

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 18/10/2020



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

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti

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

São José do Rio Preto
2019

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti

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

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

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a. Dra. Neuza Jorge

**São José do Rio Preto
2019**

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

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

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

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Geisa Simplício de Oliveira Pazzoti

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

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

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

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

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

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

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

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

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

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

Dedico

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos colegas de laboratório em especial, Carolina Médici Veronezi;

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

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

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

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

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

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

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

À toda minha família, por acreditar em mim sempre;

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

A todos vocês, meu eterno carinho e gratidão.

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

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

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

A perdição e a morte dizem:

Ouvimos com os nossos ouvidos a sua fama.

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

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

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

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

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

E disse ao homem:

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

(Jó 28:20-28)

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

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

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

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

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

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

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

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

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

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

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

SUMÁRIO

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

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

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

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

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

INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

Dentre os óleos estudados, os de gergelim apresentaram maior retenção na quantidade de carotenoides totais no final da estocagem, 93%.

Os óleos estocados mostraram considerável capacidade antioxidante, sendo que os de gergelim se sobressaíram em relação aos tocoferóis totais, com retenção de 76% para o gergelim preto.

Os óleos avaliados apresentaram boa qualidade físico-química e estabilidade sob estocagem à temperatura ambiente, por 12 meses, exibiram elevadas retenções de carotenoides, e tocoferóis totais, com destaque para os de gergelim.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.
- ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Chicago, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.
- BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p.
- BODOIRA, R. M.; PENCI, M. C.; RIBOTTA, P. D.; MARTÍNEZ, M. L. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: study of the effect of natural antioxidants. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie= Food Science and Technology= Science et Technologie Alimentaire**, London, v. 75, p. 107-113, 2017.
- CAPONIO, F.; BILANCIA, M. T.; PASQUALONE, A.; SIKORSKA, E.; GOMES, T. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. **European Food Research Technology**, Heidelberg, v. 221, n. 1, p. 92-98, 2005.
- CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos

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

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

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

CREWS, C.; HOUGH, P.; GODWARD, J.; BRERETON, P.; LEES, M.; GUIET, S.; WINKELMANN, W. Quantitation of the main constituents of some authentic grape-seed oils of different origin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 6261-6265, 2006.

DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Oxidized fats in foods. **Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care**, Philadelphia, v. 6, n. 2, p. 157-163, 2003.

DOLDE, D.; WANG, T. Oxidation of corn oils with spiked tocols. **Journal of the American Oil Chemists´ Society**, Chicago, v. 88, n. 11, p. 1759-1765, 2011.

FREEDBERG, I. M. **Fitzpatrick´s dermatology in general medicine**. 6 ed., v. 1, Boston: MacGrow Hill, 2003. 3328 p.

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

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

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

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

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

HO, C.T.; MUSSINAN, C.; SHAHIDI, F.; CONTI, E. T. (ed). **Nutrition, Functional and Sensory Properties of Foods**. London: Royal Society of Chemistry, 2013.

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

INAREJOS-GARCÍA, A. M.; GÓMEZ-RICO, A.; DESAMPARADOS SALVADOR, M., FREGAPANE, G. Effect of preprocessing olive storage conditions on virgin olive oil quality and composition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 8, p. 4858-4865, 2010.

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

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

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

LAGUERRE, M.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 46, n. 5, p. 244-282, 2007.

LUZIA, Débora Maria Moreno. **Propriedades funcionais de óleos extraídos de sementes de frutos do cerrado brasileiro**. Orientador: Neuza Jorge. 2012. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2012.

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

MEDIC, J.; ATKINSON, C.; HURBURGH, J. R. Current knowledge in soybean composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 91, n. 3, p. 363-384, 2014.

NAGY, K.; KERRIHARD, A. L.; BEGGIO, M.; CRAFT, B. D.; PEGG, R. B. Modeling the impact of residual fat-soluble vitamin (FSV) contents on the oxidative stability of commercially refined vegetable oils. **Food Research International**, Hoboken, v. 84, p. 26-32, 2016.

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

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

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

PELLEGRINI, N.; RE, R.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. A. Screening of dietary carotenoids and carotenoid-rich fruit extracts for antioxidant activities applying the 2, 2-azobis(3-ethylenebenzothiazoline-6-sulfonic) acid radical cation decolorization assay. **Methods in Enzymology**, New York, v. 299, p. 379-389, 1999.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

WOOD, J. D.; RICHARDSON, R. I.; NUTE, G. R.; FISHER, A. V.; CAMPO, M. M.; KASAPIDOU, E.; SHEARD, P. R.; ENSER, M. Effects of fatty acids on meat quality: a review, **Meat Science**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 21-32, 2004.

TAŃSKA, M.; ROSZKOWSKA, B.; SKRAJD, M.; DABROWSKI, G. Commercial cold pressed flaxseed oils quality and oxidative stability at the beginning and the end of their shelf life. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 65, n. 2, p. 111-121, 2016.

ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 111-120, 2007.

CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com as análises realizadas de caracterização centesimal das sementes, avaliação das propriedades físico-químicas, parâmetros de qualidade, composição química de compostos bioativos e capacidade antioxidante dos óleos brutos pesquisados, concluiu-se:

- 1) As sementes de chia, gergelim e linhaça apresentaram teores relevantes de lipídios. A extração de óleo é uma alternativa para o aproveitamento comercial, sobretudo, as de gergelim. As sementes exibiram teores significativos de proteínas, assim como, carboidratos totais e boas fontes calóricas, com grande potencial de uso para alimentação humana, contribuindo para o enriquecimento nutricional;
- 2) Na avaliação das propriedades físico-químicas, os óleos brutos submetidos a diferentes temperaturas apresentaram boa qualidade e podem ser utilizados na indústria alimentícia e gastronomia, nas condições do estudo. Quanto à estabilidade termoxidativa, os óleos são aplicáveis em processos que envolvam as temperaturas estudadas, sobretudo os de gergelim, que foram mais estáveis;
- 3) Os carotenoides (com destaque para os óleos de gergelim branco e linhaça marrom), tocoferóis totais e vitamina E mostraram retenções consideráveis, em 120°C. A capacidade antioxidante dos óleos foi significativa nos métodos estudados, principalmente para o óleo de gergelim preto;
- 4) Na estocagem à temperatura ambiente (25,5°C), verificou-se que os óleos mostraram boa qualidade físico-química e estabilidade durante armazenamento, por 12 meses. Os óleos de gergelim apresentaram maiores retenções de carotenoides e tocoferóis totais. Por outro lado, o de chia se sobressaiu na retenção de compostos fenólicos totais, em 12 meses;
- 5) A composição em ácidos graxos apresentou mudanças pouco significativas, com a elevação da temperatura e o tempo de estocagem à temperatura ambiente. Os ácidos palmítico, esteárico e oleico se sobressaíram nos óleos de gergelim, conferindo maior estabilidade e o α -linolênico, ácido graxo essencial, nos de chia e linhaça;
- 6) Altas porcentagens de ácidos graxos insaturados foram detectadas em todos os óleos com predominância dos ácidos oleico e linoleico nos óleos de gergelim e α -

linolênico nos de chia e linhaça. Tal fato favorece o uso dos mesmos nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e cosméticas;

- 7) Dentre os óleos estudados, os de gergelim apresentaram expressivas quantidades de bioativos e estabilidade oxidativa, nas condições estudadas;
- 8) Analisando a caracterização química centesimal, bem como as propriedades físico-químicas e capacidade antioxidante dos óleos obtidos das sementes de chia, gergelim e linhaça, constatou-se que são importantes fontes de compostos bioativos com consideráveis retenções e elevada capacidade antioxidante quando submetidos às condições estudadas. Assim, é possível inferir que são óleos importantes do ponto de vista funcional, devido à presença de compostos bioativos;
- 9) As sementes estudadas podem ter inúmeras aplicações. As de chia podem ser usadas em produtos de panificação, laticínios, carnes e peixes, produtos sem glúten, alimentos funcionais, hidrocolóides e espessantes, etc. As de gergelim têm diversas aplicações culinárias, em produtos de panificação e cremes vegetais, e as de linhaça podem ser usadas na forma de grãos *in natura* e, no enriquecimento de produtos. Pode ser incorporada em pães, massas, iogurtes, etc.;
- 10) Os óleos de chia, gergelim e linhaça encontram aplicações no setor gastronômico e em diversos produtos industrializados tais como: molhos, maioneses, cremes vegetais, sobretudo os de gergelim por serem mais estáveis. Também podem participar da formulação de óleos compostos, favorecendo o aumento do valor nutricional, devido ao enriquecimento com ácidos graxos essenciais, carotenoides, tocoferóis totais e vitamina E. Ainda podem ser encapsulados e usados como suplemento nutricional, com aplicações nos segmentos farmacêutico e cosmético.