



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA-CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS
COMESTÍVEIS RICOS EM ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E BLENDS**

JACKSON BEZERRA DA SILVA

Autor

ANTÔNIA LÚCIA DE SOUZA

Orientadora

João Pessoa
2018

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS
COMESTÍVEIS RICOS EM ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E BLENDS**

JACKSON BEZERRA DA SILVA

Autor

ANTÔNIA LÚCIA DE SOUZA

Orientadora

Trabalho de Conclusão do Curso Superior de Química Industrial do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, apresentado como requisito para obtenção do Grau de Bacharel em Química Industrial.

João Pessoa
2018

S586e Silva, Jackson Bezerra da.

ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS
COMESTÍVEIS RICOS EM ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E BLENDS
/ Jackson Bezerra da Silva. - João Pessoa, 2018.
58 f.

Orientação: Antônia Lúcia Souza.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. degradação oxidativa. I. Souza, Antônia Lúcia. II.
Título.

UFPB/BC

Jackson Bezerra da Silva

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA DE ÓLEOS COMESTÍVEIS RICOS EM
ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS E BLENDS**

Trabalho monográfico apresentado a coordenação do curso de Química Industrial como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em química industrial.

Orientador(a): Prof. Dra. Antônia Lúcia de Souza

Aprovado em: _06 / _11 / _2018_

BANCA EXAMINADORA

Antônia Lúcia de Souza

Prof^a. Dra. Antônia Lúcia de Souza (orientadora)-UFPB

Vital de Souza Queiroz

Prof^o. Dr. Vital de Souza Queiroz-UFPB

Adriano Duarte Tavares

Prof^o. Dr. Adriano Duarte Tavares-UFPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois sem ele nenhuma conquista em minha vida seria possível e por ter me dado o dom da vida.

Aos meus pais Rita Bezerra da Silva e Manoel Lima da Silva por terem me incentivado e contribuído de várias formas para meu sustento nessa caminhada.

Aos meus irmãos Ananilde Bezerra da Silva, Maciel Bezerra da Silva e Edson Bezerra da Silva.

A minha noiva Luana Gonçalves da Silva por sempre me apoiar nesse difícil caminhada.

Aos meus amigos de curso Wendell Venicio, Rodrigo Ramos Aguiar pela companhia nessa jornada na Universidade.

Agradeço ao Laboratório LACOM/DQ/UFPB pelo espaço concedido para realização das análises centrais do trabalho.

A minha orientadora de TCC, a professora Antônia Lucia de Souza que é um exemplo de professora, educadora e orientadora. Atenciosa com seus alunos e altamente comprometida com o ofício. Agradeço por me aceitar como seu orientando e me mostrar um ramo da química que não conhecia.

Meus sinceros agradecimentos!

JACKSON BEZERRA DA SILVA

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGS- Ácido graxo saturado
AGI- Ácido graxo insaturado
AGPI- Ácido graxo poliinsaturado
AGMI- Ácido graxo monoinsaturado
CG- Cromatografia gasosa
RMN ¹H- Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
IV- Infravermelho
AOCS- Sociedade americana de químicos em óleo
ACAT- acilcolesteril-aciltransferase
LDL- lipoproteínas de baixa densidade
HDL- lipoproteínas de alta densidade
DHA- Ácido Docosapentaenóico
EPA- ácido eicosapentaenóico
W3 – ômega 3
W6 – ômega 6
ALA- ácido α -linolênico
ANP- Agência nacional do petróleo
LMCA-Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises
CDCl₃ - clorofórmio deuterado

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos lipídios

Tabela 2 - Mecanismo de auto-oxidação em óleos vegetais

Tabela 3 - Composição dos blends dos óleos

Tabela 4 - Óleos utilizados e seus respectivos tempos de submissão ao estresse térmico

Tabela 5 - Atribuições dos sinais do espectro de RMN ^1H dos óleos e dos produtos da oxidação

Tabela 6 – Atribuições das bandas de absorção do espectro de Infravermelho dos óleos e dos produtos da oxidação

Tabela 7– Composição de ácidos graxos insaturados do óleo de soja

Tabela 8 – Composição de ácidos graxos insaturados do óleo de canola

Tabela 9 – Composição de ácidos graxos insaturados do óleo de mamão

Tabela 10 – Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de tomate

Tabela 11- Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de milho

Tabela 12- Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de girassol

Tabela 13- Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de moringa

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-Estrutura do Ácido Láurico ou ácido dodecanóico
Figura 2-Estrutura do Ácido oleico ou ácido cis-9-octadecanóico
Figura 3-Estruturas dos ácidos graxos ω -3
Figura 4-Estruturas dos ácidos graxos ω -6
Figura 5-Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja
Figura 6-Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de canola
Figura 7-Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de mamão
Figura 8-Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de tomate
Figura 9-Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de milho
Figura 10-Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de girassol
Figura 11-Óleo de soja puro submetido a processo oxidativo
Figura 12-Blend de óleo (Soja 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 13-Blend de óleo (Soja 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 14-Blend de óleo (Soja 70%, Mamão 10%, Tomate 10%, Moringa 10%) submetido a processo oxidativo
Figura 15-Óleo de canola puro submetido a processo oxidativo
Figura 16-Blend de óleo (Canola 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 17-Blend de óleo (Canola 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 18-Blend de óleo (Canola 70%, Mamão 10%, Moringa 10%, Tomate 10%) submetido a processo oxidativo
Figura 19-Óleo de milho puro submetido a processo oxidativo
Figura 20-Blend de óleo (Milho 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 21-Blend de óleo (Milho 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 22-Blend de óleo (Milho 70%, Mamão 10%, Moringa 10%, Tomate 10%) submetido a processo oxidativo
Figura 23-Óleo de girassol puro submetido a processo oxidativo
Figura 24-Blend de óleo (Girassol 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 25-Blend de óleo (Girassol 70%, Mamão 10%, Moringa 10%, Tomate 10%) submetido a processo oxidativo
Figura 26-Blend de óleo (Girassol 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo
Figura 27-Espectro de infravermelho de óleo de soja
Figura 28-Espectro de RMN ^1H de óleo de soja
Figura 29-Espectro de infravermelho de óleo de canola
Figura 30-Espectro RMN ^1H de óleo de canola

RESUMO

Os óleos vegetais são alimentos lipídicos de amplo consumo no mundo inteiro. São usados de diversas formas, tanto na forma *in natura* quanto inseridos em molhos e em alimentos gordurosos de modo geral. Óleos como os de soja, de milho, de canola e de girassol são ricos em ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs) e utilizados no preparo de alimentos, em cocção e frituras principalmente. O azeite de oliva, óleo extraído do fruto da oliveira (*Olea europaea*), rico em ácido oleico, um ácido graxo monoinsaturado (AGMI), embora não seja uma fonte dos imbatíveis omegas-3 e ômega-6, é tido como um alimento que traz enorme benefício à saúde humana, fazendo parte da dieta mediterrânea. Os alimentos que trazem benefícios à saúde quando consumidos regularmente são considerados alimentos funcionais e neste contexto estão inseridos os óleos ricos em ácidos graxos insaturados AGMI e AGPI. Neste trabalho foram utilizados os óleos de canola, de girassol, de milho e de soja, óleos ricos em AGPIs e utilizados largamente na culinária brasileira, e os óleos das sementes de moringa, de tomate e de mamão, óleos não convencionais e desconhecidos da grande maioria dos consumidores, na preparação de composições com teores elevados de AGPIs para serem utilizados como alimentos funcionais. A caracterização físico-química, as propriedades térmicas e oxidativas dos óleos e composições foram determinadas por análises analíticas convencionais, por métodos acelerados de avaliação da estabilidade oxidativa Rancimat e teste de Schaal, pelas técnicas Cromatografia Gasosa (CG), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e Infravermelho (IV). Os resultados obtidos indicaram que os óleos de moringa e de mamão são fontes inestimáveis de AGMI ômega-9. O óleo de moringa, por exemplo, apresentou teor de ácido oleico similar ao encontrado no azeite de oliva, o que indica uma grande estabilidade térmica e oxidativa. O óleo de tomate por outro lado mostrou um teor elevado do ômega-6 ácido linoleico (61,77% em massa), valor bem maior do que o encontrado no óleo de soja (54,75% em massa). A avaliação do comportamento térmico e oxidativo dos óleos pela RMN ^1H e IV revelou que nos óleos ricos em ômega-6 ocorreu uma expressiva decomposição destes ácidos graxos. Com relação aos óleos ricos em ácido oleico ômega-9, todos os procedimentos aplicados mostraram uma alta resistência destes óleos, entretanto, também foram verificados sinais de degradação quando do aquecimento a temperatura de fritura (180 °C) durante 24 horas com intervalos. Os dados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa até o presente mostram que o consumo de óleos ricos em AGPIs embora tragam benefícios ao organismo humano, seu consumo requer medidas que rotineiramente não são levadas em conta pelos consumidores tanto por falta de informações por parte das autoridades fiscalizadoras do setor de alimentos e pelos fabricantes destes alimentos. Em todo caso nós sentimos que maiores informações a cerca do consumo de óleos é imprescindível para que o consumidor tenha os benefícios e não os malefícios destes alimentos. Com a ajuda da cromatografia gasosa pode-se verificar os teores de ômega-6 e 9 dos óleos analisados, em que o maior teor de ômega-6 é no óleo de tomate 61,77% e de ômega-9 é no óleo de mamão 64,84%. Obteve-se um aumento significativo no período de indução dos óleos que foram feitos as misturas, pois a adição de óleos ricos em ômega-9 melhorou a estabilidade termo-oxidativa.

Palavras-chave: ácidos graxos poli-insaturados, alimentos nutraceuticos, degradação oxidativa.

ABSTRACT

Vegetable oils are widely consumed lipid foods worldwide. They are used in a variety of ways, both in the in natura form and in sauces and fatty foods in general. Oils such as soy, corn, canola and sunflower oils are rich in polyunsaturated fatty acids (PUFAs) and they are used in cooking, cooking and mainly in frying. Olive oil, oil extracted from the olive tree (*Olea europaea*), rich in oleic acid, a monounsaturated fatty acid (AGMI), although not a source of the unbeatable omega-3 and omega-6, it is regarded as a food that brings enormous benefit to human health, being part of the Mediterranean diet. Foods that bring health benefits when consumed regularly are considered functional foods and in this context are inserted oils rich in unsaturated fatty acids AGMI and AGPI. In this work, the oils of canola, sunflower, corn and soybean were used, oils rich in PUFAs and widely used in Brazilian cuisine, and the oils of the moringa, tomato and papaya seeds, unconventional and unknown oils of the great consumers in the preparation of compositions with high levels of PUFAs to be used as functional foods. The physico-chemical characterization, the thermal and oxidative properties of the oils and compositions were determined by conventional analytical analysis by accelerated methods of evaluation of Rancimat oxidative stability and Schaal's test by the techniques Gas Chromatography (GC), Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen 1 H-NMR) and Infrared (IV). The results indicated that moringa and papaya oils' are invaluable sources of omega-9 AGMI. Moringa oil, for example, had oleic acid content similar to that found in olive oil, indicating a great thermal and oxidative stability. Tomato oil on the other hand showed a high content of omega-6 linoleic acid (61.77% by mass), a much higher value than that found in soybean oil (54.75% by mass). The evaluation of the thermal and oxidative behavior of the oils by the 1H and IV NMR revealed that in omega-6 rich oils an expressive decomposition of these fatty acids occurred. With respect to oils rich in omega-9 oleic acid, all the applied procedures showed a high resistance of these oils, however, also signs of degradation were observed when heating the frying temperature (180°C) for 24 hours with intervals. The data obtained in the development of this research up to the present show that the consumption of oils rich in PUFAs although they bring benefits to the human organism, their consumption requires measures that are routinely not taken into account by the consumers as much for lack of information on the part of the control authorities of the food industry and by the manufacturers of these foods. In any case we feel that more information about the consumption of oils is essential so that the consumer has the benefits and not the harms of these foods. With the help of gas chromatography, it is possible to verify the omega-6 and 9 levels of the oils analyzed, in which the highest omega-6 content is in the 61.77% tomato oil and the omega-9 is in the papaya oil 64.84%. There was a significant increase in the induction period of the oils the blends were made, since the addition of omega-9 rich oils improved thermo-oxidative stability.

Key words: Polyunsaturated fatty acids, nutraceuticals foods, oxidative degradation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 objetivo geral.....	15
2.2 objetivo específico.....	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 lipídios.....	16
3.2 ácidos graxos.....	17
3.2.1 ácidos graxos saturados (AGS).....	17
3.2.2 ácidos graxos insaturados (AGI).....	19
3.3 oxidação de óleos vegetais.....	22
3.4 medidas da oxidação lipídica.....	25
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 Materiais.....	26
4.1.1 Obtenção dos óleos matrizes.....	26
4.2 Métodos.....	26
4.2.1 Preparação dos blends.....	26
4.2.2 Composição de ácidos graxos.....	27
4.2.2.1 Identificação do perfil de ácidos graxos dos óleos por CG/EM	27
4.2.2.2 Identificação do perfil de ácidos graxos dos óleos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H).....	27
4.2.3 Estudo da estabilidade térmica e oxidativa.....	28
4.2.3.1 Método RANCIMAT.....	28
4.2.3.2 Teste de fritura.....	28
4.2.3.3 Teste de Schaal.....	28
4.2.4 Obtenção dos espectros.....	29
4.2.4.1 Espectros de RMN ¹ H.....	29
4.2.4.2 Espectros de Infravermelho.....	30
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	30
5.1 Rendimento dos óleos extraídos.....	31
5.2 Perfil de ácido graxo dos óleos.....	31

5.3 Avaliação da estabilidade termo-oxidativa dos óleos.....	36
5.3.1 Método RANCIMAT.....	36
5.3.1.1 Óleo de soja.....	36
5.3.1.2 Óleo de canola.....	38
5.3.1.3 Óleo de milho.....	40
5.3.1.4 Óleo de girassol.....	43
5.3.2 Aquecimento a temperatura de fritura.....	46
5.3.2.1 óleo de Soja.....	46
5.3.2.2 óleo de Canola.....	47
5.3.2.3 óleo de Milho.....	48
5.3.2.4 óleo de Girassol.....	49
5.3.2.5 óleo de Mamão.....	50
5.3.2.6 óleo de Tomate.....	51
5.3.2.7 óleo de Moringa.....	52
5.3.3 teste de schaal.....	53
5.3.3.1 Óleo de soja.....	53
5.3.3.2 Óleo de canola.....	53
5.3.3.3 Óleo de milho.....	54
5.3.3.4 Óleo de girassol.....	54
5.3.3.5 Óleo de mamão.....	54
5.3.3.6 Óleo de tomate.....	55
5.3.3.7 Óleo de moringa.....	55
6 CONCLUSÃO.....	56
7 REFERÊNCIAS.....	57

1- INTRODUÇÃO

Uma boa alimentação é algo que tem que ser tratado com seriedade, pois uma alimentação inadequada pode causar desequilíbrio no organismo humano, acarretando em doenças metabólicas. Com isso alguns alimentos tem sido alvo de inúmeras pesquisas científicas e gerado discussões sobre a qualidade dos alimentos, sendo assim assunto de interesse mundial.

Alguns lipídios são considerados ácidos graxos essenciais, por atuarem de forma benéfica ao organismo humano. Dentro deste grupo estão os óleos ricos em ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs) omega-6 (ω -6) e omega-3 (ω -3), considerados ácidos graxos essenciais e não sintetizados pelo organismo. São encontrados principalmente na composição das células vegetais, como nas sementes de soja, canola, linhaça, prímula e chia e na gordura de peixes de águas frias. Com relação aos óleos ricos em AGMI, o óleo de oliva é a principal fonte e o de maior consumo (IXTAINA V.Y., *et al.*, 2011).

Óleos como o de girassol, soja, canola e milho, são exemplos de óleos ricos em ácidos graxos ômega-6, contendo algum percentual de ômega-3, sendo os mais utilizados no preparo de alimentos, principalmente o óleo de soja, devido ao seu baixo valor de mercado.

O óleo das sementes de moringa possui composição de ácidos graxos ricos em ácido oleico, em teores semelhantes ao azeite de oliva, um dos óleos mais nobres utilizados na culinária e com alta estabilidade oxidativa. Apesar disto, o óleo de moringa é uma fonte subaproveitada na indústria de alimentos. As sementes de tomate e de mamão, resíduos descartados pelas grandes cadeias de restaurantes, constituem fontes inestimáveis de óleos ricos em AGPIs e AGMI, os quais poderiam ser utilizados para diversos fins.

Devido às relevantes propriedades funcionais dos ácidos graxos que estão presentes nestes óleos (CÁSSIA G. R. KAYSER E LUCIANA H. KREPSKY, 2010) o estudo do perfil térmico e oxidativo dos mesmos se faz necessário. A presença da ligação dupla na cadeia carbônica dos ácidos graxos induzem a processos de degradação por reações hidrolíticas e oxidativas (FILHO M. J.; FERREIRA T., 2013), acelerados principalmente quando óleos e gorduras são utilizados nas frituras dos alimentos, uma vez que a oxidação é

acelerada quando do aumento da temperatura. Quanto maior o número de ligações duplas, maior a susceptibilidade à degradação oxidativa.

A oxidação causa relevantes modificações nas características físico-químicas e organolépticas dos óleos. Estes se tornam mais escuros, viscosos e com maior acidez. Ocorre também o desenvolvimento de odores característicos de compostos voláteis próprios da rancidez. Todas estas alterações que, por conseguinte modifica suas propriedades nutricionais podem tornar os óleos e gorduras impróprios ao consumo. (FILHO M. J.; FERREIRA T., 2013).

Técnicas como a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), e de infravermelho (IV), bem como as técnicas aceleradas de determinação da estabilidade oxidativa Rancimat e teste de Schaal têm sido empregadas no estudo da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. (ARANHA, N.; BELLIO, L. O 2016). Os parâmetros determinados pelas as duas técnicas espectroscópicas permitem inferir a qualidade dos óleos para o consumo imediato, já as medidas feitas pelo Rancimat e teste de Schaal preveem a vida de prateleira destes.

Diante do exposto, este trabalho apresenta um estudo das propriedades físico-químicas e da estabilidade térmica e oxidativa dos óleos de canola, soja, milho e girassol, puros e em combinação com os óleos de tomate, mamão e de moringa, com foco na obtenção de óleos com relativa estabilidade e contendo ácidos graxos essenciais.

2- OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade térmica e oxidativa de óleos ricos em ácidos graxos insaturados convencionais e não convencionais e suas blends.

2.2- Objetivos Específicos

- Avaliar a estabilidade térmica e oxidativa dos óleos matrizes: soja, girassol, milho, canola, moringa, tomate e mamão;
- Obtenção de blends dos óleos e avaliação da estabilidade térmica e oxidativa e predição da vida de prateleira dos mesmos;
- Estudar a viabilidade do uso das blends de óleos obtidas na alimentação humana.

3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1- LÍPIDIOS

Lipídios são biomoléculas que possuem elevada solubilidade em solventes orgânicos e baixa solubilidade em água, são suplementos essenciais de ácidos graxos, precursores de hormônios importantes como as prostaglandinas. Os ácidos graxos são considerados os blocos construtores dos lipídios e constituem cerca de 90 % das gorduras nos alimentos. (LEHNINGER A.L., NELSON D.L., 2007). Os lipídios se encontram distribuídos em todos os tecidos, principalmente nas membranas celulares e nas células de gordura e não são caracterizados por um grupo funcional comum. (JORGE N., 2009).

Dois grandes grupos dos lipídios são os apolares e os polares. Os lipídios apolares ou neutros são ésteres de ácidos graxos com álcoois, e incluem-se nesse grupo os glicerídios, ceras, carotenóides, terpenóides e esteróis. Os lipídios polares são substâncias que, além da ligação éster do ácido graxo e álcool, têm outras funções químicas. Pertencem a esse grupo os fosfolipídios, cerebrosídios e outros lipídios complexos, como os esfingolipídios. (JORGE N., 2009).

Tabela 1- Classificação dos lipídios

Lipídios Simples	
Acilgliceróis	Glicerol + ácidos graxos
Ceras	Ésteres de ácidos graxos + álcoois de alto peso molecular
Lipídios Compostos	
Fosfolipídios	Glicerol + ácidos graxos + compostos de ácido fosfórico + base nitrogenada
Esfingomielinas	Esfingosina + ácido graxo + fosfato + colina
Cerebrosídios	Esfingosina + ácido graxo + açúcar simples
Gangliosídios	Esfingosina + ácido graxo + carboidrato

Lipídios Derivados	
Esteróis	Colesterol, fitosteróis
Vitaminas lipossolúveis	A, D, E, K
Carotenóides	

Fonte: NAWAR (1996)

Os lipídios recebem as denominações de óleos, quando líquidos à temperatura ambiente, ou gorduras, quando sólidos à mesma temperatura (20°C). A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triacilgliceróis, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis. (JORGE N., 2009).

3.2- ÁCIDOS GRAXOS

Os lipídeos, popularmente chamados de gorduras, são compostos insolúveis em água constituídos de uma série de substâncias, entre elas os ácidos graxos (NELSON & COX, 2011). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbonadas, classificados segundo o comprimento da cadeia de carbonos (cadeia média e longa), a presença e número de duplas ligações (saturados e insaturados) e a configuração das duplas ligações (cis e trans) (SANTOS R.D. e GAGLIARDI A.C.M., 2013)

3.2.1- Ácidos graxos saturados (AGS)

Os ácidos graxos saturados podem ser divididos em dois grupos: cadeia média (entre 8 e 12 átomos de carbono na cadeia) e cadeia longa (acima de 14 átomos de carbono). Após a absorção intestinal, os de cadeia média são transferidos para a circulação sanguínea. São transportados ligados à albumina, pela veia porta, diretamente para o fígado, onde são metabolizados, não sendo responsáveis pelo aumento do colesterol sérico.

Os principais ácidos graxos saturados de cadeia longa são: mirístico (14:0), encontrado no leite e seus derivados; palmítico (16:0), cujas principais fontes são a gordura animal e o óleo de palma; esteárico (18:0), presente na gordura do cacau. O ácido palmítico é o mais abundante na alimentação humana. Os ácidos graxos saturados (AGS) de cadeia longa encontram-se no estado sólido à temperatura ambiente. Após a absorção, os ácidos graxos (AG) de cadeia longa são esterificados nos enterócitos, formando os triglicérides; são então transportados pelos quilomícrons no sistema linfático e em seguida na corrente sanguínea. Os triglicérides dos quilomícrons são hidrolisados pela lipoproteína lípase, liberando os ácidos graxos para os tecidos, onde são re-esterificados, formando novamente os triglicérides, forma de armazenamento da gordura no organismo. (SANTOS R.D. e GAGLIARDI A.C.M., 2013)

De maneira geral, a gordura saturada (C12:0, C14:0 e C16:0) eleva a concentração plasmática de colesterol, especialmente o C14:0, enquanto o C18:0 é neutro em seus efeitos sobre o colesterol. Diversos mecanismos são propostos para essa alteração, entre eles: redução dos receptores de LDL hepáticos; maior atividade da ACAT (acilcolesteril-aciltransferase), aumentando a esterificação do colesterol das lipoproteínas contendo apo B; aumento na quantidade de colesterol esterificado transportado nas LDL, devido à conformação química retilínea dos ácidos graxos saturados. (SANTOS R.D. e GAGLIARDI A.C.M., 2013)

. Estudo realizado na década de 1980 para avaliar a influência da ingestão de AGS comprovou que dietas ricas neste tipo de ácido graxo promovem aumentos nas concentrações de colesterol total e das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) no plasma, quando comparadas a dietas livres de gordura e colesterol, por isso, o consumo deste tipo de ácido graxo é relacionado com o aumento do risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares (SANTOS R.D. e GAGLIARDI A.C.M., 2013).

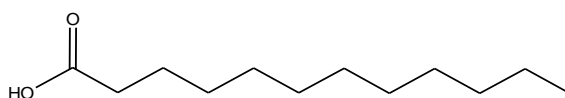


Figura 1: Estrutura do Ácido Láurico ou ácido dodecanóico

3.2.2 - Ácidos graxos insaturados (AGI)

Os ácidos graxos insaturados (AGI) são aqueles que contêm uma ou mais duplas ligações na cadeia hidrocarbonada. Podem ser monoinsaturados ou poliinsaturados (RAPOSO, 2010) e pertencem a diferentes séries, sendo classificados em ω -3, ω -6 e ω -9 (CASA NOVA & MEDEIROS, 2011). Um exemplo é o ácido oleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, como na figura 3.

Ácidos graxos monoinsaturados (AGMIs)

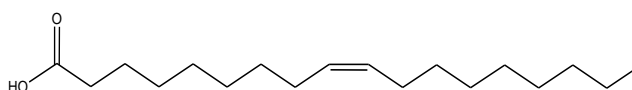


Figura 2: Estrutura do Ácido oleico ou ácido cis-9-octadecanóico

Os ácidos graxos monoinsaturados (AGMIs) são caracterizados por conterem apenas uma instauração na cadeia hidrocarbônica. O principal representante dos AGMIs é o ácido oleico (18:1), classificado como AGI da série ω -9, sendo o mais frequentemente encontrado na natureza. As principais fontes de ácido oleico são os óleos de oliva e canola, entretanto este pode ser sintetizado por todos os mamíferos. O ácido erúxico (22:1), também é obtido do óleo de canola, porém é eliminado no processo de extração do óleo devido ao sabor indesejável e por produzir miopatias nos seres humanos (LOTTENBERG, 2009).

Os estudos que relataram a influência dos AGMIs sobre o sistema cardiovascular geralmente o fazem por meio de uma comparação com outros nutrientes. Quando se comparou a ingestão de uma dieta rica em AGMIs com uma dieta hiperlipídica foi possível observar que a primeira resulta em menores valores de triglicérides e colesterol total e discretos aumentos nos valores de HDL (SANTOS R.D. e GAGLIARDI A.C.M., 2013).

Ácidos graxos poli-insaturados (AGPIs)

A nomenclatura ω -3 é atribuída aos ácidos graxos que apresentam uma ligação olefínica entre os carbonos 3 e 4 contando a partir do grupo metila terminal da cadeia dos ácidos graxos. São ácidos graxos ω -3 o ácido α -linolênico (C18: 3n-3, ALA) encontrado principalmente em óleos vegetais e os ácidos graxos de cadeia longa, o ácido eicosapentaenoico (C20:5n-3, EPA) e ácido docosahexaenoico (C22:6n-3, DHA) presentes no óleo de peixe. A estrutura dos ácidos graxos ômega-6 diferem dos ω -3 por sua vez apresentarem a ligação olefínica entre os carbonos 6 e 7. Pertence a este grupo o ácido linolênico (C18:2n-6, LA) bastante comum em óleos vegetais (MORAES F. P. & COLLA L. M., 2006). Os ácidos ω -3 e ω -6 são essenciais ao organismo humano e não são produzidos por este, desprovido das enzimas dessaturase, sem as quais não é possível inserir uma dupla ligação na posição ω -3 e ω -6 da cadeia graxa (ADKINS e KELLEY, 2010).

Na família ω -3 os ácidos graxos mais importantes são os ácidos docosahexanóicos e os ácidos eicosapentaenóicos, mostrados na figura 4.

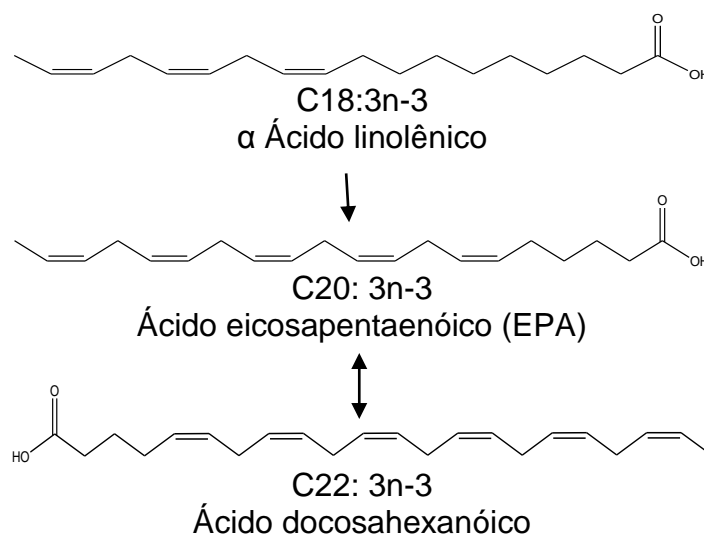


Figura 3: Estruturas dos ácidos graxos ω -3

Sendo que o primeiro é o ácido graxo de referência no cérebro, encontrando-se em locais de sinapse, importante para as células neurotransmissoras. O ácido eicosapentaenóico é importante para a regulação do processo inflamatório do corpo e participam na regulação dos mecanismos

neurotróficos que previne tanto doenças neurológicas como psíquicas (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007).

Os resultados de estudos que avaliaram a relação da ingestão de ácidos graxos ω -6 e o risco de doenças cardíacas, principalmente as coronarianas (ácido linoleico e ácido araquidônico) mostraram resultados controversos. Apesar de serem precursores de mediadores pró-inflamatórios que promovem vasoconstrição e ação pró-agregatória e de aumentarem os níveis de LDL, quando comparados com AGS, eles ainda são capazes de reduzir o risco de doenças coronarianas (LOTTENBERG, 2009). Entretanto, quando comparada a ingestão de AGPIs ω -6 com AGPIs ω -3, o risco de doenças coronarianas é maior (MENTE, A.; KONING, L. et al., 2009). Na figura 5 estão apresentados alguns ácidos graxos ω -6.

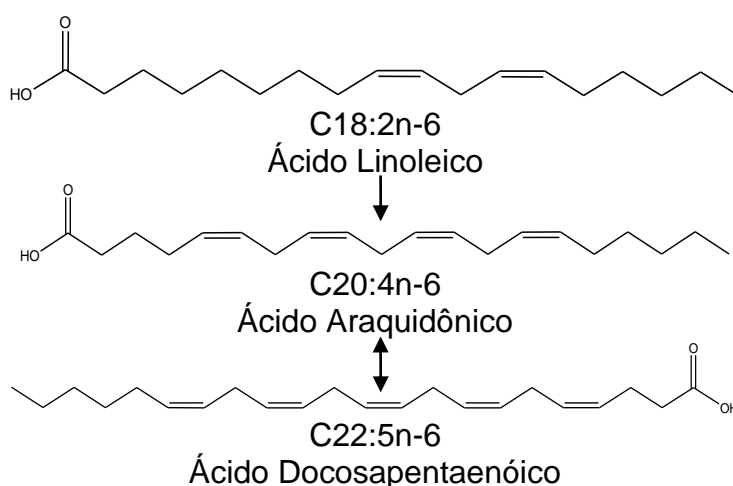


Figura 4: Estruturas dos ácidos graxos ω -6

Os ácidos linoleico (18:2 ω -6) e α -linolênico (18:3 ω -3) são essenciais aos mamíferos, pois suas células não tem a capacidade de inserir uma dupla ligação e sintetizá-los, por isso estes ácidos graxos devem ser obtidos pela alimentação (LOTTENBERG, 2009; COLUSSI et al., 2014).

3.3 - OXIDAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Tipos de rancidez

No processo de oxidação lipídica ocorre a deterioração em óleos e gorduras, que pode ser sensivelmente detectável. Esse processo é mais conhecido como rancidez. Existe dois tipos de rancidez: a hidrolítica que pode ser por via processo enzimático ou químico e; a rancidez oxidativa, também chamada de autooxidação, também ocorre via processo químico ou enzimático (lipoxigenases). (JORGE N., 2009)

Rancidez hidrolítica

A rancidez hidrolítica enzimática refere-se à hidrólise de óleos e gorduras com produção de ácidos graxos livres, devido à ação de enzimas lipases presentes nas sementes oleaginosas ou lipases de origem microbiana, podendo ser acelerada pela presença de luz ou calor. Seus efeitos podem ser minimizados pelo armazenamento a frio e, ou, pela esterilização. (JORGE N., 2009)

Já a rancidez hidrolítica não enzimática ou química ocorre nos processos de fritura, nas quais a hidrólise se dá a altas temperaturas com a liberação de água do próprio alimento, produzindo ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, glicerol, monômeros cíclicos, dímeros e polímeros. (JORGE N., 2009)

Rancidez oxidativa

Um dos tipos de rancidez oxidativa é a autooxidação que nada mais é a ação direta do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ácidos graxos. O mecanismo de oxidação enzimática difere da autooxidação apenas pelo fato da enzimática ser catalisada pela enzima lipoxigenase presente em vegetais. (JORGE N., 2009)

Acompanhar o estado de decomposição de óleos e gorduras, ou seja, a medida da rancidez é uma determinação importante do ponto de vista industrial, pois é uma maneira de controlar e garantir a qualidade das matérias-primas adquiridas, bem como um método de controle de qualidade dos produtos comercializados. (JORGE N., 2009)

Mecanismos de Oxidação

A degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por várias vias, em função do meio e dos agentes catalisadores, pelo estresse térmico (termooxidação), autooxidação e fotooxidação gerando reações de polimerização e de cisão. Estes tipos de reações não só diminui o tempo de vida e o valor nutritivo dos produtos alimentares, como podem gerar compostos nocivos como aldeídos e ácidos carboxílicos.

Fotoxidação

O processo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela absorção da energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível, próxima ao UV em presença de sensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), transferem energia para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singlete ($^1\text{O}_2$) que reage 1.450 vezes mais rápido que o oxigênio comum, triplete. O processo envolve reações radiculares, cujo resultado é a formação de hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. (JORGE N., 2009)

Autoxidação

A auto-oxidação consiste em retirar um átomo de hidrogênio do átomo de carbono (cadeia carbônica do ácido graxo), ou também, denominado de substrato orgânico formando os radicais livres. A reação subsequente com o oxigênio atmosférico é muito rápida na formação dos radicais peróxidos (MOSER 2012). Estes radicais que não são tão reativos são capazes de abstrair o hidrogênio, novamente, da cadeia carbônica para formar os radicais

hidroperóxidos, consistindo, assim, na etapa de propagação (KNOTHE, 2007). O término dessa reação em cadeia ocorre quando dois radicais livres reagem entre si para formar produtos estáveis.

Tabela 2 - Mecanismo de auto-oxidação em óleos vegetais.

Início (1)	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagação (2)	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$
	$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$
Ramificação (3)	$RO\cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO\cdot$
	$\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow HO\cdot + ROO\cdot$
	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR +$
Terminação (4)	$O_2 ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOR$
	$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$

Fonte: (FOX e STACHOWIAK 2007)

Termoxidação

A oxidação ocasionada pelo estresse térmico (*termoxidação*) ocorre em condições de temperaturas elevadas. Um exemplo a ser citado é o que ocorre com as frituras (óleos/gorduras), que originam uma série de reações oxidativas complexas, irreversíveis na estrutura química dos óleos e gorduras. A formação desses produtos é devido à presença de uma energia capaz de romper as ligações C-C e C-H presentes na cadeia carbônica dos seus ácidos graxos a uma temperatura, em torno de 180 °C (CHOE e MIN 2007). Os compostos

provenientes dessa degradação térmica são: peróxidos, hidroperóxidos (isoméricos *cis* e *trans*), alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos, substâncias cíclicas, dentre outros (SEPPANEN e CSALLANY 2002).

3.4 – MEDIDAS DA OXIDAÇÃO LIPÍDICA

O método Rancimat avalia o teor de ácidos voláteis por condutimetria, esse método foi proposto originalmente por Hadorn e Zurcher (1974), consiste em expor 2g da amostra à temperatura de 110 °C sob fluxo de ar de 10 L/h que arrasta os compostos voláteis gerados para a célula de medição contendo água destilada, cuja condutividade é monitorada continuamente. Um súbito aumento da condutividade é observado no PI (período de indução). Esta metodologia é normalizada de acordo com a Norma EN 14112 (Portaria ANP 042/2004). (JORGE., N 2009)

A partir da curva de condutividade elétrica (μs) x tempo (horas) constroem-se duas retas que se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa. Abaixo deste ponto, praticamente não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do índice de peróxidos, da absorção de oxigênio e da formação de voláteis. O Rancimat apresenta o resultado já calculado do período de indução, expresso em horas. (JORGE., N 2009)

A utilização da técnica de Espectroscopia de RMN ^1H (Ressonância Magnética Nuclear ^1H) ajuda no acompanhamento das composições como também da estabilidade desses óleos e de suas blendas. O uso desta técnica está em diversos campos como microbiologia, química dos alimentos e engenharia dos alimentos (CARNEIRO, S. C. e MÁRSICO, T. E 2013; CHEN *ET AL.* 2010; NESTOR *ET AL.* 2010; VILEN *ET AL.* 2010).

Outra técnica muito utilizada é a (espectroscopia de infravermelho) IV que Baseado na Lei de Hooke (ARANHA, N.; BELLIO, L. O, 2016) tem sido amplamente utilizada para análise de vários compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, fornecendo importantes informações sobre os grupos funcionais da amostra, de acordo com sua natureza.

4- METODOLOGIA

4.1- Materiais

4.1.1- Obtenção dos óleos matrizes

Os óleos de soja, milho, girassol e canola refinados foram adquiridos no comércio da cidade de João Pessoa, e de acordo com seus fabricantes os mesmos eram isentos da adição de antioxidantes. Os óleos de tomate (*Solanum lycopersicum*), de mamão (*Carica papaya*) e de moringa (*Moringa oleifera*) foram obtidos através de prensagem no laboratório onde se realizou o presente estudo. As sementes de tomate e de mamão foram adquiridas.

A aquisição das sementes dos óleos não convencionais: mamão e moringa foram adquiridas na cidade de João pessoa-PB, e as sementes de tomate na cidade de Mamanguape-PB. Para obtenção dos óleos não convencionais foi feito previamente uma secagem das sementes em estufa a 60 °C, extração com o soxlet nas sementes de moringa, tomate e mamão. Os óleos comerciais de soja (*Glycine Max*), canola (*Brassica napus L*), milho (*Zea mays*) foram adquiridos no comércio da cidade de João Pessoa – PB. Todas as amostras depois de adquiridas foram acondicionadas em refrigerador até a realização dos ensaios.

4.2- Métodos

4.2.1 Preparação dos blends

Os blends dos óleos foram preparados seguindo uma proporção segundo a tabela (3). Os óleos foram adicionados aos tubos do RANCIMAT até completar uma massa de 2g para cada blend.

Tabela 3- Composição dos blends dos óleos

Blends	Composição (%)						
	Soja	Girassol	Canola	Milho	Moringa	Tomate	Mamão
1	70	-	-	-	10	10	10
2	-	70	-	-	10	10	10
3	-	-	70	-	10	10	10
4	-	-	-	70	10	10	10

5	50	-	-	-	25	-	25
6	-	50	-	-	25	-	25
7	-	-	50	-	25	-	25
8		-	-	50	25	-	25
9	50	-	-	-	-	25	25
10	-	50	-	-	-	25	25
11	-	-	50	-	-	25	25
12	-	-	-	50	-	25	25

4.2.1- Composição de ácidos graxos

4.2.1.1- Identificação do perfil de ácidos graxos dos óleos por CG/EM

A composição de ácidos graxos dos óleos foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas de acordo com a metodologia descrita por Hartman e Lago (1973), utilizando o aparelho GCME-QP2010 (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipado com uma coluna Durabond DB-23 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A temperatura do injetor e do detector foram fixadas em 230 °C e temperatura da coluna em 90 °C. O gradiente de eluição na coluna foi de 90 a 150 °C (10 °C/min), 150 a 200 °C (2 °C/min), 200 a 230 °C (10 °C/min). O tempo total de corrida foi de 39 minutos com um split de 100. Foi utilizado gás hélio como transportador à pressão de 128,9 kPa, e vazão de 187,2 mL/min.

4.2.1.2- identificação do perfil de ácidos graxos dos óleos por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H).

Foi realizada através das equações apresentadas no estudo de (GUILLÉN e RUIZ, 2003), a determinação do perfil graxo dos óleos. As amostras foram dissolvidas no clorofórmio deuterado contendo o TMS como padrão interno, na concentração de 50 mg.mL⁻¹, e colocadas em tubos de 5mm de diâmetro. Os espectros de RMN ¹H foram obtidos no espectrômetro da marca Bruker, modelo Ascend™ 400, numa frequência de 400 MHz (Berlim, Germany). Os resultados foram expressos em porcentagem molar, calculados a partir das integrais dos sinais de hidrogênios dos triacilglicerídeos presentes nos óleos.

4.2.2- Estudo da estabilidade térmica e oxidativa

4.2.2.1 Método RANCIMAT

Utilizou-se o aparelho 873 Biodisel Rancimat (Metrohm, Herisau, Suíça) e a metodologia da AOCS Cd 12b-92 (2009), para os ensaios da estabilidade oxidativa dos óleos de soja, girassol, canola e milho puros e também de seus blends (**Tabela 3**).

4.2.2.2 Teste de fritura

Foram submetidos ao aquecimento na temperatura de fritura, 180 – 190 °C todos os óleos durante um tempo de 24 hs constante (**Tabela 4**). Os óleos foram colocados em um bécher de 50 mL, aquecidos em uma chapa. Para controle da temperatura foi colocado um termômetro em contato direto com o óleo aquecido.

4.2.2.3 Teste de Schaal

Todos os óleos foram submetidos a avaliação da estabilidade térmica e oxidativa aplicando o teste de Schaal (Mustafa Kiralan 2016). Para tanto os óleos foram acondicionados em recipientes de vidro transparente e armazenados em estufa à temperatura de 60 °C durante 20 dias. Os recipientes contendo os óleos foram mantidos abertos durante este período. (**Tabela 4**)

Tabela 4 - Óleos utilizados e seus respectivos tempos de submissão ao estresse térmico

Óleos aquecidos/ Tempo	Teste de estufa (60°C)	Temperatura de Fritura (180°C)
Soja	20 dias	24h
Canola	20 dias	24h
Milho	20 dias	24h
Girassol	20 dias	24h
Mamão	20 dias	24h

Tomate	20 dias	24h
Moringa	20 dias	24h

4.2.3- Obtenção dos espectros

4.2.3.1- Espectros RMN ¹H

Os espectros de RMN ¹H das amostras de óleo antes e após os tratamentos térmicos foram feitos no LMCA (Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). As análises foram realizadas em um espectrômetro DRX-300 da Buker 7,05 T (400 MHz). O solvente utilizado na solubilidade foi o clorofórmio deuterado (CDCl₃). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm). O tempo de aquisição dos espectros foi de 1,778 segundos e para o tratamento dos dados foi utilizado o programa MestreNova.

Tabela 5 - Atribuições dos sinais do espectro de RMN ¹H dos óleos e dos produtos da oxidação

Deslocamento químico (ppm) ¹ H	Compostos / Grupo funcional	Referências
0,83 - 0,93	-CH ₃ (Cadeias metílicas terminais de saturados, oleico e linoleico)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
0,93 -1,03	-CH ₃ (Cadeias metílicas terminais de linolênico)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
1,22-1,42	-(CH ₂) _n – (Cadeias metílicas)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
1,52-1,70	-OCO-CH ₂ -CH ₂ - (metilenos á carbonila)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
1,94-2,14	-CH ₂ -CH=CH-(prótons alílicos)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
2,23-2,36	-OCO-CH ₂ - (hidrogênios metilenos na posição em relação a carbonila)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
2,38	-OCO-CH ₂ -(grupos acils do ácido docosahexanóico DHA)	AURSAND <i>et al.</i> (1993)

2,70-2,84	=CH-CH ₂ -CH=(prótons <i>bis</i> -alílicos)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
4,10-4,32	-CH ₂ OCOR(prótons do glicerol)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
5,20-5,26	>CHOCOR(prótons do glicerol)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
5,26-5,40	-CH=CH-(hidrogênios olefínicos)	(GUILLÉN e RUIZ, 2003)
9,48-9,50	Trans-2-alquenais/-CHO (grupo aldeídos)	CLAXON et al (1994) HAYWOOD et al (1995) HEATON et al(2012)
9,52	Alca-2,4-dienais/-CHO (grupo aldeídos)	CLAXON et al (1994) HAYWOOD et al (1995)
9,63	4-hidroxi-trans-2-alquenais/ -CHO (grupo aldeídos)	HEATON et al(2012)

4.2.3.2- Espectros de Infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras dos óleos foram obtidos antes e após os tratamentos térmicos, foram feitos no LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os deslocamentos químicos foram expressos em número de onda (cm⁻¹) por transmitância (T%) (OKURA, TSUTOMU, 2014).

Tabela 6 – Atribuições das bandas de absorção do espectro de Infravermelho dos óleos e dos produtos da oxidação.

Ligação	Função	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
-O-H	Álcool, fenol, enol, ácido carboxílico	3650 – 3200, aguda aberta
-R ₂ NH	Aminas secundárias, 1 banda	3400 – 3140, media
-NH ₂	Aminas primárias. 2 bandas	3400 – 3350, media
-C-H	Em alcanos	2962 – 2853, forte
-C-H	Em alcenos	3095 – 3010
-CO-C-H	Em aldeídos	2900 – 2800, 2700 – 2775
-C≡C-, C≡N	Alcinos e nitrilas	2500 – 2000
R ₂ C=O	Em carbonilas	1630 – 1850
H ₂ C=CH ₂	Em alcenos	1680 – 1650
-C=C-	Em aromáticos	1600 – 1650, 1450 – 1500

Frequência de absorção de alguns grupos funcionais. (SILVERSTEIN, 1979)

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- Rendimento dos óleos extraídos

Os óleos de moringa, da semente de tomate e da semente de mamão apresentaram rendimentos de (33%), (21%) e (31%) respectivamente. Valor do rendimento bem abaixo do escrito na literatura para o óleo de moringa 46% (BERNI J.V., 2015) e para os de tomate e de mamão são compatíveis 19,22% (KOBORI, C. N. & JORGE, N. 2005) e 29,16% (MALACRIDA C. R., KIMURA M., JORGE N., 2011), respectivamente.

5.2- Perfil de ácidos graxos dos óleos

5.2.1- Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e RMN ¹H

A análise da composição de ácidos graxos do óleo de soja **Tabela 7**, demonstra que o ácido linoleico é o majoritário havendo uma variação desse percentual de 54,75 para a cromatografia gasosa e 42,00 para o percentual por RMN e em seguida seu cromatograma **Figura 5**.

Tabela 7– Composição de ácidos graxos insaturados do óleo de soja

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual pelo CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	22,54	24,2
Ácido linoleico	54,75	42
Ácido linolênico	6,52	6,7
Total	83,81	69,95

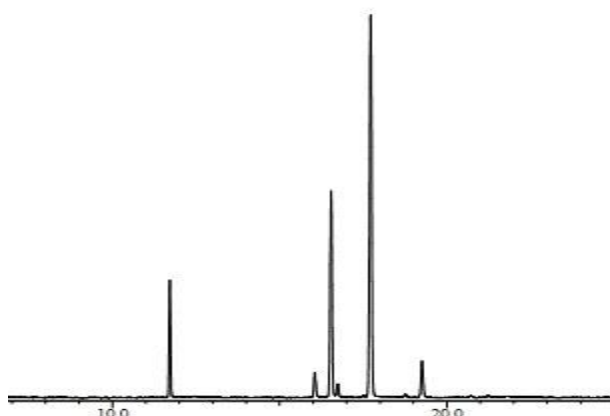


Figura 5 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja

Os teores dos ácidos graxos do óleo de canola estão expressos na **Tabela 8**, onde podemos observar que o maior teor de ácido graxo é o de ácido oleico com 55,07 obtido pelo CG se comparado com 44,78 do obtido pelo RMN e em seguida seu cromatograma **Figura 6**.

Tabela 8 – Composição de ácidos graxos insaturados do óleo de canola

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual por CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	55,07	44,78
Ácido linoleico	21,52	17,66
Ácido linolênico	10,61	10,78
Total	87,02	73,22

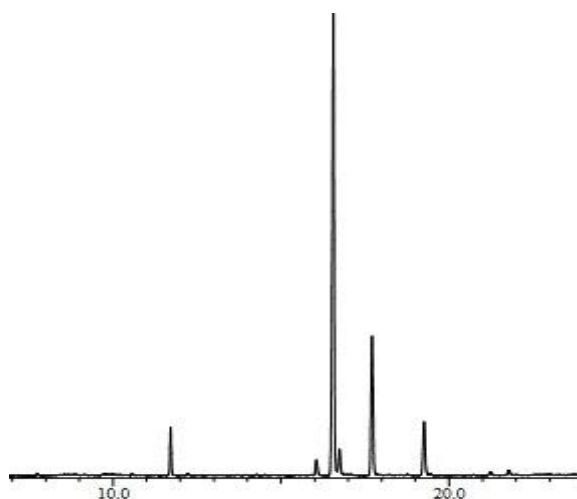


Figura 6 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de canola

Na **Tabela 9** está identificado a composição de ácidos graxos do óleo de mamão, onde o ácido graxo majoritário é o oleico com 64,84 em comparação com o percentual por RMN que é de 62,87 e em seguida seu cromatograma **Figura 7**.

Tabela 9 – Composição de ácidos graxos insaturados do óleo de mamão

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual pelo CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	64,84	62,87
Ácido linoleico	6,28	7,71
Ácido linolênico	1,52	2,24
Total	72,64	72,82

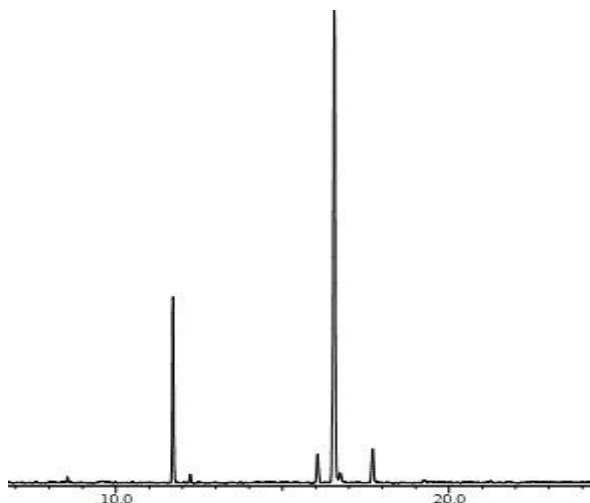


Figura 7 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de mamão

Os teores dos ácidos graxos do óleo de tomate estão expressos na **Tabela 10**, onde podemos observar que o maior teor de ácido graxo é o de ácido linoleico com 61,77 obtido pelo CG se comparado com 55,89 do obtido pelo RMN e em seguida seu cromatograma **Figura 8**.

Tabela 10 – Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de tomate

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual por CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	15,61	22,54
Ácido linoleico	61,77	55,89
Ácido linolênico	2,65	8,51
Total	80,03	71,94

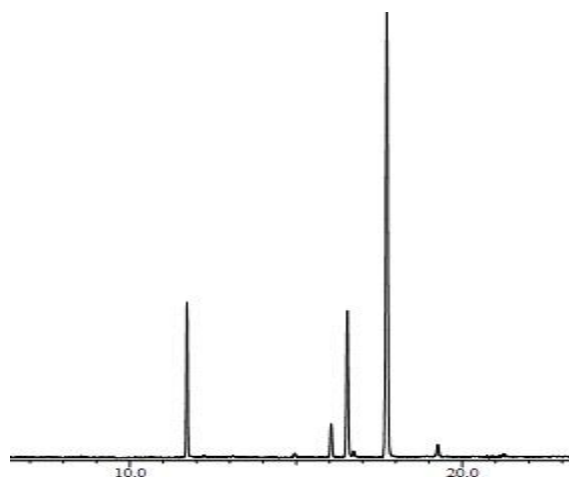


Figura 8 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de tomate

Na **Tabela 11** estão expostas as composições dos ácidos graxos do óleo de milho, onde seu maior percentual é de ácido linoleico 45,38 para o CG e de 51,45 para o RMN e em seguida seu cromatograma **Figura 9**.

Tabela 11- Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de milho

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual pelo CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	38,46	35,89
Ácido linoleico	45,38	51,45
Ácido linolênico	1,09	3,34
Total	84,93	90,68

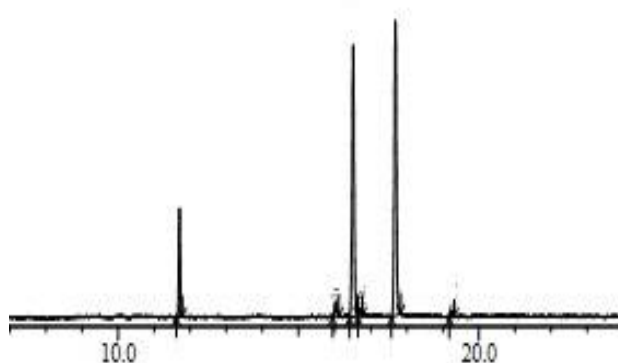


Figura 9 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de milho

A análise da composição de ácidos graxos do óleo de girassol **Tabela 12**, demonstra que o ácido oleico é o majoritário havendo uma variação desse percentual de 51,23 para a cromatografia gasosa e 50,34 para o percentual por RMN e em seguida seu cromatograma **Figura 10**.

Tabela 12- Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de girassol

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual pelo CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	51,23	50,34
Ácido linoleico	39,34	40,45
Ácido linolênico	0	1,5
Somatório	90,57	92,29

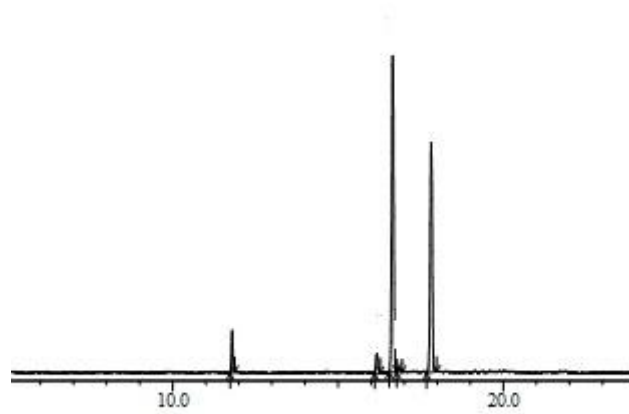


Figura 10 - Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de girassol

A análise da composição de ácidos graxos do óleo de moringa **Tabela 13**, demonstra que o ácido oleico é o majoritário havendo uma variação desse percentual de 60,13 para a cromatografia gasosa e 61,35 para o percentual por RMN.

Tabela 13- Composição dos ácidos graxos insaturados do óleo de moringa

<i>Ésteres metílicos</i>	<i>Percentual pelo CG</i>	<i>Percentual por RMN</i>
Ácido oleico	60,13	61,35
Ácido linoleico	0	0
Ácido linolênico	0	0
Total	60,13	61,35

5.3- Avaliação da estabilidade termo-oxidativa dos óleos

5.3.1- Método Rancimat

5.3.1.1- Óleo de soja

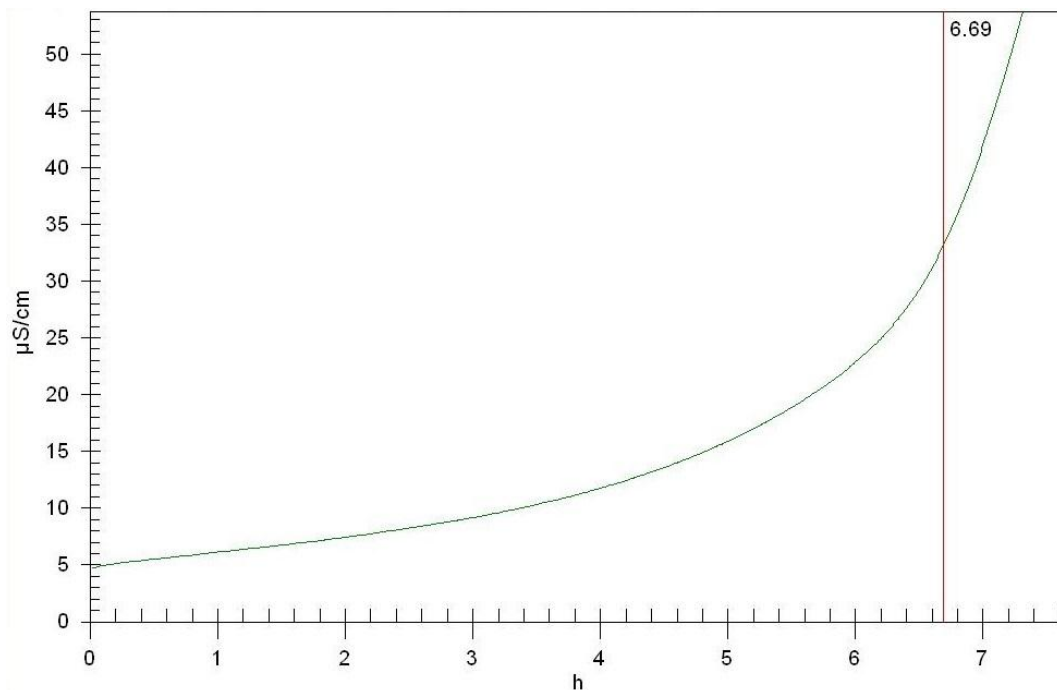


Figura 11- Óleo de soja puro submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 6,69hs, valor bem abaixo do óleo de soja encontrado na literatura 12,55 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009)

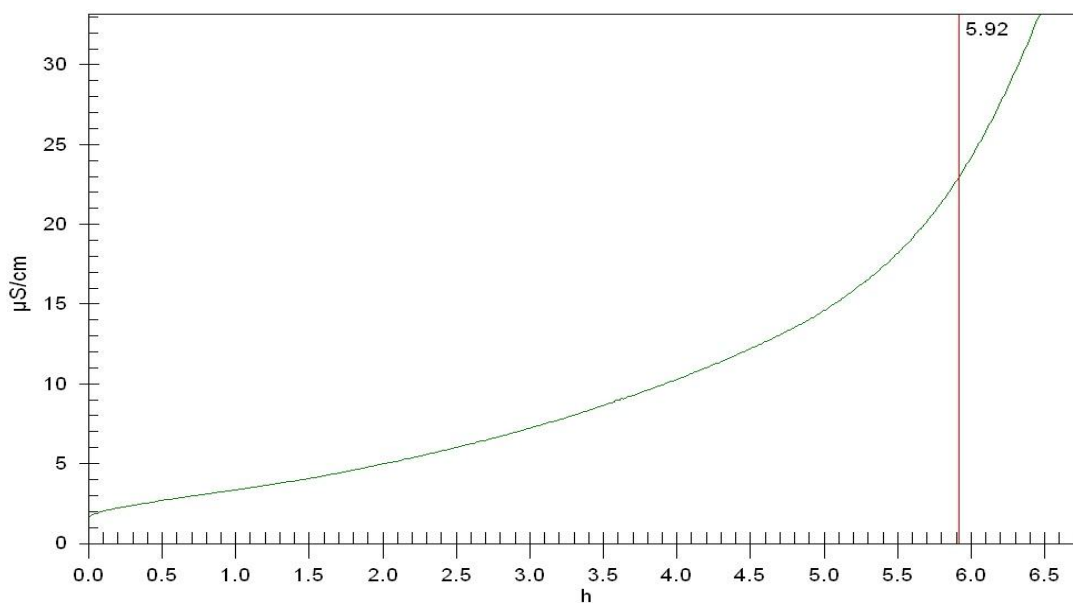


Figura 12- Blend de óleo (Soja 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{s/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 5,92hs, valor abaixo do obtido pelo Rancimat do óleo de soja puro que foi de 6,69hs e também abaixo do óleo de soja encontrado na literatura 12,55 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

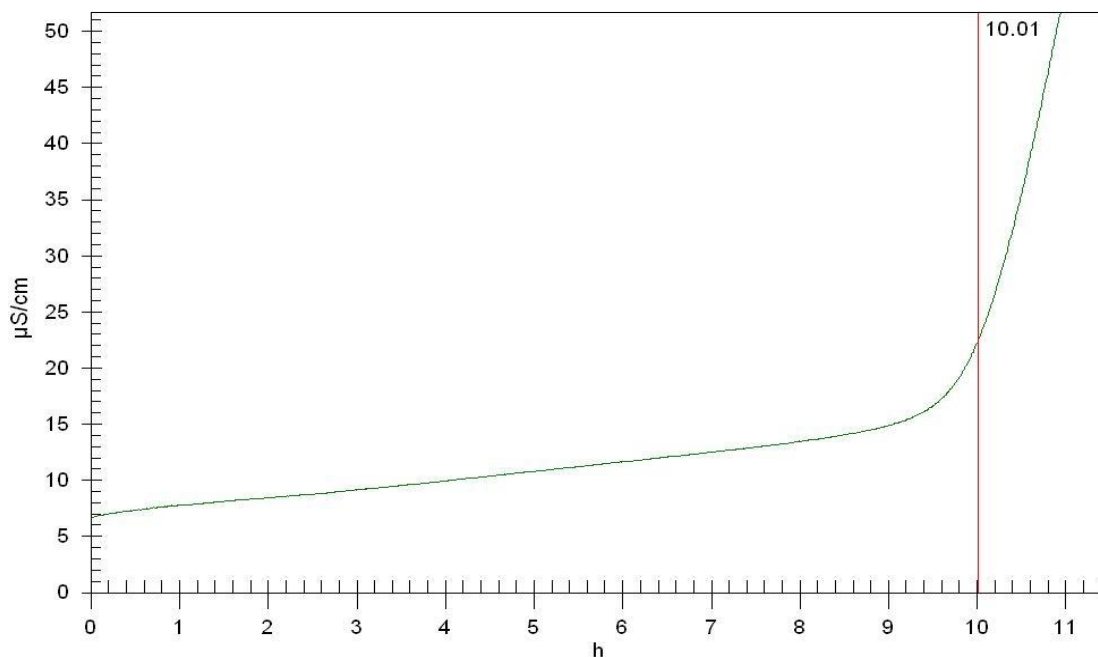


Figura 13- Blend de óleo (Soja 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{s/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 10,01hs, valor bem acima do obtido com o óleo de soja puro 6,69hs e também abaixo do óleo de soja encontrado na literatura 12,55 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

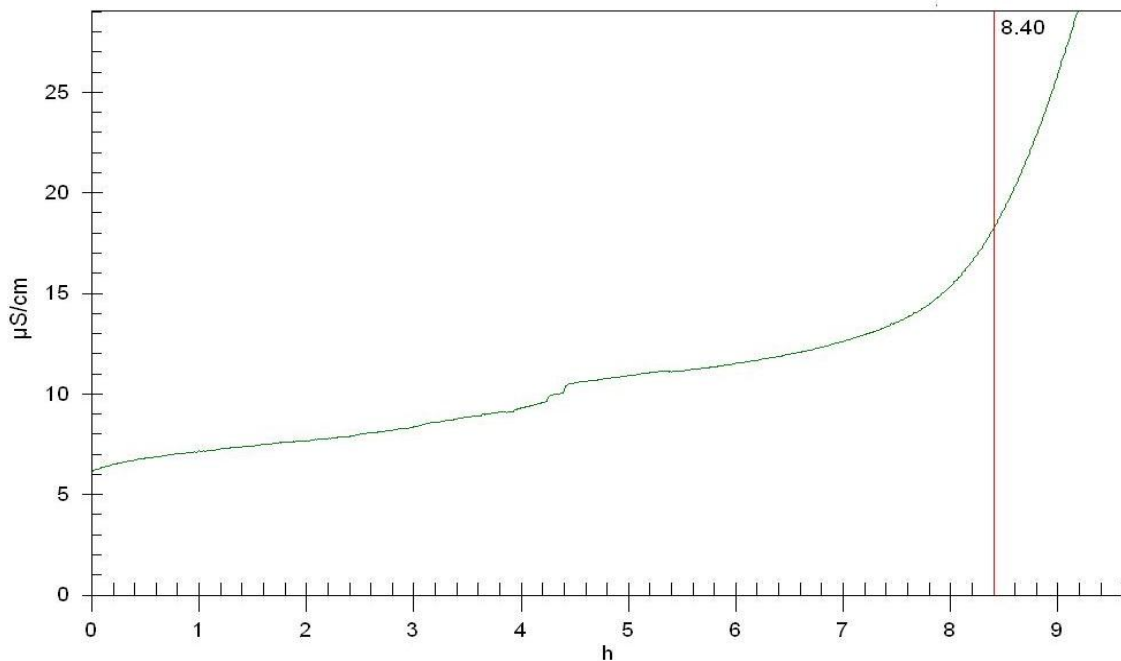


Figura 14- Blend de óleo (Soja 70%, Mamão 10%, Tomate 10%, Moringa 10%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 8,40hs, valor bem acima do obtido com o óleo de soja puro 6.69hs e também abaixo do óleo de soja encontrado na literatura 12,55 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

5.3.1.2- Óleo de canola

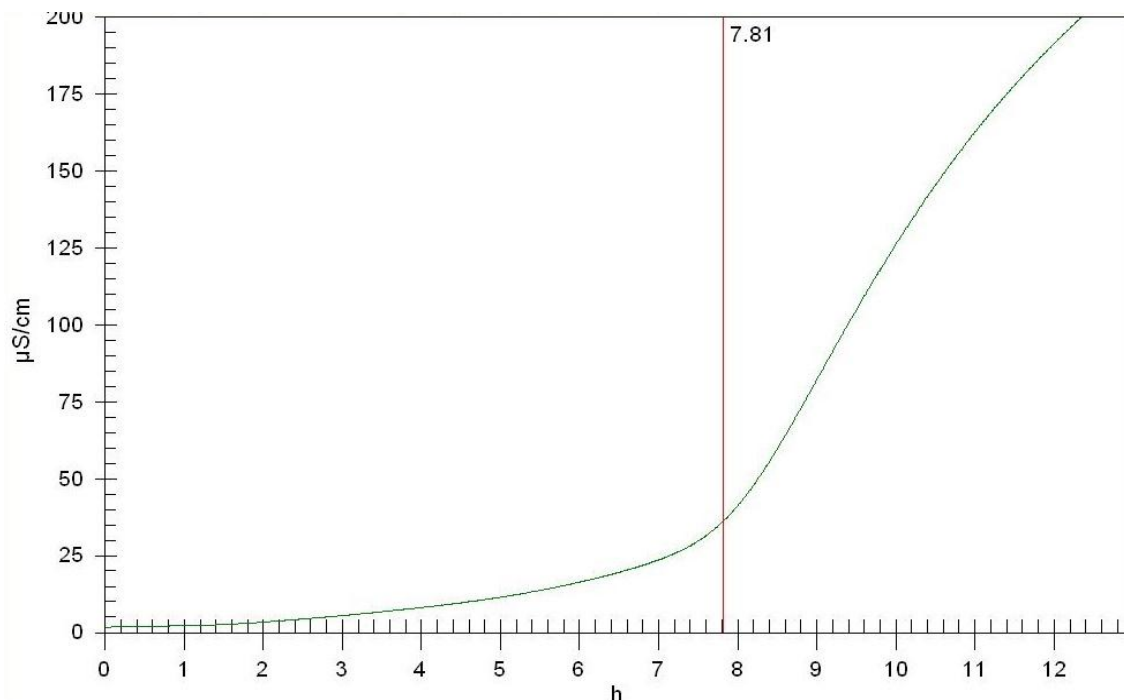


Figura 15- Óleo de canola puro submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 7,81hs, valor

bem similar do óleo de canola encontrado na literatura 7,15hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009)

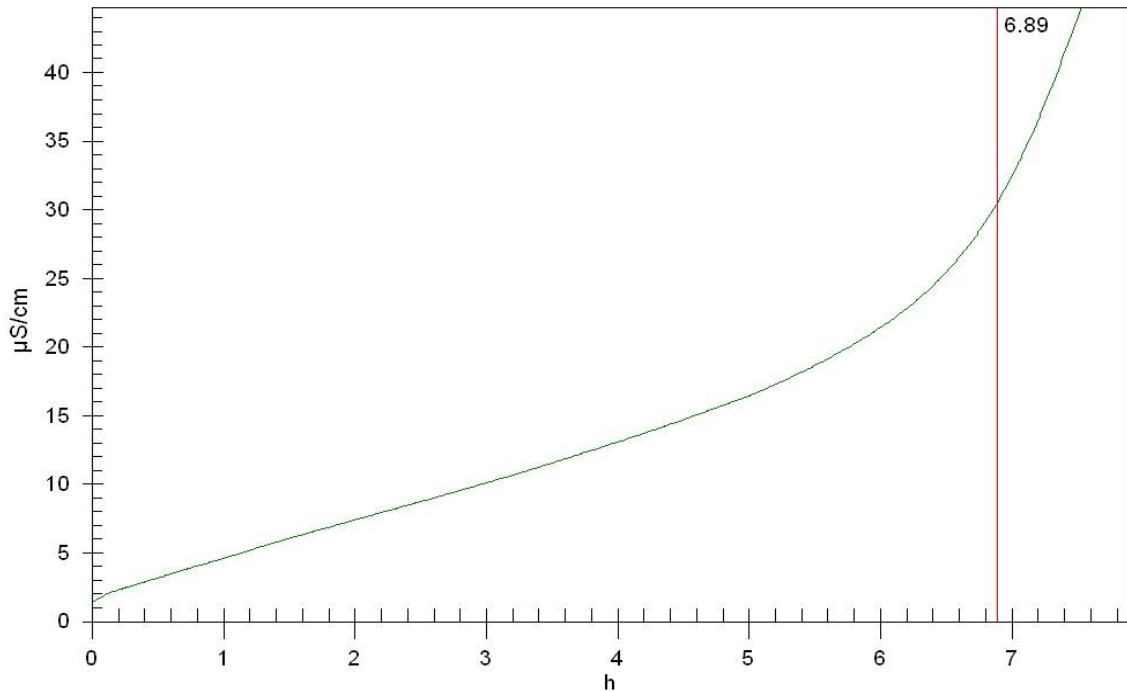


Figura 16- Blend de óleo (Canola 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 6,89 hs, período abaixo do obtido com óleo de canola puro 7,81hs e similar ao óleo de canola puro encontrado na literatura 7,15 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

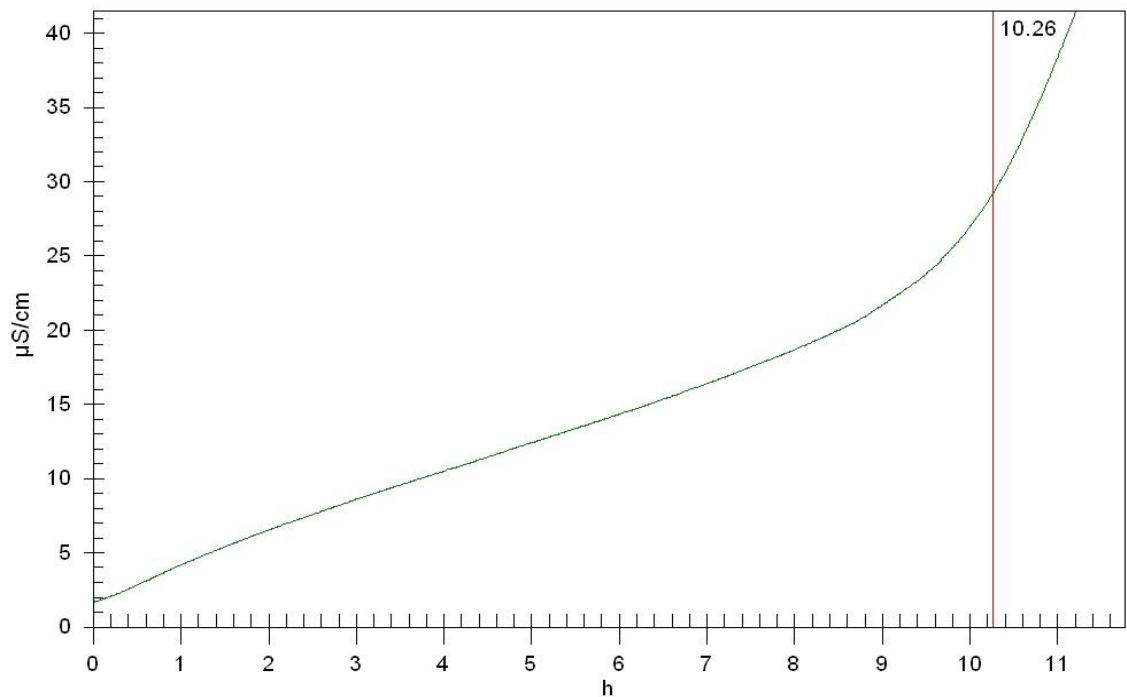


Figura 17- Blend de óleo (Canola 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 10,26hs, período bem acima do obtido com óleo de canola puro 7,81hs e acima também do óleo de canola puro encontrado na literatura 7,15 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

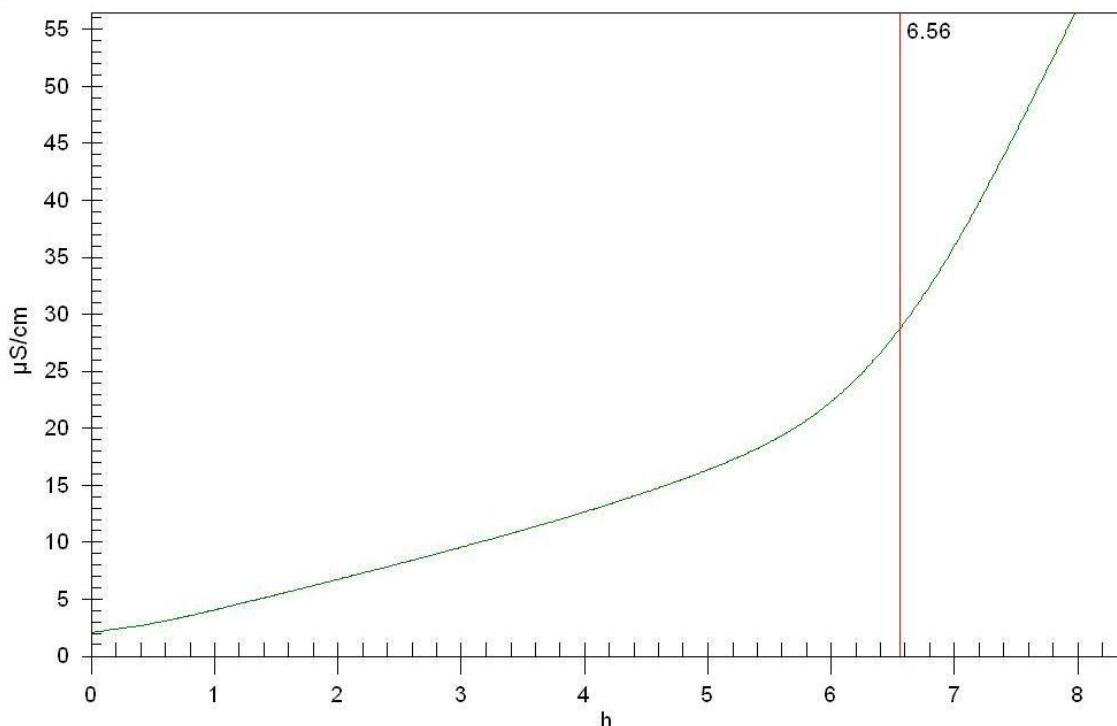


Figura 18- Blend de óleo (Canola 70%, Mamão 10%, Moringa 10%, Tomate 10%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 6,56hs, período bem abaixo do obtido com o óleo de canola puro 7,81hs e também do óleo de canola encontrado na literatura 7,15hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

5.3.1.3- Óleo de milho

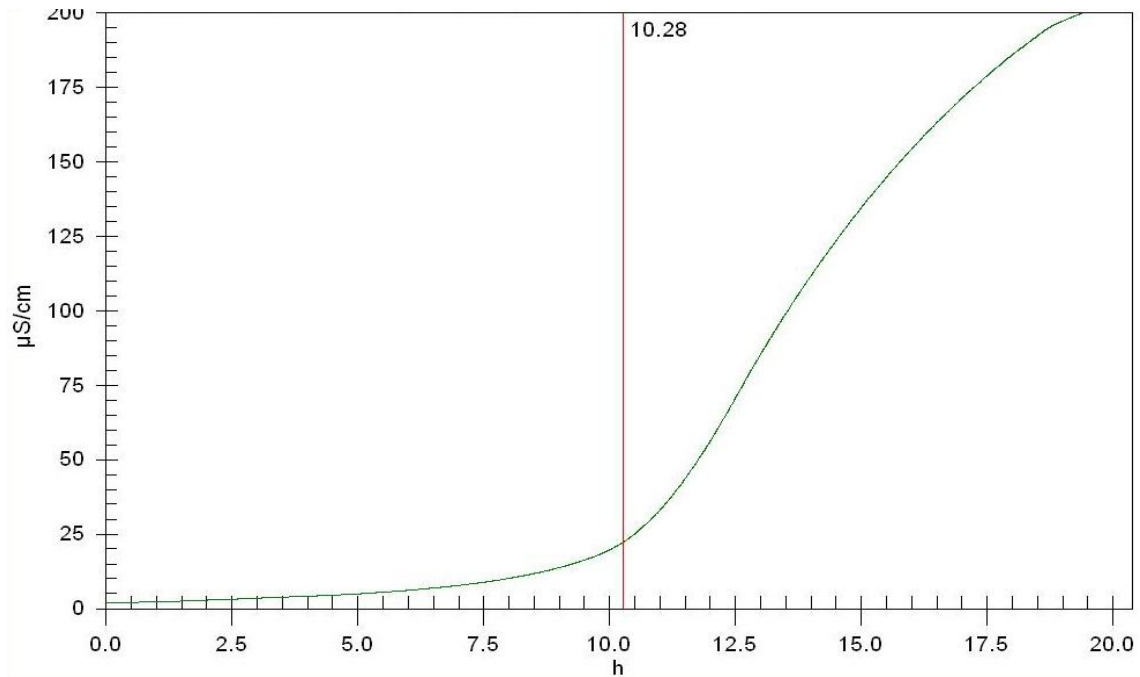


Figura 19 - Óleo de milho puro submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 10,28hs, valor similar ao óleo de milho puro encontrado na literatura 10,22 hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

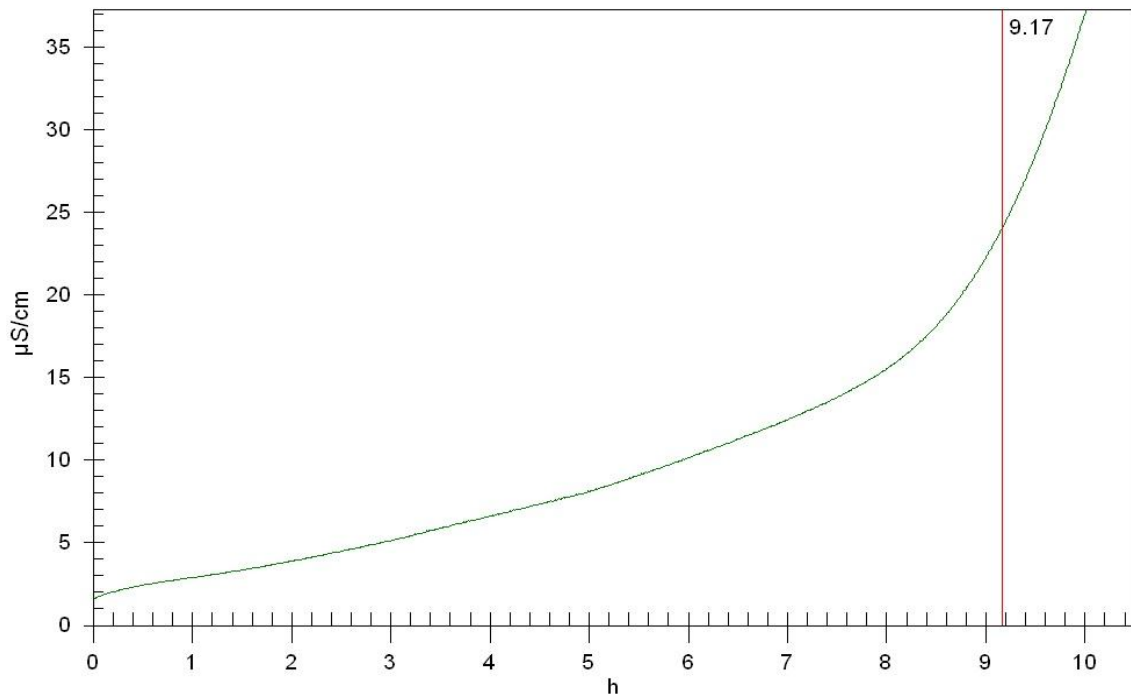


Figura 20- Blend de óleo (Milho 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 9,17hs, valor abaixo do período de indução do óleo de milho puro 10,28hs e abaixo do óleo puro estimado pela literatura 10,22hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

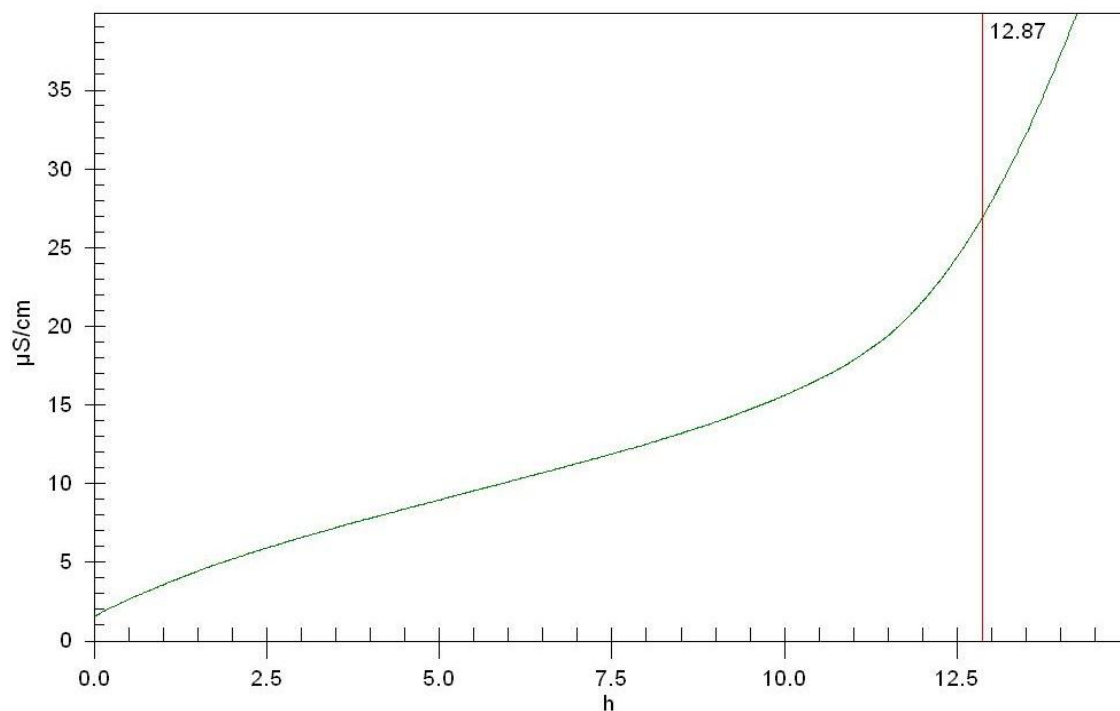


Figura 21- Blend de óleo (Milho 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 12,87hs, valor bem acima do período de indução do óleo milho puro 10,28hs e acima do óleo de milho puro estimado pela literatura 10,22hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

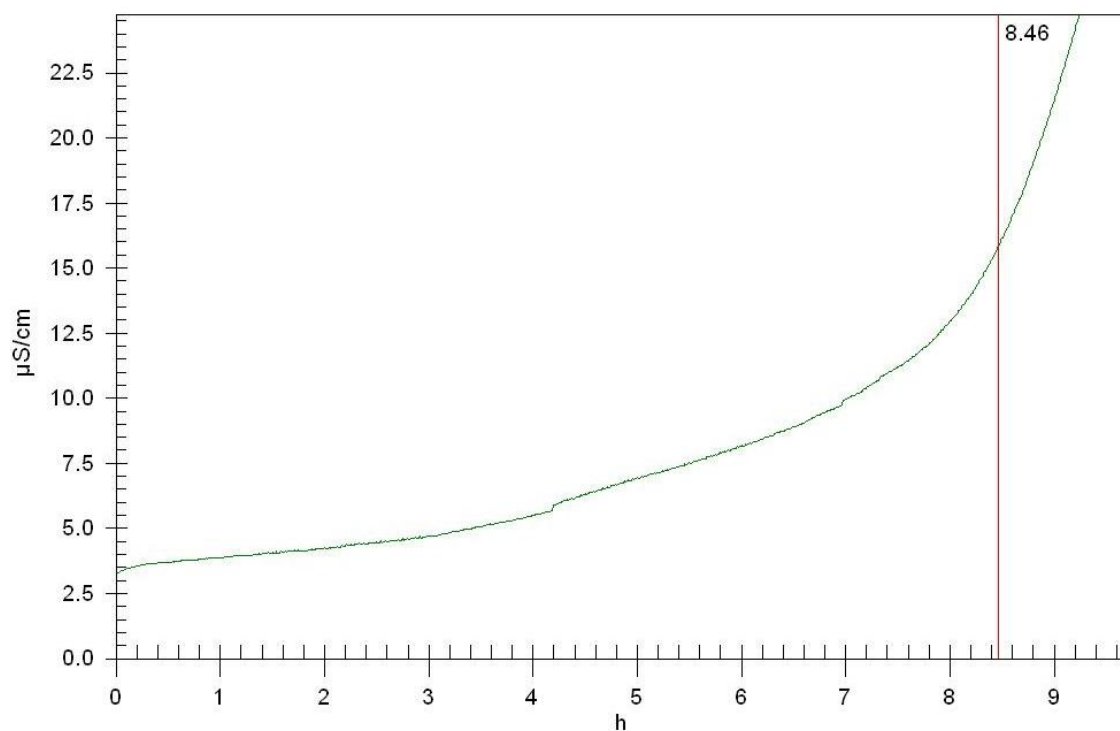


Figura 22- Blend de óleo (Milho 70%, Mamão 10%, Moringa 10%, Tomate 10%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S/cm}$ por tempo em horas, onde pode-

se observar um tempo de indução de 8,46hs, valor abaixo do período de indução do óleo de milho puro 10,28hs e valor abaixo do óleo de milho puro estimado pela literatura 10,22hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

5.3.1.4- Óleo de girassol

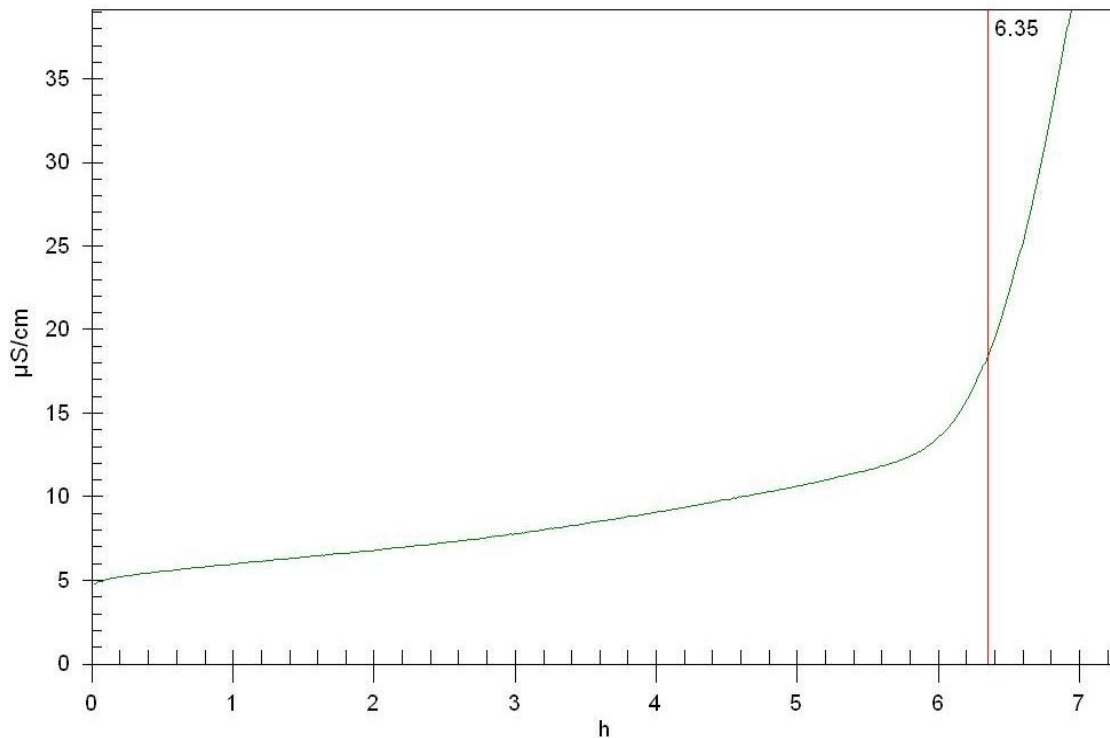


Figura 23-Óleo de girassol puro submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 6,35hs, valor bem acima do encontrado na literatura 3,15hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

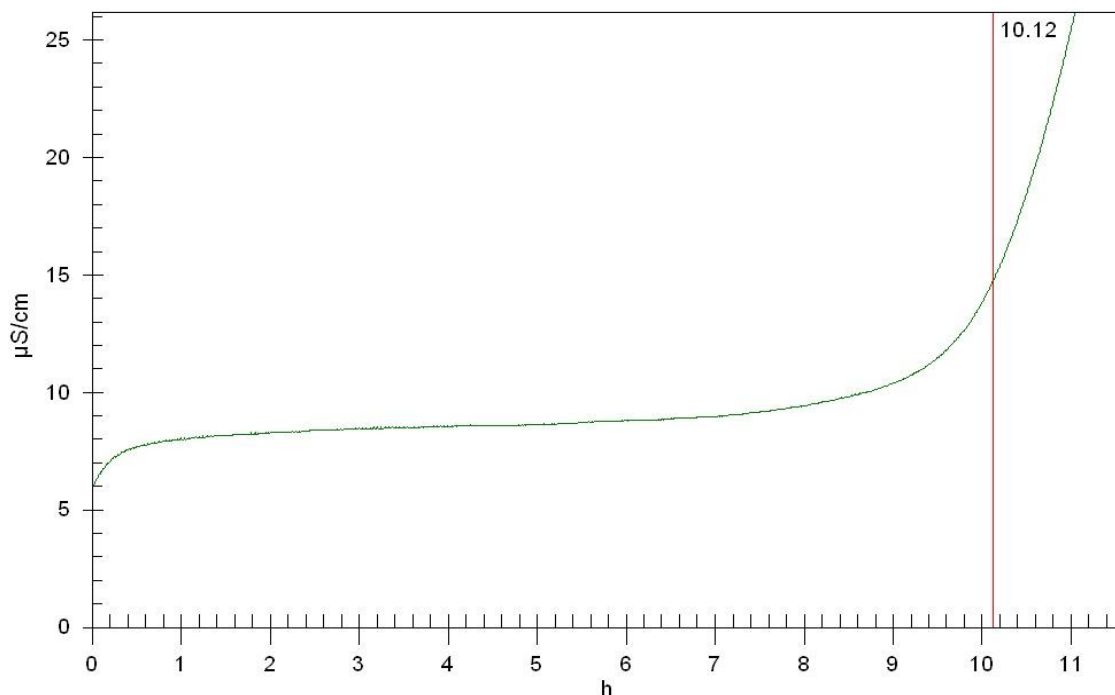


Figura 24- Blend de óleo (Girassol 50%, Mamão 25%, Moringa 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 10,12hs, valor acima do período de indução do óleo puro 6,35hs e também do encontrado na literatura 3,15hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

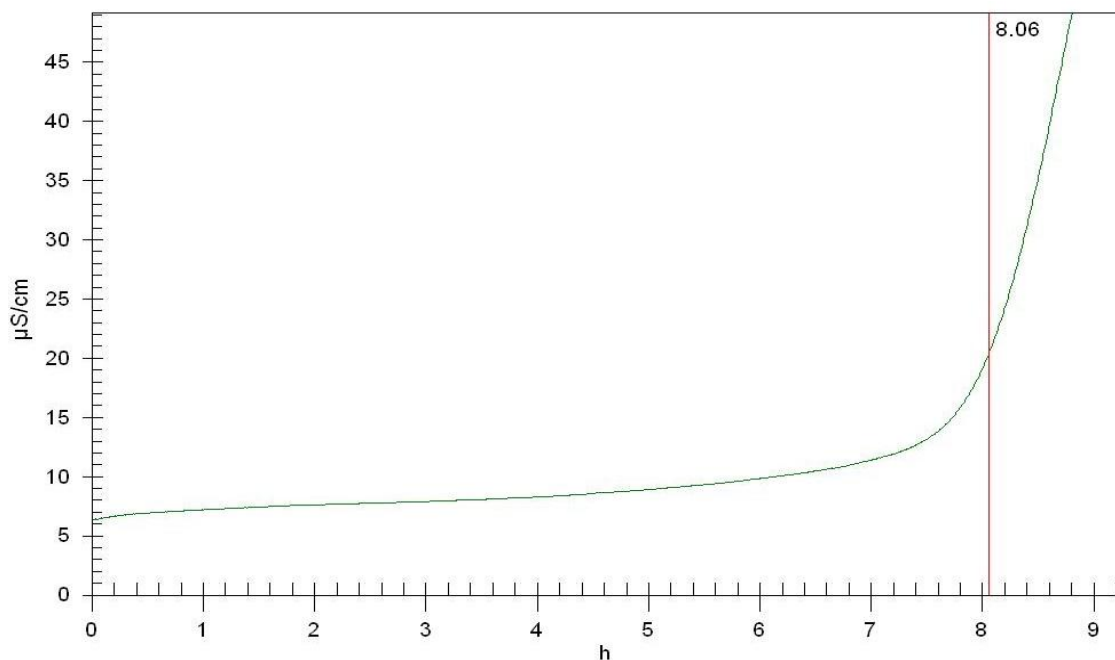


Figura 25- Blend de óleo (Girassol 70%, Mamão 10%, Moringa 10%, Tomate 10%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 8,06hs, valor acima do período de indução do óleo puro 6,35hs e também do encontrado na literatura 3,15hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

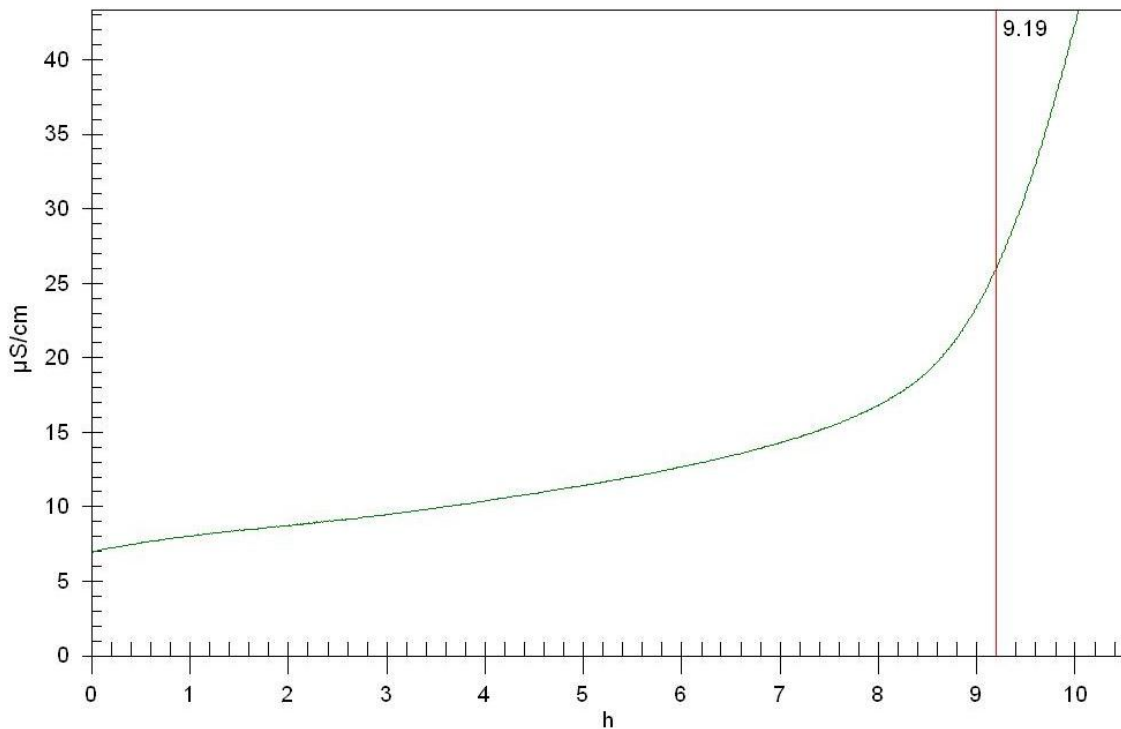


Figura 26- Blend de óleo (Girassol 50%, Mamão 25%, Tomate 25%) submetido a processo oxidativo mostrando o período de indução em $\mu\text{S}/\text{cm}$ por tempo em horas, onde pode-se observar um tempo de indução de 9,19hs, valor acima do período de indução do óleo puro 6,35hs e também do encontrado na literatura 3,15hs (PORTELA, F. M., SANTOS, D. Q., 2009).

Pode-se observar que os blends dos óleos que tinham a mistura (Mamão/Tomate) tiveram seu período de indução reduzido. Isso se deve pelo fato de que apesar do óleo de mamão ser rico ácido oleico deixando o óleo menos susceptível a oxidação ao se misturar com o óleo de tomate que é rico em ácido linoleico aumentou a quantidade de ligações conjugadas no meio, deixando a mistura menos estável. Essa diferença de estabilidade é muito notável quando nos blends trocamos o óleo de tomate pelo de moringa (Mamão/Moringa) que é rico em ácido oleico assim como o óleo de mamão, podemos observar que o período de indução aumentou bastante. Por fim o blend de (Mamão/Moringa/Tomate) teve seu período de indução reduzido em relação ao blend de (Mamão/Moringa), motivo esse pelo fato de ter diminuído o percentual de ácido oleico uma redução de 15% nos óleos de mamão e moringa e aumento de ácido linoleico com a adição de 10% de tomate.

5.3.2- Aquecimento a temperatura de fritura

5.3.2.1 óleo de Soja

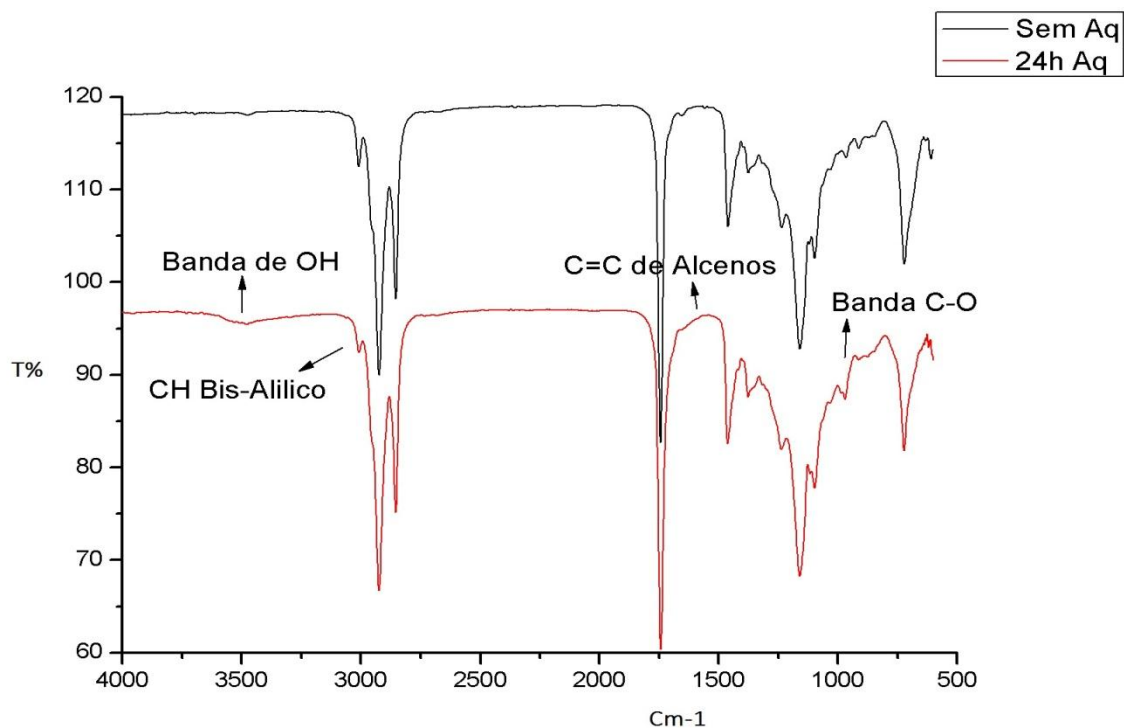


Figura 27 – Espectro de infravermelho de óleo de soja antes e após aquecimento de 24 h à temperatura de fritura (180 °C).

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h

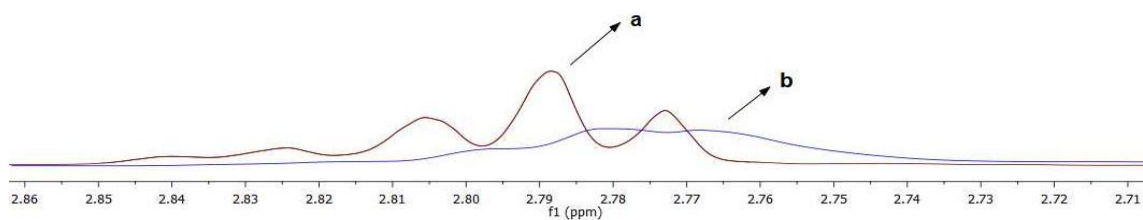


Figura 28- Espectro de RMN ¹H de óleo de soja, em aquecimento de 24h mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,86ppm a 2,71ppm.

5.3.2.2 Óleo de canola

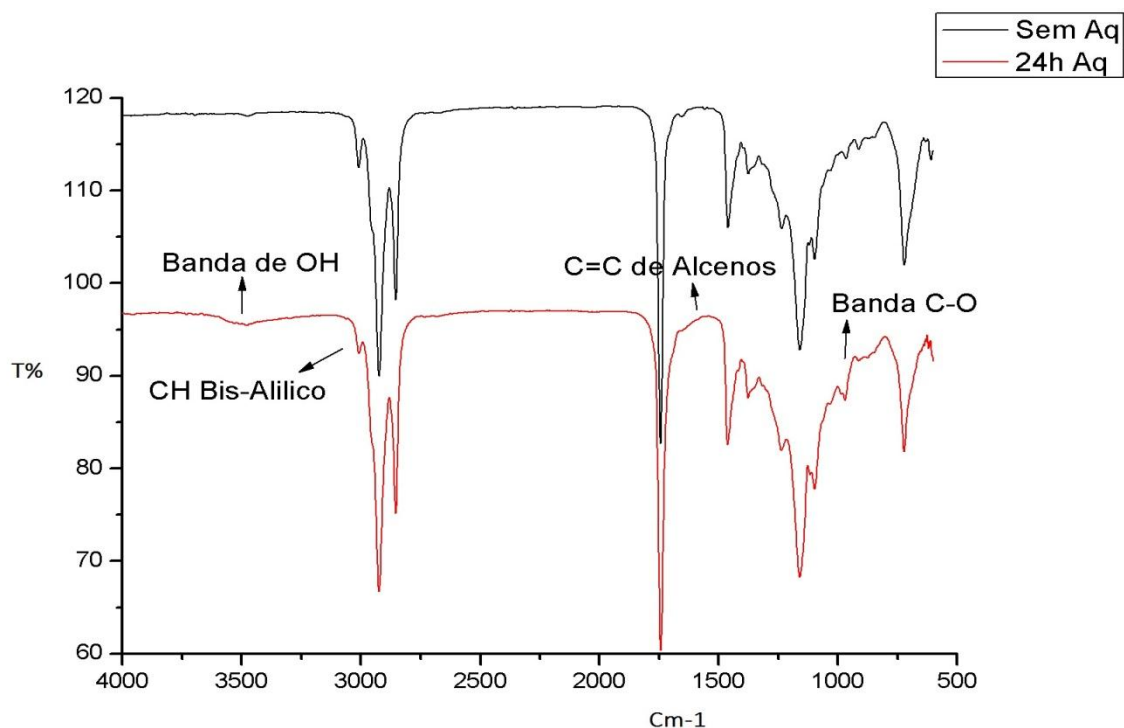


Figura 29- Espectro de infravermelho de óleo de canola durante 24h de aquecimento à temperatura de fritura.

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h.

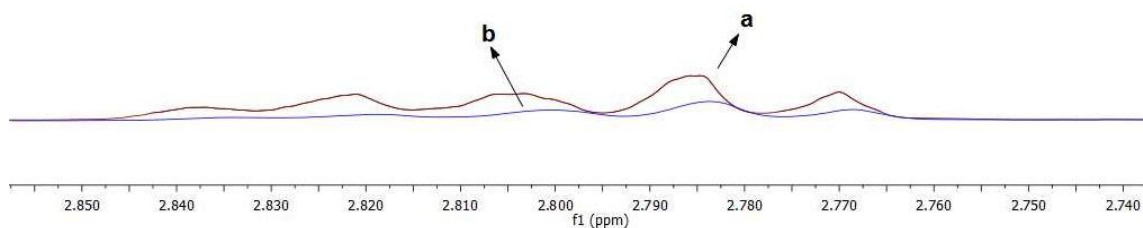


Figura 30- Espectro RMN ^1H de óleo de canola em aquecimento de 24h à temperatura de fritura mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-aliílicos*) de 2,85 ppm a 2,74 ppm.

5.3.2.3 Óleo de milho

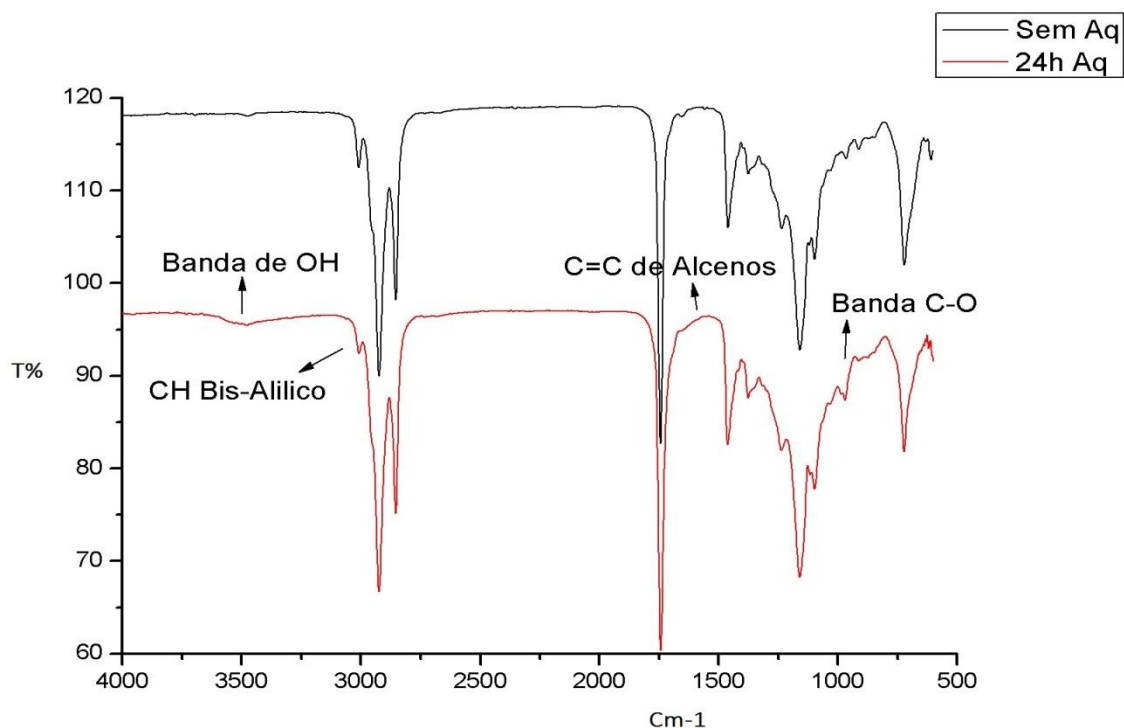


Figura 33- Espectro de infravermelho de óleo de milho durante 24h de aquecimento à temperatura de fritura.

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h

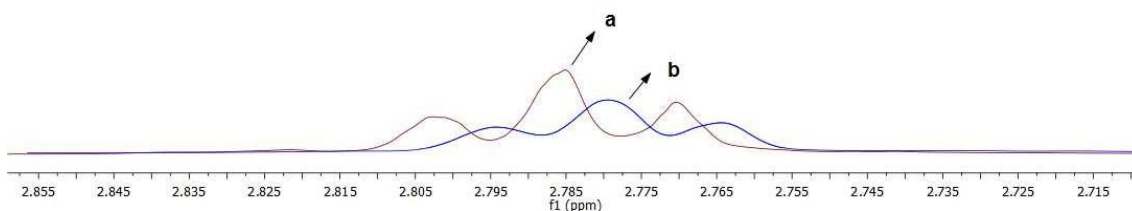


Figura 34- Espectro RMN ^1H de óleo de Milho em aquecimento de 24h á temperatura de fritura mostrando o daciamento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-aliílicos*) de 2,85 ppm a 2,71 ppm.

5.3.2.4 Óleo de girassol

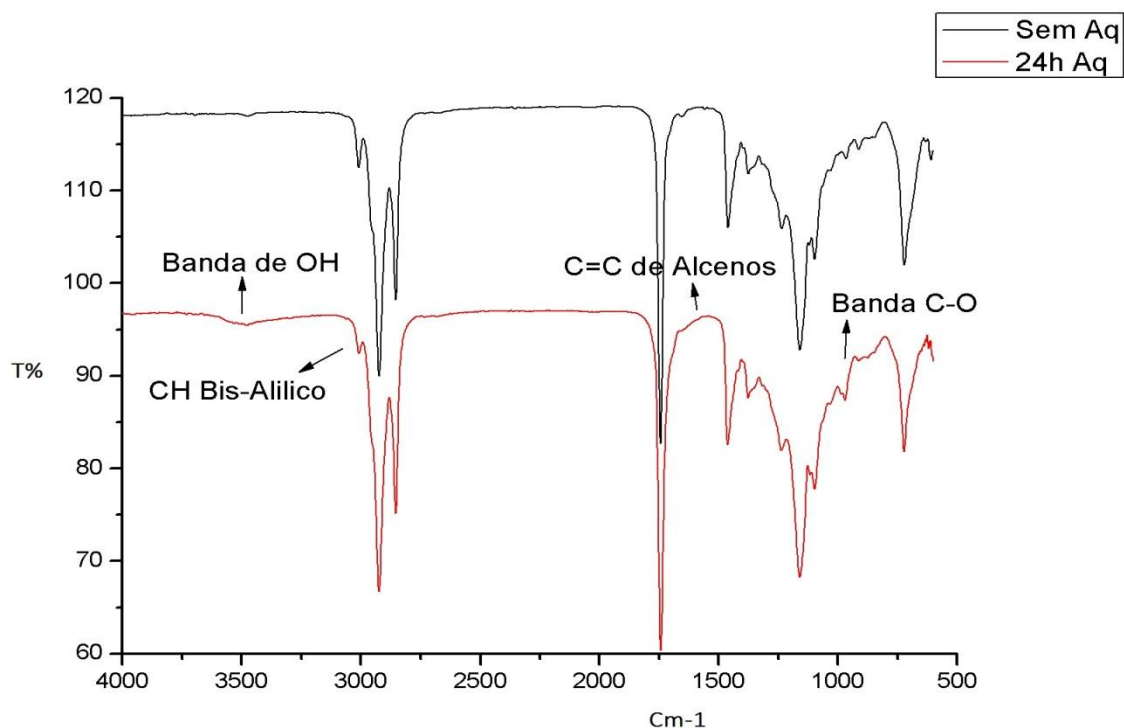


Figura 36- Espectro de infravermelho de óleo de girassol durante 24h de aquecimento à temperatura de fritura.

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h

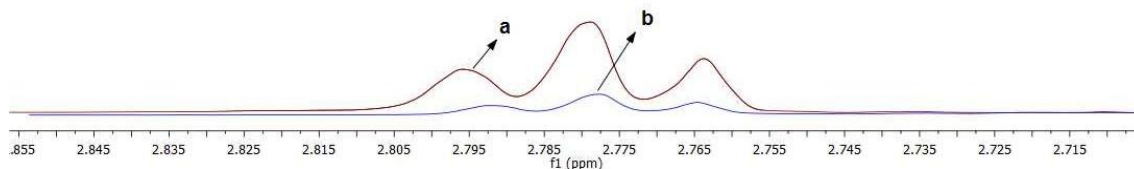


Figura 37- Espectro RMN ¹H de óleo de girassol em aquecimento de 24h à temperatura de fritura mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,85 ppm a 2,71 ppm

5.3.2.5 Óleo de Mamão

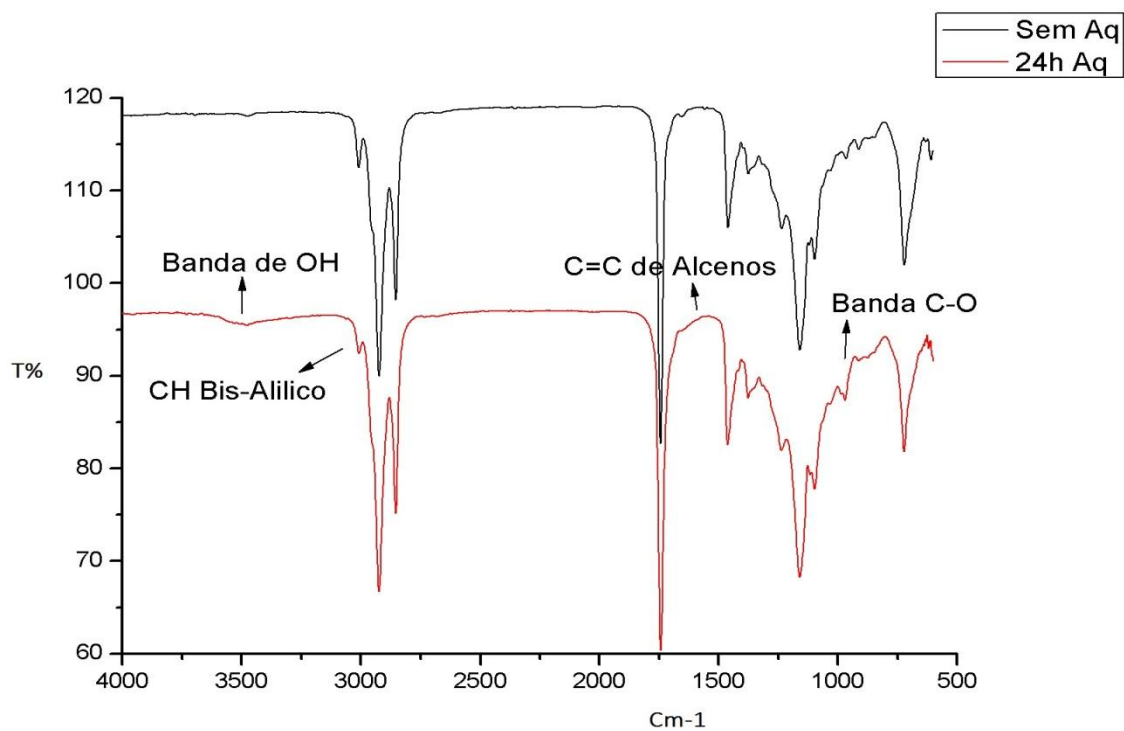


Figura 38- Espectro de infravermelho de óleo de mamão durante 24h de aquecimento à temperatura de fritura.

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h

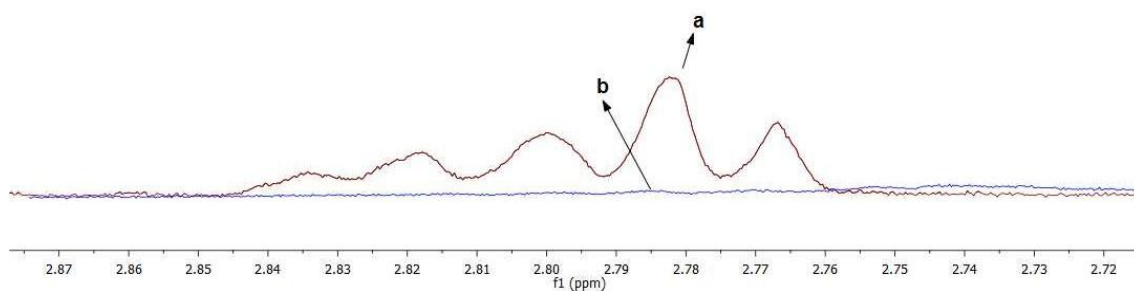


Figura 39- Espectro RMN ^1H de óleo de mamão em aquecimento de 24h à temperatura de fritura mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,87 ppm a 2,72 ppm

5.3.2.6 Óleo de tomate

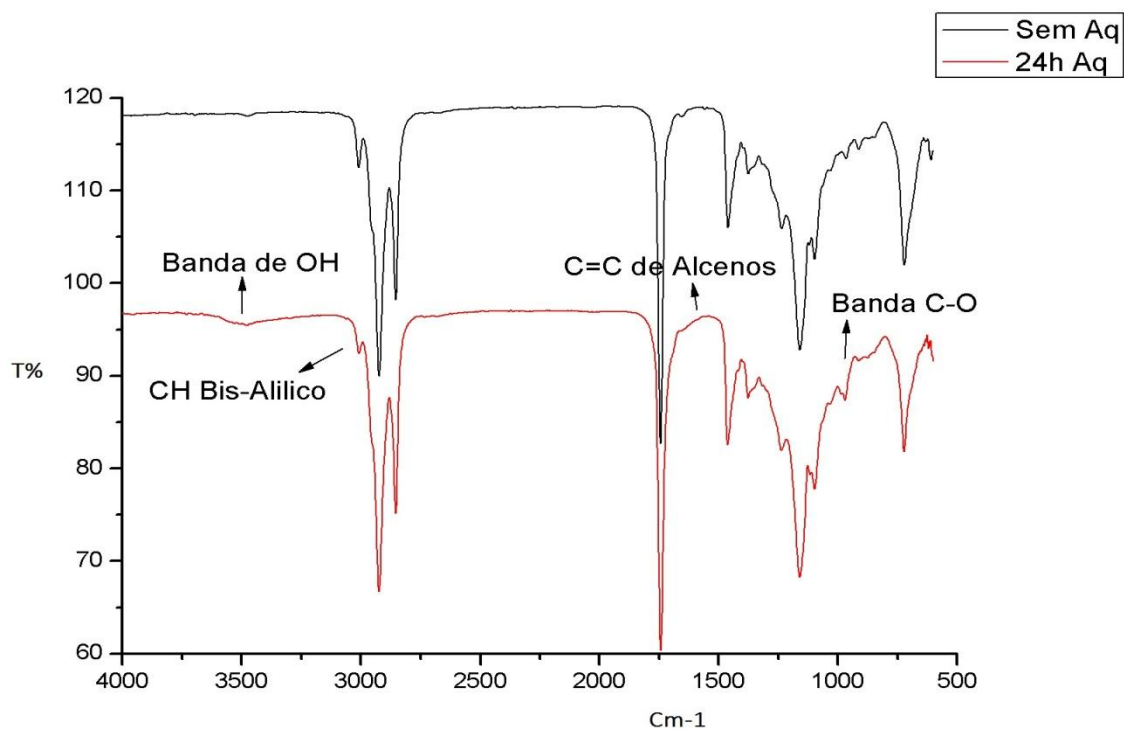


Figura 40- Espectro de infravermelho de óleo de tomate durante 24h de aquecimento à temperatura de fritura.

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h

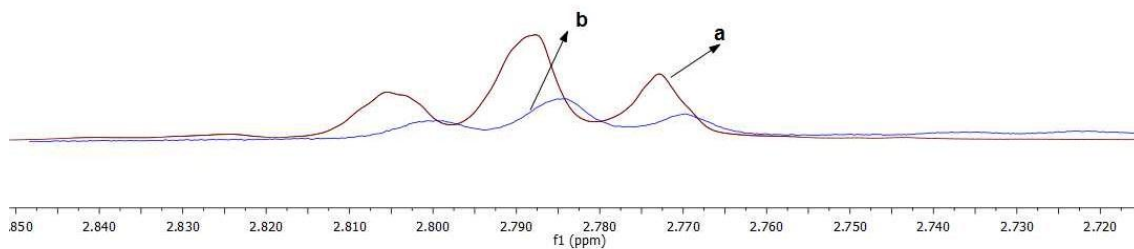


Figura 41- Espectro RMN ^1H de óleo de tomate em aquecimento de 24 h à temperatura de fritura mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-aliílicos*) de 2,85 ppm a 2,72 ppm.

5.3.2.7 Óleo de moringa

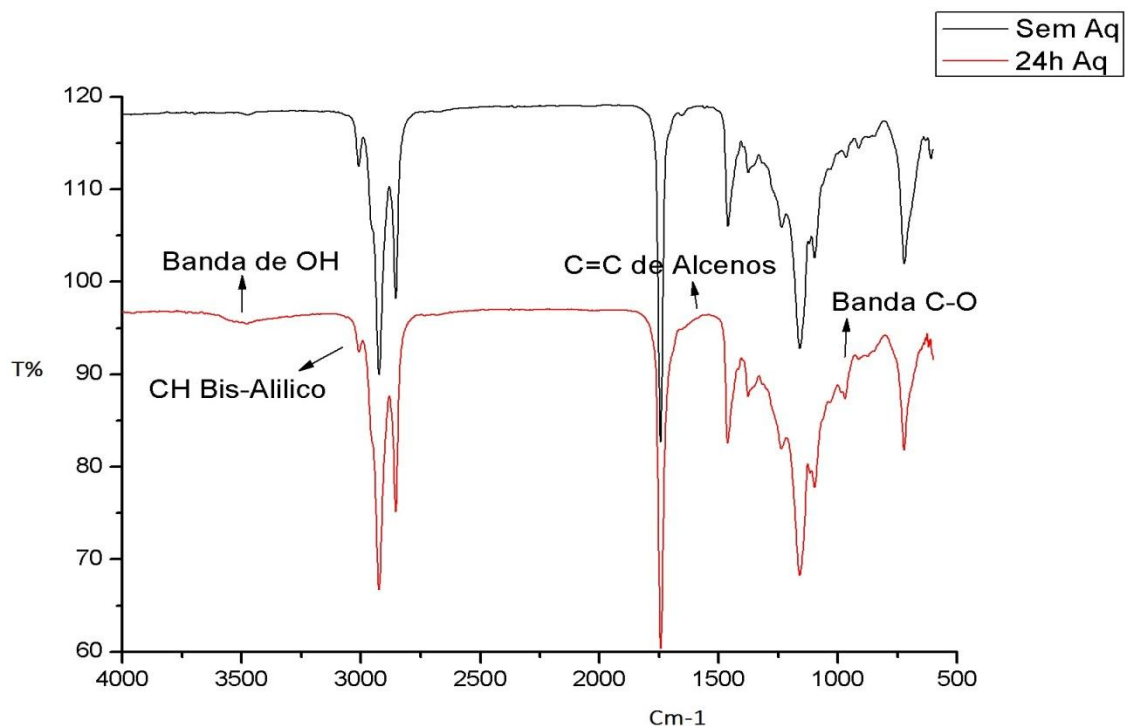


Figura 42- Espectro de infravermelho de óleo de moringa durante 24h de aquecimento à temperatura de fritura.

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo aquecido 24h

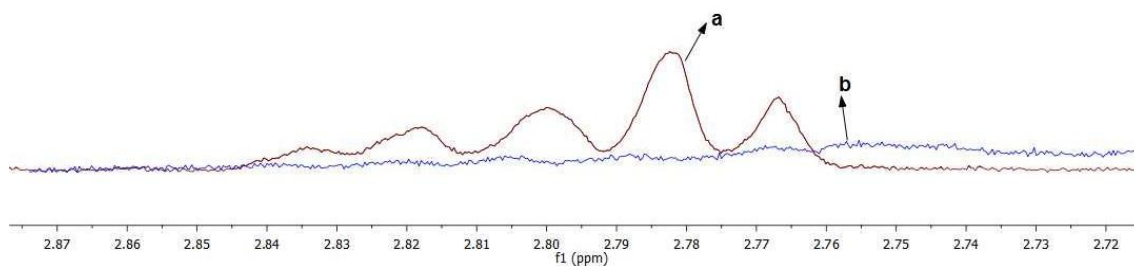


Figura 43- Espectro RMN ¹H de óleo de moringa em aquecimento de 24h á temperatura de fritura mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-aliílicos*) de 2,87 ppm a 2,72 ppm.

No espectro de infravermelho a temperatura de fritura (180°) todos os óleos se comportaram de forma semelhante com o aquecimento. Podemos observar um decaimento na região de 3650-3200 cm^{-1} caracterizando a presença de hidroperóxidos que são produtos primários oriundos da oxidação lipídica e também diminuição de C-H da região bis-álílica 3080-3020, diminuição do pico C=C de alcenos em 1750, decaimento na região de 1050 característico de C-O de álcool primário.

Os espectros de RMN ^1H dos óleos na região de (2,87 ppm) a (2,72 ppm) mostra o decaimento da intensidade do sinal referente aos prótons (*bis-álílicos*), fato esse decorrente do grau de insaturação do óleo que é sensivelmente afetado pelo aquecimento. Para alguns óleos como os de mamão e moringa a variação do sinal foi muito significativa, para os demais óleos soja, canola, girassol, tomate e milho não houve uma alteração brusca.

5.3.3 TESTE DE SCHAAL

5.3.3.1 Óleo de soja

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

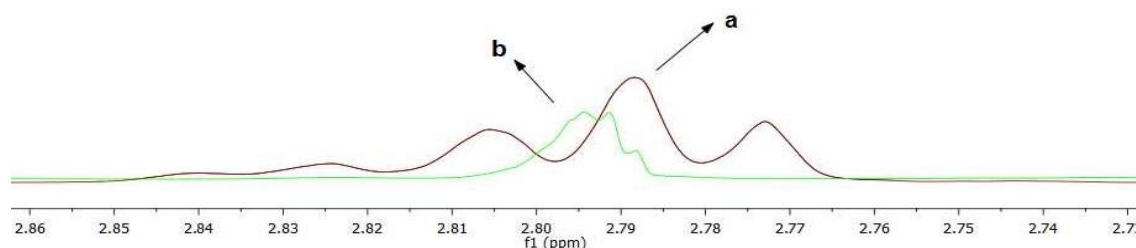


Figura 44- Espectros de RMN ^1H de óleo de soja em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-álílicos*) de 2,86 ppm a 2,73 ppm.

5.3.3.2 Óleo de canola

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

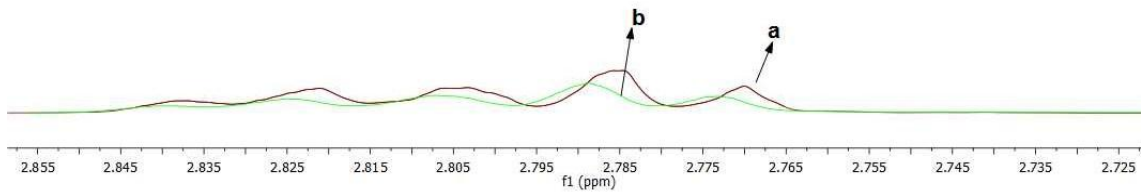


Figura 45- Espectros de RMN ^1H de óleo de canola em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,84 ppm a 2,72 ppm.

5.3.3.3 Óleo de milho

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

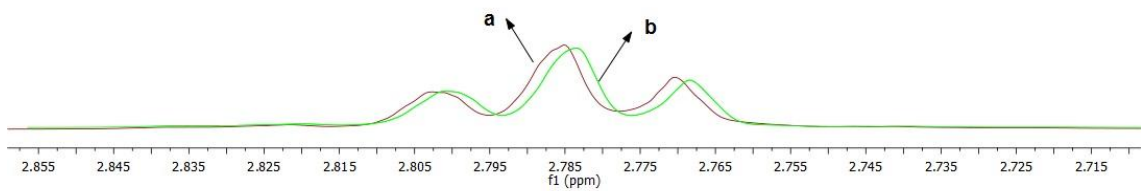


Figura 46- Espectros de RMN ^1H de óleo de milho em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,85 ppm a 2,71 ppm.

5.3.3.4 Óleo de girassol

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

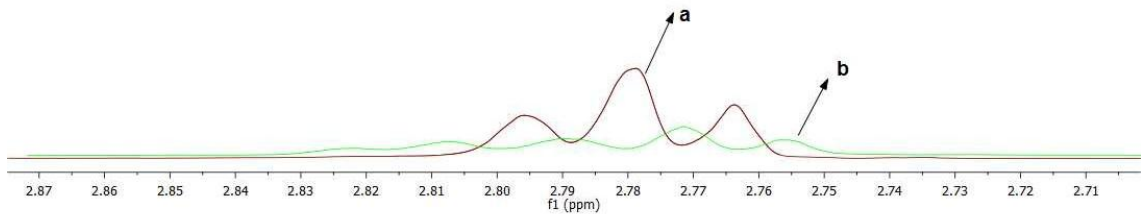


Figura 47- Espectro de RMN ^1H de óleo de girassol em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,87 ppm a 2,71 ppm.

5.3.3.5 Óleo de mamão

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

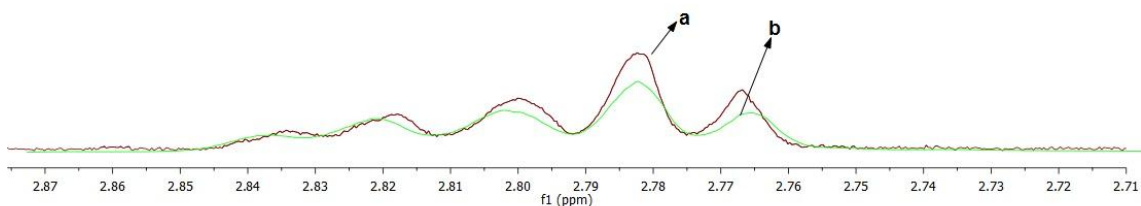


Figura 48- Espectro de RMN ^1H de óleo de mamão em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,87 ppm a 2,71 ppm.

5.3.3.6 Óleo de tomate

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

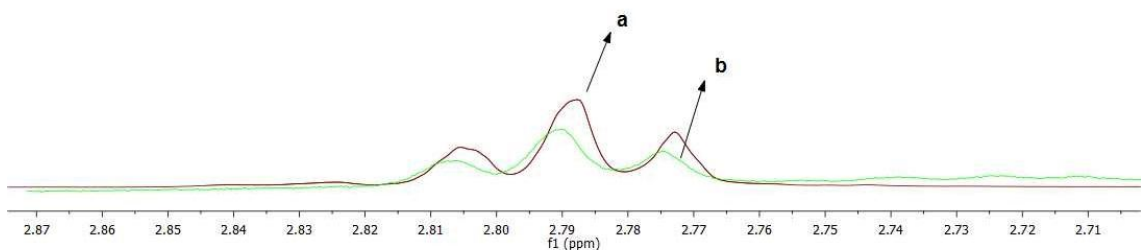


Figura 49- Espectro de RMN ^1H de óleo de tomate em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,87 ppm a 2,71 ppm

5.3.3.7 Óleo de moringa

Curva **(a)** é referente ao óleo sem aquecimento, curva **(b)** referente ao óleo no teste de Schaal

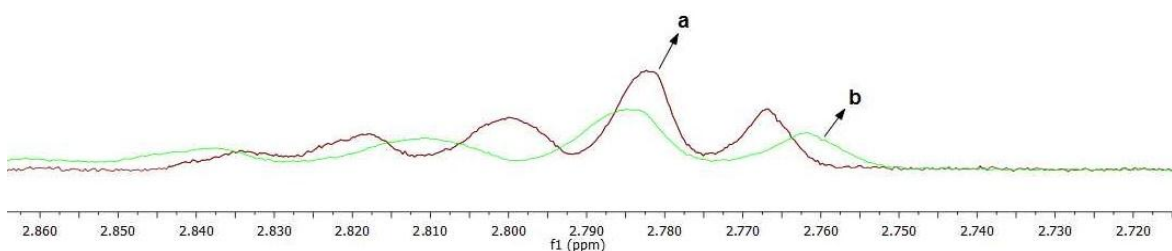


Figura 50- Espectro de RMN ^1H de óleo de moringa em teste de Schaal mostrando o decaimento da intensidade do sinal referente aos hidrogênios (*bis-alílicos*) de 2,86 ppm a 2,72 ppm

Podemos observar que no teste de schaal não houve um decaimento tão significativo no sinal dos prótons (*bis-alílicos*) como no teste de fritura. Isso se deve pelo fato de que esse teste ser com menos intensidade de aquecimento (60°C), pois simula o tempo de vida de prateleira. Essa variação só é melhor percebida nos óleos de soja e de girassol de que nos outros óleos.

6- CONCLUSÃO

As análises obtidas foram bastante satisfatórias, pois a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), assim como também o infravermelho e o Rancimat que confirmou as previsões de alta estabilidade oxidativa, se mostraram bastantes eficazes no acompanhamento do comportamento termo-oxidativo desses ácidos graxos, onde foi possível identificar compostos tóxicos a saúde humana decorrentes da oxidação secundária. Foram obtidos as composições em percentual de alguns ésteres metílicos através da cromatografia gasosa, onde o maior percentual de ácido oleico está presente no óleo de mamão e de moringa e o de linoleico no óleo de tomate, também obtivemos bons resultados no período de indução dos blends que foram feitos com adição de ácido oleico. Contudo se faz necessário o conhecimento do comportamento desses óleos, pois a indústria alimentícia é um ramo que requer um produto durável e saudável.

7- REFERÊNCIAS

ARANHA, N.; Bellio, L. O.; **The Hooke's law and the non-linear springs, a study of case.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 38, nº 4, e4305 (2016)

BERNI J.V.; PEREIRA M.O.; **extração do óleo de moringa por diferentes métodos, visando a produção de biodiesel.** 1º congresso nacional de engenharia de petróleo, gás natural e biocombustíveis 2015

BROADHURST, C.L.; WANG, Y.; CRAWFORD, M.A.; CUNNANE, S.C.; CARNEIRO, S. C. e MÁRSICO, T. E. **Studies of the effect of sodium tripolyphosphate on frozen shrimp by physicochemical analytical methods and low 26 field nuclear magnetic resonance (lf 1h nmr)** (Publicado em "LWT - Food Science and Technology", Elsevier®), 2013

CASA NOVA, M. A.; MEDEIROS, F. **Recentes evidências sobre os ácidos graxos poli-insaturados da família ômega-3 na doença cardiovascular.** Revista do Hospital Universitário Pedro Ernesto, v.1, n.11, p.74-80, 2011.

CHOE, E. e MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of food Science.**, v. 72 n. 5, p. 77-86, 2007.

CLANDININ MT, Van Aerde JE, Merkel KL, Harris CL, Springer MA, Hansen JW, Diersen-Schade DA. **Growth and development of preterm infants fed infant formulas containing docosahexaenoic acid and arachidonic acid.** J pediatr. 2005; 146: 461-468

COLUSSI, G., CATENA, C.; SECHI, L. A. **N-3 polyunsaturated fatty acids effects on the cardiometabolic syndrome and their role cardiovascular disease prevention: na update from the recente literature.** Recent Advances in Cardiovascular Drug Discovery, v. 9, p.78-96, 2014.

COURBASSIER M. P. E OLIVEIRA R. S., fundamentos básicos da nutrição, 2ª edição, 2014

FILHO M. J. ;FERREIRA T. **Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde.** Revista de Nutrição 26(3):353-358 · Junho 2013

GUILLÉN, M., RUIZ, A. **Rapid Simultaneous Determination by Proton NMR of Unsaturation and Composition of Acyl Groups in Vegetable Oils.** European Journal of Lipid Science and Technology 105(11): 688-696. 2003.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C. A. **Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids.** Laboratory Practice, London, v. 22, n. 6, p. 475-476, 1973

IXTAINA V.Y. et al. **Journal of Food Composition and Analysis 24** (2011) 166–174.

JORGE N., **Química e tecnologia de óleos vegetais** / Neuza Jorge.– São Paulo: Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2009 165p.

KAMAL-ELDINA A, MÄKINENB M, LAMPIB A-M. **The Challenging Contribution of Hydroperoxides to the Lipid Oxidation Mechanism.** In: **Lipid oxidation Pathways (edited. By Kamal-Eldin A).** AOCS Press, 2003.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. . **Fuel Processing and Technology.**, v. 88, p. 669-677, 2007.

KOBORI, C. N. & JORGE, N. **caracterização dos óleos de kobori, c. n. & jorge, n. algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais** Ciênc. agrotec., Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set./out., 2005

LEHNINGER A.L., NELSON D.L., COX M.M.,: **Princípios de Bioquímica.** 4ed. Sarvier, 2007

LOTTENBERG, A. M. P. **Importância da gordura alimentar na prevenção e no controle de distúrbios metabólicos e da doença cardiovascular.** Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia, v.53, n.5, p.595-607, 2009.

MALACRIDA C. R., MIEKO K. , JORGE N., **Characterization of a high oleic oil extracted from papaya (Carica papaya L.) seeds** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 31(4): 929-934, out.-dez. 2011

MENTE, A.; KONING, L.; SHANNON, H. S.; ANAND, S. S. **A systematic review of the evidence supporting a causal link between dietary factors and coronary heart disease.** Archive International Medicine, v.169, n.7, p.659-669, 2009.

MORAES, F. P. e COLLA L. M. / Revista Eletrônica de Farmácia Vol 3 (2), 99-112, 2006.

MOSER, B. R. **Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel.** Renewable Energy., v. 40, p. 65-70, 2012.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Lipídeos. In: NELSON, D.L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** 5a ed. Porto Alegre: Artmed; p.343-370.2011.

PARKINTONG, J.E.; SCHMIDT, W.F. **Brain-specific lipids from marine, lacustrine, or terrestrial food resources: potential impact on early African Homo sapiens.** Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol. 2002 Apr;131(4):653-73.

PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q. **Estudo da estabilidade oxidativa de óleos vegetais para a produção de Biodiesel.** 49º Congresso brasileiro de química, Porto Alegre 04 a 08 de Outubro de 2009

RABONATO L.C ; AMARAL R.D.A.; OLIVEIRA R.S.; FERRARI R.A.; MORGANO M.A. **extração de óleo de amêndoas de girassol alto oléico por**

prensagem a frio. XXV Congresso brasileiro de Ciência e tecnologia de Alimentos 24 a 27 de outubro de 2016

RAPOSO, H. F. **Efeito dos ácidos graxos n-3 e n-6 na expressão de genes do metabolismo de lipídeos e risco de aterosclerose.** Revista de Nutrição, n.23, n.5, p.871-879, 2010

SANTOS, R. D.; GAGLIARDI, A. C. M.; XAVIER, H. T.; MAGNONI, C. D.; CASSANI, R.; LOTTENBERG, A. M. et al. Sociedade Brasileira de Cardiologia: I diretriz sobre o consumo de gorduras e saúde cardiovascular. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v.100, supl.3, p.1-40, 2013.

SEPPANEN, C. M.eCSALLANY, A. S. **Formation of 4-hydroxynonenal, a toxic aldehyde, in soybean oil at frying temperature.** Journal of the American Oil Chemists' Society. , v. 79 n. 10, p. 1033-1038., 2002.