683	0,00173	0,00077	0,00120	0,05347
DP		0,01	0,12	0,18	0,04	0,03	0,03	0,21
CV (%)		4,31	3,37	3,76	1,13	1,54	3,34	2,62

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

Apêndice 2b - Análises de variância para índice de peróxidos de óleos vegetais refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		G.L.	Quadrados médios	
		Soja	Girassol		Canola	Milho
Marcas	4	1,35322**	1,05992**	3	0,80437**	0,44204**
Resíduo	10	0,00245	0,00257	8	0,00120	0,00094
DP		0,04	0,02		0,06	0,09
CV (%)		4,07	2,97		1,86	2,85

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

Apêndice 3a - Análises de variância para fitosteróis de óleos vegetais brutos.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		Campesterol	β-sistosterol	Total
Marcas	4	117,92350**	127279,66861**	134875,38949**
Óleos	3	6778,12387**	3183497,14490**	3351161,34660**
Marcas x óleos	12	226,52157**	117614,19621**	133222,93850**
Resíduo	40	0,09574	0,79462	0,75728
DP		0,20	0,69	0,70
CV (%)		0,97	0,14	0,13

**Significativo (p ≤ 0,01).

Apêndice 3b - Análises de variância para fitosteróis de óleos brutos.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios				G.L.	Quadrado médio
		Estigmasterol*	Brassicasterol•	Estigmastanol*	Δ-7-avenasterol*		Δ-7-avenasterol#
Marcas	4	12,12357**	197,45246**	25,40745**	151,38736**	3	78,54290**
Resíduo	10	0,25830	0,26211	0,15085	0,05459	8	0,06810
DP		0,31	0,44	0,35	0,17		0,20
CV (%)		6,46	1,10	2,54	3,31		4,97

Óleos de girassol* canola• e milho#.

**Significativo (p ≤ 0,01).

Apêndice 4a - Análises de variância para fitosteróis de óleos vegetais refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		
		Campesterol	β-sistosterol	Total
Marcas	4	79,15334**	38239,71044**	136049,61443**
Óleos	3	3189,86798**	1382347,224**	1468328,1377**
Marcas x óleos	12	73,2549**	20836,43911**	47953,50053**
Resíduo	40	0,11798	0,42915	0,51631
DP		0,30	0,46	0,64
CV (%)		1,47	0,14	0,15

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

Apêndice 4b - Análises de variância para fitosteróis de óleos refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios			G.L.	Quadrado médio	G.L.	Quadrado médio
		Estigmastanol*	Brassicasterol•	Δ-7-avenasterol*		Estigmasterol*		Δ-7-avenasterol#
Marcas	4	36,10628**	118,64304**	75,78896**	3	7,05359**	2	18,85671**
Resíduo	10	0,04085	0,12059	0,05271	8	0,06332	6	0,08187
DP		0,24	0,32	0,03		0,22		0,24
CV (%)		1,73	1,00	4,49		3,73		9,04

Óleos de girassol*, canola• e milho#.
**Significativo ($p \leq 0,01$).

Apêndice 5a - Análises de variância para tocoferóis de óleos vegetais brutos.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios				G.L.	Quadrado médio
		α-tocol	Total	Vitamina E*	Vitamina E#		γ-tocol
Marcas	4	21899,69683**	42116,30211**	26355,51858**	21777,06674**	4	9550,86744**
Óleos	3	206769,7646**	268009,57830**	154077,51853**	127311,33536**	2	239188,71356**
Marcas x óleos	12	23231,46017**	39846,38181**	29088,48805**	24035,26321**	8	3972,09328**
Resíduo	40	0,10733	0,27850	0,14291	0,11808	30	0,10400
DP		0,29	0,37	0,27	0,25		0,26
CV (%)		0,20	0,10	0,17	0,17		0,10

Óleos de girassol*e milho#.
**Significativo (p ≤ 0,01).

Apêndice 5b - Análises de variância para tocoferóis de óleos vegetais brutos.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios		G.L.	Quadrado médio
		β-tocol	δ-tocol		δ-tocol#
Marcas	4	18,39117**	11795,30867**	3	176,56232**
Tipos de óleos	1	1767,93633**	152254,12800**	–	–
Marcas x óleos	4	3,30883**	9205,41633 **	–	–
Resíduo	20	0,12233	0,08400	8	0,05004
DP		0,19	0,15		0,20
CV (%)		1,29	0,16		1,05

Óleo de milho
**Significativo (p ≤ 0,01).

Apêndice 6a - Análises de variância para tocoferóis de óleos vegetais refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios				G.L.	Quadrado médio
		α-tocol	Total	Vitamina E*	Vitamina E#		γ-tocol
Marcas	4	10465,61100**	8078,35767**	11247,22389 **	9293,37154**	4	4668,50700**
Óleos	3	112737,80594**	145624,31733**	95385,36696 **	78815,11824**	2	210076,80800**
Marcas x óleos	12	9068,66067**	8482,16678**	7564,87856**	6250,71523**	8	6187,90467**
Resíduo	40	0,29189	0,57323	0,33110	0,27355	30	0,20356
DP		0,28	0,45	0,45	0,30		0,17
CV (%)		0,29	0,13	0,23	0,23		0,18

Óleos de girassol* e milho#.
**Significativo (p ≤ 0,01).

Apêndice 6b - Análises de variância para tocoferóis de óleos vegetais refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrado médio	G.L.	Quadrados médios			
		δ-tocol		β-tocol•	β-tocol#	δ-tocol#	δ-tocol*
Marcas	4	7,86200**	2	248,56778**	46,36111**	81,49417**	2656,84333**
Óleos	1	36757,00033**	–	–	–	–	–
Marcas x óleos	4	66,96533**	–	–	–	–	–
Resíduo	20	0,08767	6	0,16889**	0,01667**	0,06583	0,03889
DP		0,26		0,34	0,12	0,25	0,52
CV (%)		0,62	0,16	1,45	0,77	1,63	0,63

Óleos de girassol*, canola • e milho#.
**Significativo (p ≤ 0,01).

Apêndice 7 - Análises de variância para compostos fenólicos totais e carotenoides totais de óleos vegetais brutos e refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios			
		Brutos		Refinados	
		CT	CFT	CT	CFT
Marcas	4	235,64593**	1939,53047**	1,81530**	1642,20299**
Óleos	3	6509,08886**	82016,96332**	2,13180**	2928,41219**
Marcas x óleos	12	85,79365**	8280,53464**	2,88160**	528,26841**
Resíduo	40	1,16186	3,49662	0,07586	5,73179
DP		0,59	1,74	0,21	2,25
CV (%)		2,52	0,96	3,48	2,16

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

Apêndice 8 - Análises de variância para perfil de ácidos graxos de óleos vegetais brutos.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios						
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	SAT	INS
Marcas	4	1,52589**	0,78610**	62,21511**	46,29904**	0,15875**	2,35248**	2,79712**
Óleos	3	89,84155**	23,62355**	6999,29439**	7529,34859**	105,60342**	101,48387**	101,75961**
Marcas x óleos	12	2,20418**	0,35094**	54,61667**	39,89155**	0,32078**	3,29183**	3,46015**
Resíduo	40	0,02051	0,00047	0,00253	0,00226	0,00071	0,00225	0,01810
DP		0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
CV (%)		0,26	0,62	0,12	0,11	0,98	0,37	0,15

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

Apêndice 9 - Análises de variância para perfil de ácidos graxos de óleos vegetais refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios						
		C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	SAT	INS
Marcas	4	4,52138**	2,75703**	33,85425**	17,70437**	2,96066**	11,60495**	14,85051**
Óleos	3	25,36658**	20,43837**	5621,86902**	5879,32986**	44,87405**	44,87882**	46,90026**
Marcas x óleos	12	8,85011**	0,80838**	110,97206**	93,96078**	3,65749**	10,39819**	9,36096**
Resíduo	40	0,008030	0,00064	0,04030	0,04068	0,00596	0,00332	0,07584
DP		0,04	0,02	0,05	0,08	0,02	0,04	0,04
CV (%)		2,99	0,46	0,51	0,45	2,33	0,43	0,32

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

Apêndice 10 - Análises de variância para atividade antioxidante de óleos vegetais brutos e refinados.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios							
		Brutos				Refinados			
		ABTS$^{\bullet+}$	DPPH$^{\bullet}$	FRAP	β-caroteno	ABTS$^{\bullet+}$	DPPH$^{\bullet}$	FRAP	β-caroteno
Marcas	4	206,27504**	323,38435**	337,11251**	3861,71120**	286,72965**	21,10572**	3122,47895**	4389,99958**
Óleos	3	527,49332**	389,71622**	2339,09353**	204,89654**	44,64384**	308,85329**	936,00516**	1536,50812**
Marcas x óleos	12	30,06265**	522,30503**	1039,58605**	509,81615**	9,14074**	39,66116**	1808,20739**	795,53600**
Resíduo	40	0,24444	1,07036	2,91656	3,10692	0,23889	1,10769	4,20222	1,83986
DP		0,44	0,76	1,52	1,58	0,45	0,86	2,06	1,23
CV (%)		2,12	1,22	1,27	3,40	2,53	1,20	2,06	3,34

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