

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CASSIA ROBERTA MALACRIDA

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE FRUTAS:
COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, TOCOFERÓIS E CAROTENÓIDES

São José do Rio Preto, SP

2009

CASSIA ROBERTA MALACRIDA

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE FRUTAS:
COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, TOCOFERÓIS E CAROTENÓIDES

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Ciência e Tecnologia 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.

Orientadora: Prof^a Dr^a Neuza Jorge

São José do Rio Preto, SP

2009

Malacrida, Cassia Roberta.

Caracterização de óleos extraídos de sementes de frutas: composição de ácidos graxos, tocoferóis e carotenóides / Cassia Roberta Malacrida. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2009.

105 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Neuza Jorge

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de

Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Óleos e gorduras. 2. Óleos vegetais. 3. Ácidos graxos. 4. Sementes oleaginosas. 5. Tocoferóis. I. Jorge, Neuza. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 62-634.5

CASSIA ROBERTA MALACRIDA

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE FRUTAS:
COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, TOCOFERÓIS E CAROTENÓIDES

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de Ciência e Tecnologia 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.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge
UNESP - São José do Rio Preto
Orientadora

Prof. Dr. Crispin Humberto Garcia Cruz
UNESP - São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Magali Conceição Monteiro da Silva
UNESP - Araraquara

Dr. Odair Zenebon
IAL - São Paulo

Dr^a. Roseli Aparecida Ferrari
ITAL - Campinas

São José do Rio Preto, 06 de Agosto de 2009.

*A Leonardo e Livia,
com amor.*

AGRADECIMENTOS

A meus pais, pelo apoio, incentivo, dedicação e amor.

À professora Neuza Jorge, pela orientação e oportunidade de realizar este trabalho.

À Universidade Estadual Paulista, que tanto contribuiu para minha formação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, em especial aos seus professores e funcionários.

À professora Mieko Kimura, pela análise de carotenóides.

Ao professor Antonio José Manzato, pelos esclarecimentos sobre análise estatística.

Aos colegas do Laboratório de Óleos e Gorduras, pelo companheirismo no dia a dia.

Aos membros da comissão examinadora, pelas críticas e sugestões.

À CAPES, pela bolsa de doutorado.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro que viabilizou a pesquisa (processo 05/54331-1).

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

RESUMO

No Brasil, muitas frutas comestíveis são processadas para fabricação de sucos, doces, geléias, polpas e extratos, gerando uma grande quantidade de resíduos tais como sementes, cascas e bagaços. Este estudo teve como objetivo caracterizar e verificar um melhor aproveitamento dessas sementes, possibilitando agregar valor econômico a estes subprodutos. Para tanto, os objetivos principais deste trabalho foram: caracterizar sementes de frutas comumente cultivadas no Brasil (laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba) quanto à composição centesimal, determinar as características físico-químicas, composição em ácidos graxos, tocoferóis, carotenóides, teores de compostos fenólicos totais e matéria insaponificável nos óleos extraídos dessas sementes, e avaliar a estabilidade oxidativa e a atividade antioxidante dos mesmos. As sementes foram separadas das frutas, lavadas, secas à temperatura ambiente, trituradas e o óleo extraído em extrator Soxhlet. Todas as sementes apresentaram teores relativamente elevados de lipídios (14,01-41,66%) e os óleos revelaram um elevado grau de insaturação (67,55-88,14%), destacando-se como ácidos graxos principais o oléico e o linoléico. Com relação às propriedades físico-químicas, os óleos apresentaram características semelhantes a óleos convencionais e as porcentagens de matéria insaponificável foram de 0,70-1,51%. As concentrações de tocoferóis totais variaram de 74,71 mg.Kg⁻¹, para o óleo de semente de mamão, a 748,11 mg.Kg⁻¹, para o óleo de semente de melancia, sendo o δ -tocoferol quantificado em todos os óleos. Os principais carotenóides quantificados nos óleos analisados foram luteína, β -criptoxantina e β -caroteno. O óleo de sementes de mamão apresentou a maior concentração de carotenóides totais (7,05 mg.Kg⁻¹), enquanto no óleo de maracujá nenhum carotenóide foi quantificado. Os teores de compostos fenólicos totais encontrados nos óleos analisados (922,92-1.428,97 mg de equivalentes de ácido gálico por quilograma de óleo) foram superiores aos citados na literatura para óleos de soja, girassol, milho, canola, entre outros. Os valores para a estabilidade oxidativa variaram entre 4,87 e 77,97 horas, observando-se influência da composição de ácidos graxos e de carotenóides sobre a resistência dos óleos à oxidação. Todos os óleos demonstraram atividade seqüestradora do radical DPPH[•] seguindo a sequência melancia > melão > maracujá > laranja > goiaba > limão > tangerina > mamão. Observou-se, ainda, correlação significativa entre a

atividade antioxidante e a quantidade de tocoferóis totais e de γ -tocoferol. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a possível utilização destas sementes de frutas para extração de óleo e o aproveitamento das mesmas como matéria-prima de valor econômico para as indústrias alimentícia, farmacêutica e química.

ABSTRACT

In Brazil, many edible fruits are processed to produce juice, candy, jam, concentrate and puree, originating a vast quantity of waste such as seeds, peels and pulps. The aim of the present study was to investigate the possible utilization of fruit seeds, allowing to add economic value to these subproducts. Thus, the main objectives of this work were: to characterize seeds of commonly cultivated species of fruits in Brazil (orange, lemon, tangerine, melon, watermelon, papaya, passion fruit and guava) as for their proximal composition; to determine the physico-chemical characteristics, fatty acid composition, tocopherols, carotenoids, total phenolic compounds and unsaponifiable matter in the oils extracted of these fruit seeds; and to evaluate the oxidative stability and the antioxidant activity of the seed oils. The seeds were removed from the fruits, washed, dried at room temperature, ground and the oils extracted using a Soxhlet extractor. All seeds showed considerable lipid contents (14.01-41.66%) and the oils revealed high unsaturated fatty acids percentage (67.55-88.14%) with oleic and linoleic fatty acids being prominent. Regarding to physico-chemical properties, the seed oils compared favorably to conventional vegetable oils and the unsaponifiable matter percentages were 0.70-1.51%. The total tocopherol concentrations ranged between 74.71 mg.Kg⁻¹ for papaya seed oil to 748.11 mg.Kg⁻¹ for watermelon seed oil, being the δ -tocopherol quantified in all oils. The major carotenoids quantified in the analyzed oils were lutein, β -criptoxantin and β -carotene. The papaya seed oil showed the highest total carotenoid concentration (7.05 mg.Kg⁻¹) while no carotenoid was quantified in the passion fruit seed oil. Total phenolic contents obtained in the analyzed oils (922.92-1,428.97 mg gallic acid equivalents per kilogram of oil) were higher than those cited in the literature to soybean, sunflower, corn and rapeseed oils. The oxidative stability values ranged between 4.87 and 77.97 hours, observing fatty acid and carotenoid compositions influence in the resistance of the oils to oxidation. All oils scavenged DPPH[•] following the sequence watermelon > melon > passion fruit > orange > guava > lemon > tangerine > papaya. It was observed yet significant correlation between antioxidant activity and the total tocopherol and γ -tocopherol contents. The results obtained in this study showed that possible utilization of these fruit seeds to the oil extraction and the

transformation them into economically valuable ingredient for food, pharmaceutical and chemical industries.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Consumo mundial de óleos vegetais para fins alimentícios e industriais	17
Figura 2	Estruturas químicas dos ácidos graxos cis-linoléico (n-6) e α -linolênico (n-3)	24
Figura 3	Metabolismo dos ácidos graxos essenciais	25
Figura 4	Estrutura química do tocoferol	29
Figura 5	Mecanismo de ação antioxidante do tocoferol	30
Figura 6	Estruturas químicas de um caroteno (β -caroteno) e de uma xantofila (zeaxantina)	33
Figura 7	Estruturas químicas dos principais ácidos fenólicos derivados do ácido benzóico (A) e ácido cinâmico (B)	38
Figura 8	Cromatogramas de análise, por cromatografia gasosa, de ácidos graxos em óleos extraídos de sementes de limão (A) e mamão (B)	69
Figura 9	Cromatograma de análise, por cromatografia líquida de alta eficiência, de tocoferóis em óleo extraído de sementes de maracujá	75
Figura 10	Cromatograma de análise, por cromatografia líquida de alta eficiência, de carotenóides em óleo extraído de sementes de tangerina	78
Figura 11	Estabilidade oxidativa (horas) a 100°C dos óleos extraídos de sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.	81
Figura 12	Atividade seqüestradora do radical DPPH [•] , expressa como porcentagem de DPPH [•] remanescente, dos óleos extraídos de sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Suprimento mundial, em milhões de toneladas, de óleos vegetais (algodão, amendoim, canola, coco, girassol, oliva, palma, palmiste e soja)..	17
Tabela 2	Produção nacional de frutas no ano de 2007	19
Tabela 3	Concentração dos ácidos linoléico, α -linolênico e razão n-6/n-3 em óleos vegetais	27
Tabela 4	Concentração de tocoferóis em óleos vegetais	31
Tabela 5	Compostos fenólicos presentes em alguns alimentos e bebidas	37
Tabela 6	Comportamento cinético e eficiência antirradical de alguns antioxidantes fenólicos	43
Tabela 7	Nome popular, científico, família e descrição das frutas utilizadas neste trabalho	46
Tabela 8	Composição centesimal das sementes secas de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	60
Tabela 9	Composição físico-química dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	62
Tabela 10	Composição de ácidos graxos (%) dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	66
Tabela 11	Quantidade total de ácidos graxos insaturados, monoinsaturados, poliinsaturados e saturados (%) nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	67
Tabela 12	Coeficientes de correlação entre os índices analíticos (índice de refração, iodo e saponificação) e a composição de ácidos graxos (insaturados, monoinsaturados, poliinsaturados e saturados) nos óleos extraídos de sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	72
Tabela 13	Composição de tocoferóis (mg.Kg^{-1}) nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	73

Tabela 14	Composição de carotenóides (mg.Kg^{-1}) nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba .	77
Tabela 15	Compostos fenólicos totais dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	80
Tabela 16	Atividade antioxidante, concentração eficiente e eficiência antirradical dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	<i>Óleos vegetais - panorama mundial</i>	16
2.2	<i>Óleos vegetais obtidos de resíduos agroindustriais</i>	18
2.3	<i>Estrutura, composição e função dos óleos e gorduras</i>	22
2.3.1	<i>Ácidos graxos essenciais</i>	23
2.3.2	<i>Tocoferóis</i>	28
2.3.3	<i>Carotenóides</i>	33
2.3.4	<i>Compostos fenólicos</i>	36
2.4	<i>Estabilidade oxidativa e atividade antioxidante em óleos vegetais</i>	40
3	MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1	<i>Material</i>	45
3.1.1	<i>Sementes</i>	45
3.1.2	<i>Obtenção dos óleos</i>	45
3.1.3	<i>Reagentes</i>	45
3.2	<i>Métodos</i>	48
3.2.1	<i>Composição centesimal das sementes</i>	48
3.2.2	<i>Análises dos óleos extraídos das sementes</i>	49
3.2.2.1	<i>Características físico-químicas</i>	49
3.2.2.2	<i>Ácidos graxos</i>	52
3.2.2.3	<i>Tocoferóis</i>	53
3.2.2.4	<i>Carotenóides</i>	54
3.2.2.5	<i>Compostos fenólicos totais</i>	55
3.2.2.6	<i>Índice de estabilidade oxidativa</i>	56
3.2.2.7	<i>Atividade antioxidante</i>	56
3.3	<i>Análise estatística</i>	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	<i>Composição centesimal das sementes</i>	59

4.2	<i>Características físico-químicas dos óleos</i>	61
4.3	<i>Composição de ácidos graxos</i>	65
4.4	<i>Composição de tocoferóis</i>	72
4.5	<i>Composição de carotenóides</i>	76
4.6	<i>Compostos fenólicos totais</i>	79
4.7	<i>Estabilidade oxidativa</i>	80
4.8	<i>Atividade antioxidante</i>	83
4.9	<i>Potencial econômico</i>	86
5	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

Com uma fruticultura diversificada, o Brasil é um dos maiores pólos mundiais de produção de frutas. Grande parte dessa produção é processada para fabricação de sucos naturais, sucos concentrados, doces em conserva, polpas e extratos, gerando toneladas de resíduos, como sementes, que são, muitas vezes, descartados. A venda de subprodutos não constitui um negócio lucrativo e o depósito contínuo desse descarte pode aumentar o custo do processamento, agravando, ainda, o problema da poluição ambiental.

Nos últimos tempos, o interesse de pesquisadores na área de alimentos tem se focado em novas fontes de matéria-prima de baixo custo, com disponibilidade de óleo e proteína e com elevado potencial industrial. Estudos já têm reportado que determinadas sementes contêm relevantes quantidades de óleo, entretanto, maiores investigações sobre a composição química e outras propriedades de óleos de sementes de frutas são necessárias para avaliar o potencial dos mesmos como fonte de matéria-prima de qualidade para a indústria. De cerca de 500 mil espécies de plantas, apenas 12 são de fato utilizadas para exploração comercial de óleo.

Há muito tempo os óleos vegetais já fazem parte da dieta humana e a produção dos mesmos tem apresentado um aumento significativo nas últimas décadas. Esse aumento no interesse pelos óleos vegetais e seus derivados está relacionado a gradual tendência de substituição na dieta das gorduras de origem animal por estes óleos, inclusive em países tradicionais no consumo de gorduras animais. Além disso, o uso de óleos vegetais para fins não alimentícios como, por exemplo, pelas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos, também tem contribuído para o aumento no consumo destes óleos.

No Brasil, a demanda por óleos com composição especial vem aumentando devido à presença de componentes bioativos, os quais caracterizam esses óleos como alimentos funcionais. Os consumidores estão especialmente interessados nos ácidos graxos essenciais com ênfase nos benefícios à saúde destes ácidos graxos poliinsaturados.

Os ácidos graxos linoléico (C18:2 n-6) e α -linolênico (C18:3 n-3) são recomendados há muito tempo na alimentação diária já que estão relacionados com importantes eventos fisiológicos como câncer, trombose, artrite e outros processos inflamatórios e oxidativos. Nos últimos anos, o consumo de óleos vegetais monoinsaturados, ricos em ácido oléico

(C18:1 n-9), também tem sido recomendado. Tal fato tem incentivado pesquisas por novas fontes de óleos e azeites vegetais que atendam estas recomendações de composição.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo geral caracterizar óleos extraídos de sementes de frutas cultivados no Brasil, com especial ênfase na presença de componentes bioativos.

Para tanto, os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Caracterizar as sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba quanto à composição centesimal;
- Determinar, nos óleos extraídos das sementes, as características físico-químicas (índices de refração, iodo, saponificação, acidez, peróxidos e ácidos graxos livres), a composição em ácidos graxos, tocoferóis, carotenóides, e os teores de compostos fenólicos totais e matéria insaponificável;
- Avaliar a estabilidade oxidativa e a atividade antioxidante dos óleos extraídos das sementes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óleos vegetais - panorama mundial

Os óleos vegetais, além de consumidos diretamente na alimentação, constituem importante matéria-prima para a indústria química, farmacêutica e alimentícia. Até recentemente, as oscilações nas produções das principais oleaginosas, a demanda por proteína vegetal e mesmo a procura por alimentos na forma de óleo, derivada do crescimento econômico e populacional, constituíam os principais fatores para justificar as alterações no quadro da oferta e demanda e, conseqüentemente, nos níveis de preços dos óleos vegetais. Atualmente, o comportamento desse mercado também é determinado pelo biodiesel, em função do aumento na procura por óleos vegetais para esse biocombustível (BARBOSA; NOGUEIRA JÚNIOR; FREITAS, 2008).

Nos últimos anos, o mercado mundial de óleos vegetais tem se caracterizado pelo crescimento mais acentuado na demanda em relação à oferta. Observa-se, conforme a Figura 1, que entre 2003/04 e 2007/08, o consumo total de óleos cresceu 26,2%, sendo 18,2% para fins alimentícios e 76% para fins industriais, ao saltar de 13,7 para 24,1 milhões de toneladas entre os extremos do período.

O Brasil é responsável por cerca de 17,1% da produção mundial de oleaginosas (soja, girassol, canola, algodão e amendoim) com aproximadamente 64,14 milhões de toneladas produzidas em 2007/08. Dados preliminares já apontam um crescimento médio de 5% na produção de 2009 em relação a 2008. A produção de óleo de soja, o principal óleo produzido no país, foi estimada, no período 2007/08, em 5,7 milhões de toneladas, com recuo de 3,0%, e o consumo total em 3,5 milhões de toneladas, 3,4% superior. Desse modo, o estoque final da temporada totalizou 301 mil toneladas (-17,0%), o menor patamar dos últimos quatro anos (USDA, 2009).

A demanda por óleos vegetais com composição especial tem aumentado, já representando, no início da década, 15% do total do consumo brasileiro de óleos vegetais. Estes óleos são valorizados comercialmente devido à presença de componentes especiais, os quais os caracterizam como alimentos funcionais (TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002).

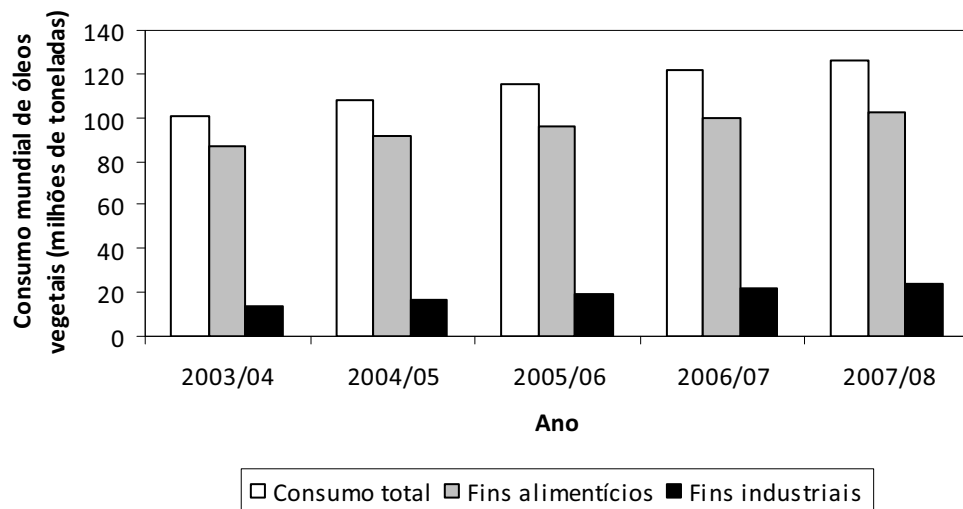


Figura 1 - Consumo mundial de óleos vegetais para fins alimentícios e industriais (BARBOSA; NOGUEIRA JÚNIOR; FREITAS, 2008).

O uso de óleos vegetais como alternativa ao petróleo modificou o mercado internacional de oleaginosas, que passou a incorporar um importante segmento da economia mundial: o energético. Nesse sentido, o crescimento da demanda por óleos vegetais para fins carburantes acirrou a competição entre potenciais exportadores, contribuiu para a redução no nível de estoques e para a menor disponibilidade de óleos vegetais, bem como para a sustentação da alta nos preços (Tabela 1).

Tabela 1 - Suprimento mundial, em milhões de toneladas, de óleos vegetais (algodão, amendoim, canola, coco, girassol, oliva, palma, palmiste e soja).

	2005/06	2006/07	2007/08
Estoque inicial	10	10,1	8,8
Produção	118,1	122,4	127,3
Oferta	128,1	132,5	136,2
Consumo	115,3	121,5	126,7
Estoque final	10,1	8,8	8,1

Fonte: Barbosa, Nogueira Júnior e Freitas (2008).

Além disso, há uma tendência mundial pela pesquisa de novas fontes de óleos monoinsaturados e de ácidos graxos poliinsaturados com cadeias superiores a 18 carbonos. Somado a isto, o rápido crescimento populacional e desenvolvimento industrial, a pesquisa por fontes alternativas de óleos e gorduras com atributos nutricionais e farmacêuticos que atendam tanto a indústria alimentícia como oleoquímica vem se tornando de vital importância.

2.2 Óleos vegetais obtidos de resíduos agroindustriais

Atualmente a produção de frutas destina-se, principalmente, à demanda por frutas frescas, no entanto, existe uma tendência mundial para o mercado de produtos industrializados, como conservas, sucos, geléias e doces. O processamento de frutas tropicais e subtropicais gera quantidades relativamente altas de resíduos, tais como bagaço, casca e sementes. Calcula-se, por exemplo, que o resíduo resultante da produção de suco e polpa de maracujá seja de 40% do total de frutas processadas e que cerca de 90% deste resíduo, constituído de cascas e sementes, se transforme em toneladas de lixo (BARTHOLO, 1994; PEREIRA, 2007).

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo depois da China e da Índia. Espécies como laranja, banana, uva, melão e melancia destacam-se na produção brasileira (Tabela 2). A fruticultura brasileira vem se expandindo nos últimos 10 anos, com saldos positivos crescentes e com impacto amplamente favorável no desenvolvimento econômico do país. O incremento da produção de frutas frescas em 2008 chegou a 4,5%, enquanto as frutas processadas avançaram 11,5% em relação ao ano anterior (ANUÁRIO..., 2009).

Os óleos vegetais são a maior fonte de óleos comestíveis, dentre os quais aproximadamente 75% são extraídos do endosperma das sementes (SALAS et al., 2000). Sementes de frutas são importantes fontes de óleos com relevâncias nutricionais, industriais e farmacêuticas. A extração de óleo de sementes de frutas pode constituir uma alternativa no aproveitamento de resíduos agroindustriais, uma vez que esses resíduos em muitos casos são considerados custo operacional para as indústrias ou fonte de contaminação ambiental.

Tabela 2 - Produção nacional de frutas no ano de 2007.

Frutas	Produção (mil toneladas)
Abacaxi	3.538
Banana	7.098
Goiaba	316
Laranja	18.685
Limão	1.019
Maçã	1.115
Mamão	1.812
Manga	1.272
Maracujá	664
Melancia	2.093
Melão	495
Tangerina	1.206
Uva	1.372
Outras	2.428
Total	43.113

Fonte: IBRAF (2007).

A estimativa de perda, por exemplo, do melão no campo varia de 6 a 10%. Levando em consideração a área cultivada e a produtividade, estima-se que somente com as perdas no pólo agroindustrial de Mossoró (RN), poderiam ser produzidos anualmente de 74.000 a 125.000 litros de óleo de sementes de melão. Estes números podem se tornar ainda mais significativos, considerando-se as perdas agrícolas no pólo agroindustrial do Ceará e em áreas de Juazeiro (BA) onde se pratica a agricultura familiar pelos agricultores de baixa renda (ATHAYDE-FILHO et al., 2006).

No Brasil, existe uma vasta quantidade de sementes que contém óleo. No entanto, somente as que apresentam de 25 a 30% ou mais de óleo representam virtual interesse para a extração comercial, com exceção da soja que é rica em proteínas, sendo sua torta particularmente importante (TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002). Mesmo considerando esse limite como base de seleção das sementes, existem no Brasil centenas delas que poderiam

ser de grande utilidade para o setor industrial. Além disso, se os teores de lipídios são considerados insuficientes para exploração econômica, a composição química do óleo pode indicar seu aproveitamento para uso medicinal e consumo específico (FADAVI; BARZEGAR; AZIZI, 2006).

Óleos de sementes amazônicas como copaíba, andiroba, castanha-do-pará e cupuaçu têm sido largamente utilizados como matéria-prima na fabricação de cosméticos. Pesquisas com sementes do cerrado brasileiro também têm sido realizadas com o objetivo de analisar os possíveis usos econômicos dos óleos extraídos dessas espécies. O óleo da semente de baru (*Dipteryx alata* Vog.), por exemplo, apresenta um elevado grau de insaturação e conteúdo de α -tocoferol. A composição em ácidos graxos é semelhante a do óleo de amendoim, destacando-se os ácidos oléico (50,4%) e linoléico (28,0%), o que favorece seu uso para fins alimentícios e como matéria-prima para as indústrias farmacêutica e oleoquímica (TAKEMOTO et al., 2001).

Borges et al. (2007) caracterizaram o óleo e as sementes de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam), fruta de importância econômica do semi-árido nordestino. As sementes apresentaram elevados teores de minerais (P, K, Mg, Fe e Cu) e significativa quantidade de lipídios (55%) com 69% de ácidos graxos insaturados. Os resultados indicaram que o óleo e as sementes de umbu podem ser utilizados como matéria-prima na formulação de produtos alimentícios.

Óleos extraídos de diferentes cultivares de melões (*Cucumis melo* L.) produzidos na região nordeste do Brasil foram analisados quanto às suas composições químicas (BORA; NARAIN; MELLO, 2000; MELLO; NARAIN; BORA, 2000; MELLO; BORA; NARAIN, 2001). Todos os cultivares apresentaram porcentagens de lipídios acima de 25%. Os óleos foram ricos em ácidos graxos insaturados (82,76-85,11%) com maiores porcentagens de ácido linoléico (51,60-68,63%). Segundo Sabudak (2007), sementes de melão (*Cucurbita* spp. *Citrullus* sp.) são ricas em óleo e proteínas e, embora ainda não tenham sido utilizados em escala industrial, os óleos provenientes destas sementes são usados na preparação de alimentos em muitos países da África e do Oriente Médio.

Reda et al. (2005) caracterizaram os óleos extraídos de sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*) visando o aproveitamento tecnológico de resíduos agroindustriais. Os dois óleos apresentaram estabilidade térmica até 250°C e alto teor de ácidos graxos insaturados (71,80 e 73,00%). As propriedades físico-químicas

foram comparáveis a óleos vegetais de boa qualidade, indicando a possível utilização destes óleos como fonte alternativa de alimentos.

Ferrari, Colussi e Ayub (2004) caracterizaram as sementes excedentes do processamento do suco de maracujá (*Passiflora edulis*) para verificar um melhor aproveitamento das mesmas. A porcentagem de óleo nas sementes foi de aproximadamente 25,7% e o óleo caracterizou-se por um elevado teor de ácidos graxos insaturados (87,54%), demonstrando um bom potencial para utilização tanto na alimentação humana e animal, como na indústria de cosméticos. O farelo desengordurado, obtido após extração do óleo, apresentou teor protéico considerável (15,62%) e elevada porcentagem de fibras (58,98%).

Kobori e Jorge (2005) realizaram a caracterização físico-química de óleos extraídos de resíduos da produção de extratos, polpas e sucos concentrados de tomate, laranja, maracujá e goiaba. Os resultados obtidos demonstraram que os óleos brutos analisados tiveram características físico-químicas semelhantes a alguns óleos comestíveis podendo ser utilizados como novas fontes de óleo para o consumo humano.

Garcia et al. (2003) investigaram algumas características físico-químicas e a composição em ácidos graxos do óleo extraído de resíduos do processamento da amora (*Rubus hybrid*). Embora tenha apresentado baixa estabilidade térmica (3,09 horas), o óleo apresentou 84,9% de ácidos graxos insaturados (ácidos oléico e linoléico). Esta alta porcentagem de ácidos graxos insaturados sugere a utilização terapêutica deste óleo na diminuição do colesterol e das lipoproteínas de baixa densidade no sangue.

A composição em ácidos graxos do óleo extraído de sementes de romãs (*Punica granatum* L.) cultivadas no Brasil foi determinada por Jardini e Mancini Filho (2007). O óleo apresentou 70,09% de ácidos graxos insaturados e elevada quantidade de ácido punícico (58,14%). Esse ácido é um isômero conjugado do ácido linolênico (C18:3) e vem sendo objeto de estudos quanto às suas possíveis propriedades funcionais para o organismo.

Masson et al. (2008) analisaram a composição de ácidos graxos do óleo extraído de três frutas nativas da América Latina: figo da Índia (*Opuntia ficus-indica*), cherimóia (*Annona cherimola*) e papaia chileno (*Carica pubences* ou *Carica candamarcensis*). Os três óleos demonstraram considerável potencial como novas fontes de óleos não convencionais. No óleo de figo da Índia foi verificada alta porcentagem de ácido linoléico (62%) enquanto que o óleo de papaia chileno apresentou perfil de ácidos graxos altamente monoinsaturado com 71% de ácido oléico. O óleo de cherimóia foi o que mostrou uma composição de ácidos

graxos mais diferenciada com 24% de ácidos saturados, 43% de monoinsaturados e 33% de poliinsaturados.

2.3 *Estrutura, composição e função dos óleos e gorduras*

Os lipídios formam, juntamente com carboidratos e proteínas, o grupo de compostos mais importante nos alimentos e mais freqüentemente encontrado na natureza, tanto nos vegetais como nos animais. Desempenham papéis muito importantes em diversas funções biológicas e ainda se fazem presentes na composição de estruturas celulares.

Nas plantas representam uma reserva química de energia livre, ocorrendo com maior frequência nas sementes, frutas e folhas e, em menor proporção, nas raízes, caules e flores. Muitas espécies acumulam óleos em suas sementes em desenvolvimento para atuar como reserva de energia durante a germinação (SOMERVILLE et al., 2000).

Estruturalmente, os lipídios são formados por uma molécula de glicerol na qual estão esterificadas uma (monoacilglicerol), duas (diacilglicerol) ou três (triacilglicerol) moléculas de ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos constituídos de cadeias de hidrocarbono com um grupo carboxila terminal. Eles se diferenciam pelo comprimento da cadeia e o número, posição e configuração das duplas ligações (NAWAR, 1996). Oito deles são comumente encontrados nos lipídios de reserva da maioria das sementes oleaginosas: láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2), linolênico (C18:3) e erúico (C22:1).

Nos alimentos, os lipídios apresentam propriedades físicas e químicas. A composição, estrutura cristalina, ponto de fusão e capacidade de associar-se à água e outras moléculas não-lipídicas são especialmente importantes para as propriedades funcionais dos alimentos. Na dieta, os lipídios têm fundamental papel na nutrição: fornecem calorias, ácidos graxos essenciais e vitaminas, e aumentam a palatabilidade dos alimentos, entretanto, durante décadas eles têm sido foco de controvérsias a respeito de toxicidade, obesidade e enfermidades (NAWAR, 1996).

Acredita-se que o consumo excessivo de óleos contendo ácidos graxos saturados com cadeias de 12 a 16 carbonos aumente a concentração de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) no sangue e eleve o risco de doenças cardiovasculares (SCHAEFER, 1997). O

ácido esteárico é considerado neutro em relação a seu efeito nos lipídios do sangue (KRIS-ETHERTON et al., 2005), enquanto que os ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados tendem a apresentar uma relação inversa com a incidência de doenças coronarianas (BINKOSKI et al., 2005).

Sabe-se, entretanto, que os lipídios são importantes componentes da dieta e que a maioria dos seus efeitos prejudiciais à saúde estão relacionados ao consumo excessivo dos mesmos (DUNFORD, 2001). A elevada ingestão de gorduras, especialmente saturadas, tem sido relacionada a desordens cardiovasculares, incluindo aterosclerose e trombose, certos tipos de câncer e diabetes. Por outro lado, existem evidências de que uma dieta contendo elevados teores de certos componentes lipídicos, como ácidos graxos essenciais, está associada à redução na incidência de inúmeras doenças (BEARDSELL et al., 2002).

Os óleos vegetais diferem no grau de insaturação e composição em ácidos graxos, assim como na quantidade e qualidade de compostos presentes em sua matéria insaponificável. Estas diferenças influenciam a estabilidade oxidativa e as características sensoriais e tecnológicas de cada tipo de óleo (KAMAL-ELDIN, 2006). Além dos triacilgliceróis, numerosos componentes estão presentes nos lipídios, tais como mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, pigmentos e ceras, além de inúmeros compostos bioativos.

Compostos bioativos são aqueles capazes de proporcionar benefícios à saúde, prevenindo ou tratando doenças ou mesmo favorecendo o funcionamento do organismo (PARRA; DUAILIBI, 2002). Nos óleos vegetais, os principais compostos bioativos são os tocoferóis, carotenóides, compostos fenólicos, fitostéreis e, especialmente, os ácidos graxos essenciais.

2.3.1 Ácidos graxos essenciais

Basicamente, os óleos e gorduras são classificados em saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, dependendo da presença e número de duplas ligações na cadeia de ácidos graxos.

Alguns dos ácidos graxos insaturados produzem efeitos especiais no organismo vivo e são denominados ácidos graxos essenciais. Estes ácidos graxos não podem ser sintetizados

pelo organismo humano e, desta forma, devem ser obtidos pela dieta uma vez que são essenciais à vida. Existem dois tipos de ácidos graxos essenciais, a série dos ácidos graxos n-6, derivada do ácido cis-linoléico (C18:2), e a série dos n-3, derivada do ácido α -linolênico (C18:3) (DAS, 2006). As estruturas químicas dos ácidos graxos n-6 e n-3 são apresentadas na Figura 2.

As famílias n-6 e n-3 abrangem ácidos graxos que apresentam insaturações separadas apenas por um carbono metilênico, com a primeira insaturação no sexto e terceiro carbono, respectivamente, enumerado a partir do grupo metila terminal (MARTIN et al., 2006).

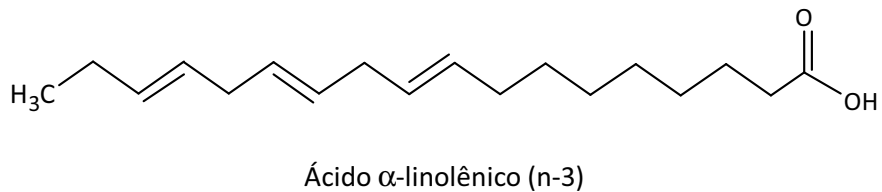
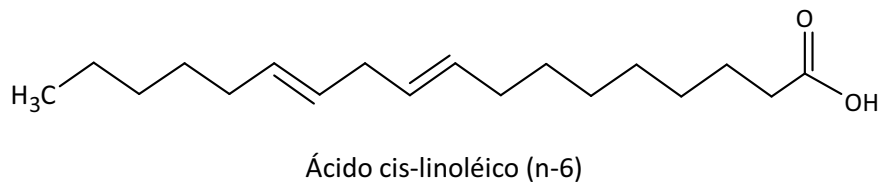


Figura 2 - Estruturas químicas dos ácidos graxos cis-linoléico (n-6) e α -linolênico (n-3).

A essencialidade de um ácido graxo depende da distância da primeira dupla ligação em relação à metila terminal. Durante a síntese de um ácido graxo, as enzimas biossintéticas humanas podem inserir duplas ligações na posição n-9 ou superior, entretanto, estas enzimas não podem inserir duplas ligações em nenhuma posição mais próxima ao grupo metila terminal. Por essa razão, ácidos graxos com duplas ligações n-6 e n-3 são considerados essenciais (JONES; KUBOW, 2003).

O ácido α -linolênico pode ser metabolizado a ácido docosahexaenóico (C22:6, DHA) e ácido eicosapentaenóico (C20:5, EPA) por meio de processos enzimáticos que envolvem

aumento no tamanho e no grau de insaturação da cadeia (Figura 3). O aumento na insaturação da cadeia é alcançado pela adição de duplas ligações entre a dupla ligação já existente e o grupo carboxílico. O ácido linoléico também é metabolizado, por processo semelhante, a ácido araquidônico (C20:4) (CARRERO et al., 2005; MARTIN et al., 2006).

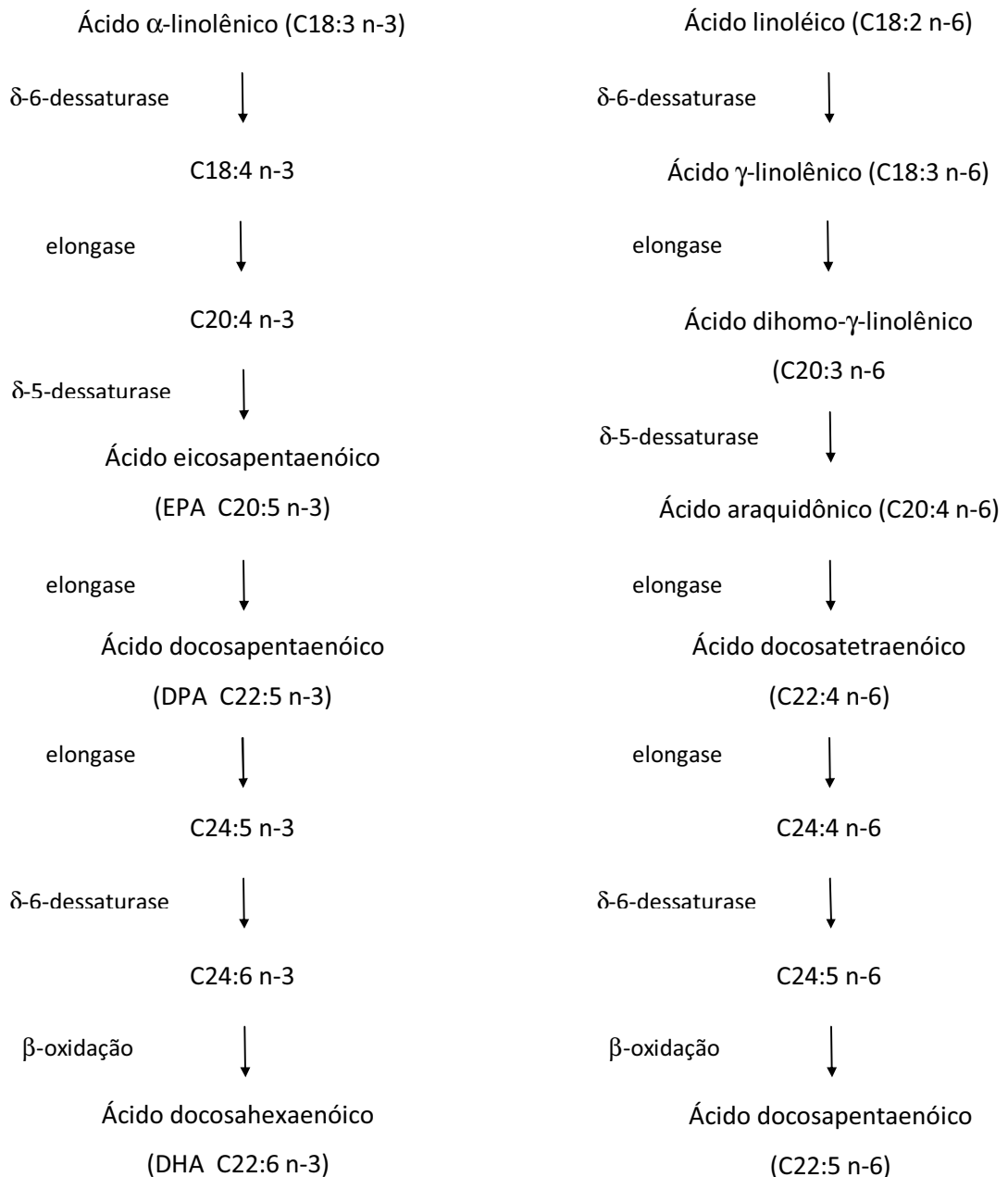


Figura 3 - Metabolismo dos ácidos graxos essenciais.
Adaptado de Leonard et al. (2004).

Os ácidos graxos n-6 e n-3 diminuem a concentração de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) no sangue, sendo que os ácidos n-3 também reduzem os níveis de triglicerídios plasmáticos. Além disso, estes ácidos graxos se incorporam às membranas celulares, combinando-se com fosfolipídios, onde são precursores de eicosanóides (prostaglandinas, prostaciclina, tromboxanos e leucotrienos), os quais interferem em inúmeros processos fisiológicos tais como a coagulação sanguínea, processos inflamatórios e imunológicos (DARSHAN; RUDOLPH, 2000; CARRERO et al., 2005).

Os ácidos graxos n-3 de cadeia longa como o EPA e o DHA são fundamentais para o organismo humano, interferindo em uma série de processos fisiológicos. O DHA, por exemplo, está particularmente relacionado com o desenvolvimento e o perfeito funcionamento dos sistemas nervoso e visual, uma vez que faz parte das estruturas lipídicas do cérebro e da retina (UAUY et al., 2001; SANHUEZA; NIETO; VALENZUELA, 2004). Em adultos, os ácidos n-3 têm sido considerados eficazes na redução do risco de várias doenças, entre elas hipertensão, doenças cardiovasculares, câncer, aterosclerose e desordens auto-imunes (CONNOR, 2000; DAS, 2006).

Os ácidos n-6 e n-3 competem pelas mesmas enzimas para metabolizar seus respectivos ácidos graxos de cadeia longa. Embora essas enzimas tenham maior afinidade pelos ácidos da família n-3, a conversão do ácido α -linolênico em DHA e EPA é fortemente influenciada pelos níveis de ácido linoléico na dieta. O excesso desse ácido graxo pode reduzir a síntese de metabólitos do ácido linolênico, como o ácido eicosapentaenóico (VAZ et al., 2006).

Evidências indicam que um aumento no consumo de ácido linoléico juntamente com a elevada razão de consumo de n-6:n-3 é o principal fator de risco no desenvolvimento de trombose, câncer, apoplexia, alergias e outras doenças inflamatórias (HORROCKS; YEO, 1999). Em diversos países, a ingestão média de ácidos graxos resulta em relações n-6:n-3 de 10:1 a 20:1, ocorrendo registros de até 50:1 (SIMOPOULOS, 2002; 2004). Tem-se recomendado razões de 2:1 e 3:1 no consumo de ácidos graxos n-6:n-3, refletindo aquelas encontradas nas dietas japonesa e mediterrânea onde a incidência de doenças cardiovasculares é historicamente baixa (SIMOPOULOS; LEAF; SALEM, 1999).

Os ácidos linoléico e α -linolênico estão presentes tanto em espécies vegetais como animais. O óleo de linhaça é considerado, entre os óleos vegetais, a fonte mais rica de ácido α -linolênico (57%). As sementes de canola e soja, o gérmen de trigo e as nozes contêm entre

7 e 13% de ácido α -linolênico (CARRERO et al., 2005). A Tabela 3 apresenta as concentrações dos ácidos linoléico e α -linolênico em alguns óleos vegetais.

Nas hortaliças, o ácido α -linolênico é encontrado em maior quantidade em espécies com folhas de coloração verde-escura como a alface e o espinafre. A beldroega, popularmente conhecida como *ora-pro-nóbis*, é considerada a maior fonte de ácidos graxos n-3 (4,05 mg.g⁻¹) entre todos os vegetais folhosos já pesquisados (SIMOPOULOS; NORMAN; GILLASPY, 1995).

Tabela 3 - Concentração dos ácidos linoléico, α -linolênico e razão n-6/n-3 em óleos vegetais.

Óleos vegetais	n-6 (mg.g ⁻¹)	n-3 (mg.g ⁻¹)	n-6/n-3
Canola	203,0	93,0	2,2
Linhaça	127,0	533,0	0,2
Milho	523,0	11,6	45,1
Oliva	97,6	7,6	12,8
Soja	510,0	68,0	7,5

Fonte: Martin et al. (2006).

As fontes mais importantes de ácidos graxos n-3 (EPA e DHA) são os peixes de origem marinha. Entre as espécies mais ricas em n-3 estão a sardinha com 3,3 g.100 g⁻¹, o arenque com 1,7 g.100 g⁻¹, a anchova e o salmão, ambos com 1,4 g.100 g⁻¹ de peixe cru (NASIFF-HADAD; MERIÑO-IBARRA, 2003).

A ingestão de peixe duas ou três vezes por semana é uma recomendação dietética para toda a população, sendo que o consumo de óleo de peixe em doses de até 3 g/dia é benéfico para diabéticos, hipertensos e hipertrigliceridêmicos como tratamento coadjuvante. A quantidade de peixe que precisa ser consumida para a obtenção desta dose efetiva é bastante elevada sendo que, na prática, só é alcançada mediante o consumo de suplementos ou alimentos enriquecidos com ácidos graxos n-3.

Estudos sobre as composições de óleos extraídos de sementes não convencionais têm encontrado altas quantidades de ácidos graxos insaturados. De acordo com Callaway (2004), o óleo da semente de cânhamo (*Cannabis sativa* L.) apresenta porcentagem de

ácidos graxos insaturados superior a 90%, sendo especialmente rico em ácidos graxos essenciais como n-6 (56%) e n-3 (22%).

O óleo extraído de sementes de figo da Índia (*Opuntia ficus indica*) apresenta 88,5% de ácidos graxos insaturados com mais de 70% de ácido linoléico (ENNOURI et al., 2005). Em óleos de sementes de framboesa (*Rubus idaeus*), mirtilo (*Vaccinium corymbosum*) e amora (*Rubus hybrid*), Parry et al. (2005) obtiveram porcentagens de ácidos graxos insaturados entre 91,3%, para o óleo de semente de amora, e 97,8%, para o óleo de semente de framboesa. Todos os óleos analisados tiveram níveis significantes de ácido linolênico (19,6 a 32,4%) e baixas relações n-6/n-3 (1,64 a 2,75).

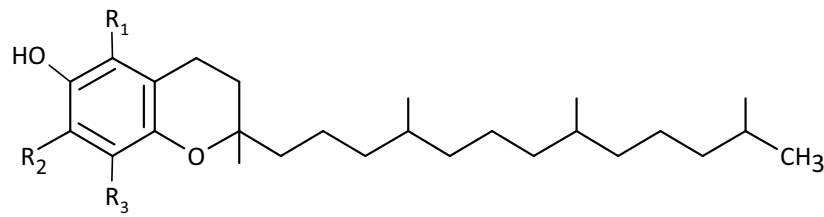
Fadavi, Barzegar e Avizi (2006) determinaram a composição de ácidos graxos de óleos extraídos de 25 variedades de romãs (*Punica granatum L.*) obtidas em duas regiões diferentes do Irã. Em todas as amostras, o ácido linolênico foi o predominante com concentrações variando entre 31,8 e 86,6%, seguido pelo ácido linoléico com 0,7 a 24,4%.

Em óleo de sementes de kiwi (*Actinidia chinensis*), Piombo et al. (2006) encontraram elevada porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados (78,4%) com 62,3% de ácido linolênico e 16,1% de ácido linoléico. O óleo de kiwi é considerado uma significativa fonte de ácido linolênico com quantidade comparável a encontrada no óleo de linhaça e consideravelmente maior que a encontrada nos óleos de canola e soja.

2.3.2 Tocoferóis

Os tocoferóis são compostos monofenólicos que ocorrem naturalmente na maioria dos óleos vegetais. Consistem de um núcleo básico constituído por dois anéis, um fenólico e outro heterocíclico, ligados a uma cadeia lateral saturada formada por 16 carbonos (Figura 4). Dependendo do número e posição de grupos metila ligados ao anel aromático, os tocoferóis apresentam-se como quatro compostos homólogos, denominados α , β , γ e δ -tocoferol (DUNFORD, 2001).

Os tocoferóis apresentam atividade antioxidante *in vivo* e *in vitro*. Nos óleos vegetais, protegem os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica, e no organismo humano apresentam atividade biológica de vitamina E (KAMAL-ELDIN; ANDERSSON, 1997; AZZI; STOCKER, 2000).



	R ₁	R ₂	R ₃
α-tocoferol	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
β-tocoferol	-CH ₃	-H	-CH ₃
γ-tocoferol	-H	-CH ₃	-CH ₃
δ-tocoferol	-H	-H	-CH ₃

Figura 4 - Estrutura química do tocoferol.

O α-tocoferol é a forma mais comum da vitamina E, apresentando a mais alta atividade (100%), seguido pelo β-tocoferol (50%), γ-tocoferol (26%) e δ-tocoferol (10%). No corpo humano, ele previne a oxidação de ácidos graxos poliinsaturados e de componentes lipídicos das células (SHAHIDI; NACZK, 1995).

Em 1922, Evans e Bishop descobriram que a vitamina E era um fator essencial para a reprodução humana. A deficiência de vitamina E causa problemas no desenvolvimento do sistema nervoso em crianças e hemólise em adultos (SOKOL, 1996). Além disso, sabe-se que a vitamina E atua na prevenção de mais de 80 enfermidades, entre elas doenças cardiovasculares e câncer (TRABER; PACKER, 1995; CHING; MOHAMED, 2001).

O principal grupo de antioxidantes naturais presente em óleos vegetais é o dos tocoferóis. Uma das formas de ação do tocoferol é pelo sequestro de radicais livres (R[•]), regenerando uma molécula RH e produzindo um radical de tocoferil semiquinona (Figura 5). Duas moléculas de tocoferil semiquinona podem formar uma molécula de tocoferil quinona e uma molécula regenerada de tocoferol (SHAHIDI; NACZK, 1995).

Os tocoferóis são capazes de doar hidrogênios fenólicos aos radicais peroxila (ROO[•]), originados pela oxidação lipídica, formando um hidroperóxido (ROOH) e um radical tocoferoxila (TO[•]). O radical tocoferoxila tem uma menor capacidade de propagar a

peroxidação lipídica se comparado com o radical peroxila. O radical tocoferoxila reage com outro peroxila ou tocoferoxila, formando produtos mais estáveis (Figura 5).

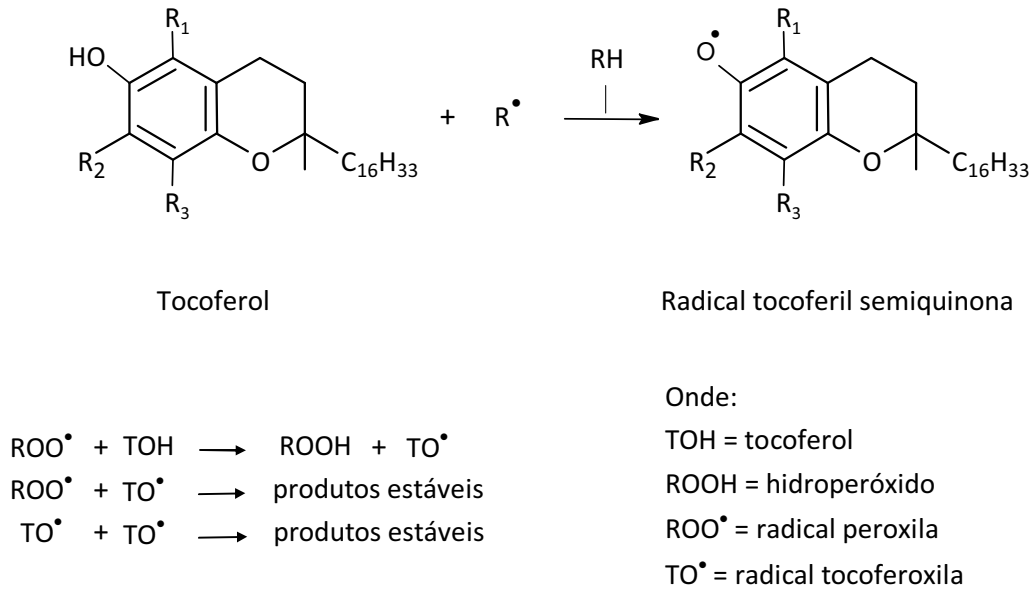


Figura 5 - Mecanismo de ação antioxidante do tocoferol.

Os tocoferóis também inibem a oxidação induzida pelo oxigênio singlete. Neste caso, o mecanismo antioxidativo envolve doação de um elétron pelo tocoferol para o oxigênio singlete, mais reativo, originando uma molécula de oxigênio triplete, menos reativa (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996).

É de concordância geral que a atividade antioxidante dos tocoferóis *in vivo* segue a ordem $\alpha > \beta > \gamma > \delta$, entretanto, existe uma certa discussão quanto ao potencial antioxidante destes compostos *in vitro*. Embora alguns estudos demonstrem que as atividades antioxidantes dos tocoferóis *in vivo* e *in vitro* seguem a mesma ordem, pesquisas comparando o potencial antioxidante relativo dos isômeros de tocoferóis em óleos e gorduras obtiveram a ordem inversa ($\delta > \gamma \approx \beta > \alpha$) (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996). Com relação ao oxigênio singlete, a razão de reatividade do α -, β -, γ - e δ -tocoferol é de 100:55:26:10, respectivamente (GRAMS; ESKINS, 1972).

Os tocoferóis estão presentes naturalmente nos óleos vegetais em concentrações próximas as de máxima atividade antioxidante, assim, a suplementação de tocoferol parece

não contribuir efetivamente para a estabilidade oxidativa dos mesmos. Altas concentrações de tocoferóis, inclusive, promovem a perda da eficiência antioxidante destes compostos, pois os mesmos passam a participar de inúmeras reações. Estas reações, além de consumir o antioxidante, podem formar radicais ativos hábeis a iniciar novas reações oxidativas (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005; KAMAL-ELDIN, 2006).

Algumas importantes fontes de tocoferóis são o gérmen de trigo, a semente de girassol, o óleo de soja e a alface (MADHAVI; SINGHAL; KULKARNI, 1996). A Tabela 4 apresenta a composição de tocoferóis em alguns óleos vegetais. A quantidade de tocoferóis nos óleos vegetais depende do genótipo da planta, condições climáticas de crescimento e colheita, quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, condições de processamento e armazenamento (RABASCALL; RIERA, 1987).

Tabela 4 - Concentração de tocoferóis em óleos vegetais.

Óleo vegetal	Tocoferol (mg.Kg ⁻¹)			
	α	β	γ	δ
Palma	377	1	4	-
Algodão	403	2	383	4
Canola	180	-	340	-
Milho	222	1	570	23
Soja	116	17	578	263
Girassol	671	23	4	-

Fonte: Kamal-Eldin (2006).

Geralmente, o α e γ -tocoferol correspondem a mais de 60% do total de vitamina E encontrada na maioria dos óleos vegetais. O α -tocoferol, por exemplo, é o principal tocoferol em óleos de sementes de girassol e algodão enquanto o γ -tocoferol é predominante em óleos de sementes de soja, milho e canola (KAMAL-ELDIN, 2006).

Oomah et al. (2000) verificaram um total de equivalentes de vitamina E de 61 mg.100 g⁻¹ em óleo de sementes de framboesa (*Rubus idaeus* L.), incluindo α -, γ - e δ -tocoferol em concentrações de 46,1; 144 e 7,1 mg.100 g⁻¹ de óleo, respectivamente.

Segundo os autores, a razão de isômeros α : γ : δ -tocoferol no óleo de framboesa foi de 20:75:5, semelhante à encontrada em óleo de milho refinado com 17:78:3.

Bebes et al. (2004) determinaram a composição de tocoferóis de óleos extraídos das sementes de dois cultivares de tâmaras (*Phoenix dactylifera* L.), encontrando o α -tocoferol como predominante nos dois óleos com 24,97 a 38,85% dos tocoferóis totais. Em óleo de côco de palma chilena (*Jubaea chilensis*), Masson, Camilo e Torija (2008) encontraram baixa concentração de tocoferóis totais (84 mg.Kg⁻¹), sendo o α - e o γ -tocoferol predominantes. Segundo os autores, a baixa quantidade de tocoferóis encontrada está relacionada à pequena necessidade de proteção dos ácidos graxos poliinsaturados por estes compostos uma vez que este tipo de óleo apresenta alto teor de ácidos graxos saturados (84,78%).

Piombo et al. (2006) analisaram a composição de tocoferóis em óleos extraídos de sementes de kiwi (*Actinidia chinensis*), maracujá (*Passiflora edulis*) e goiaba (*Psidium guajava*), encontrando concentrações totais de 312, 465 e 665 mg.100 g⁻¹, respectivamente. O γ -tocoferol foi encontrado em maiores porcentagens nos óleos de kiwi (84,3%) e goiaba (82,7%). No óleo de maracujá, o γ - e o δ -tocoferol foram encontrados em quantidades comparáveis com 46,5 e 52,4%, respectivamente.

Os teores de tocoferóis totais em óleos extraídos de espécies de frutas cítricas (*Citrus limetta*, *Citrus paradisi*, *Citrus sinensis* e *Citrus reticulata*), determinados por Anwar et al. (2008), variaram de 101,7 a 661,9 mg.Kg⁻¹. No óleo de *Citrus limetta*, o γ -tocoferol foi encontrado em maior quantidade (58,03 mg.Kg⁻¹), enquanto que nos demais óleos o tocoferol predominante foi o α -tocoferol (220-557,82 mg.Kg⁻¹).

Em óleos extraídos de sementes de figo da Índia (*Opuntia ficus-indica*), cherimóia (*Annona cherimola*) e papaia chileno (*Carica pubescens* ou *Carica candamarcensis*) o principal tocoferol quantificado foi o γ -tocoferol com 136, 300 e 317 mg.Kg⁻¹, respectivamente. O óleo de papaia chileno apresentou a maior concentração de tocoferóis totais com 384 mg.Kg⁻¹ (MASSON et al., 2008).

2.3.3 Carotenóides

Os carotenóides representam um grupo de compostos isoprenóides com várias características estruturais e atividades biológicas. Além de apresentarem função de corante, alguns destes compostos são precursores da vitamina A e desempenham papel importante na fotossíntese e fotoproteção dos tecidos vegetais. A estrutura básica de um carotenóide é um tetraterpeno de 40 carbonos formado por oito unidades isoprenóides de cinco carbonos. Este esqueleto básico pode ser modificado por ciclização nas partes terminais da molécula, mudanças no nível de hidrogenação, adição de grupos funcionais, extensão ou encurtamento da cadeia e isomerização (DESHPANDE; DESHPANDE; SALUNKHE, 1996; RODRIGUEZ-AMAYA, 2002).

Quimicamente os carotenóides são classificados em duas classes: a dos carotenóides hidrocarbonetos, coletivamente denominados de carotenos, e a dos carotenóides que possuem pelo menos uma molécula de oxigênio em sua estrutura, genericamente conhecidos como xantofilas (MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2004a). Na Figura 6 estão representadas as estruturas químicas de um caroteno (β -caroteno) e de uma xantofila (zeaxantina).

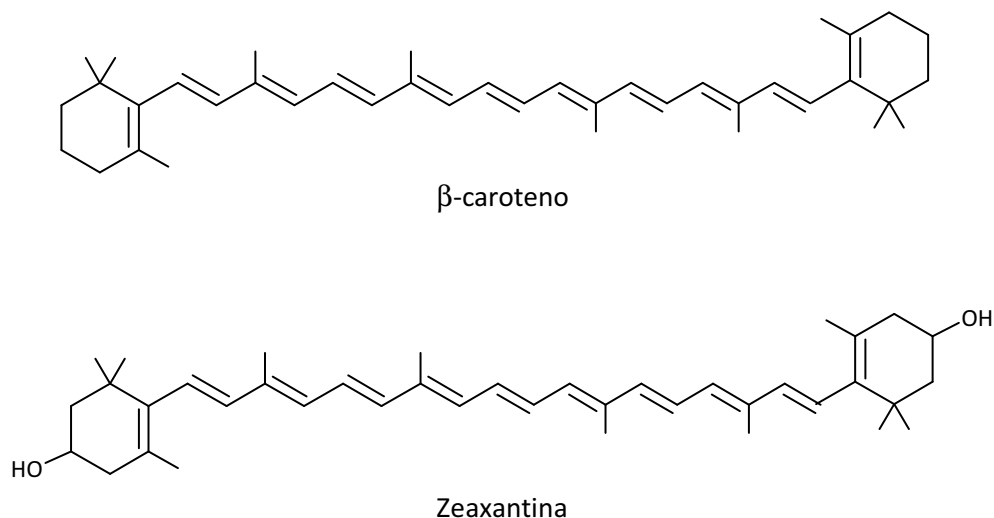


Figura 6 - Estruturas químicas de um caroteno (β -caroteno) e de uma xantofila (zeaxantina).

Os carotenóides estão universalmente presentes em tecidos fotossintéticos onde desempenham a dupla função de proteger a clorofila e o sistema fotossintético da fotodegradação e absorver luz nos comprimentos de onda em que a clorofila não absorve, proporcionando uma coleta de energia mais eficiente (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

Alguns carotenóides são capazes de serem convertidos em vitamina A e como tal desempenham um importante papel nutricional. Dos mais de 600 carotenóides conhecidos, cerca de 50 são precursores da vitamina A. O β -caroteno é a pró-vitamina A mais importante, tanto em termos de atividade biológica, como pela sua larga ocorrência (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002). A vitamina A é essencial para a visão noturna, o crescimento, desenvolvimento e manutenção do tecido epitelial, da função imunológica e da reprodução (EL BEITUNE et al., 2003; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ; VICARIO; HEREDIA, 2004b).

A transformação dos carotenóides pró-vitamínicos em vitamina A ocorre por clivagem simétrica, onde o carotenóide é dividido ao meio formando duas moléculas de retinal, no caso do β -caroteno, ou uma molécula, no caso dos demais carotenóides pró-vitamínicos A, que são posteriormente transformadas em retinol (AMBROSIO; CAMPOS; FARO, 2006).

Além da função pró-vitáminica A, os carotenóides apresentam um importante papel na proteção celular contra a peroxidação lipídica, prevenindo, assim, o risco de doenças degenerativas como câncer, cardiopatias e degeneração macular. Estes compostos também estão relacionados com a redução no desenvolvimento de catarata e fortalecimento do sistema imune (OLSON, 1999; BASU et al., 2001).

A atividade antioxidante dos carotenóides deve-se a suas habilidades de interação com radicais livres e oxigênio singlete. Essa atividade depende do número de duplas ligações conjugadas presentes na molécula, sendo a máxima ação observada em compostos com nove ou mais duplas ligações (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002).

Testes *in vitro* e *in vivo* sugerem que os carotenóides seqüestram e inativam radicais livres. Embora teoricamente todos os carotenóides com duplas ligações conjugadas possam atuar como antioxidantes, o β -caroteno tem apresentado especial ação interagindo irreversivelmente com radicais peróxidos e formando radicais β -caroteno estáveis.

A principal ação antioxidante dos carotenóides, no entanto, está relacionada à capacidade que estes compostos apresentam de absorver energia do oxigênio singlete (1O_2), impedindo que o mesmo transfira energia para outras moléculas e origine radicais livres. A

desativação do $^1\text{O}_2$ pode se dar de duas formas, pela transferência física da energia de excitação do $^1\text{O}_2$ para o carotenóide e pela reação química do carotenóide com o $^1\text{O}_2$. Em condições normais no organismo, por exemplo, 95% da desativação do $^1\text{O}_2$ é física, restando somente 5% para reagir quimicamente, o que torna os carotenóides antioxidantes mais efetivos (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006).

Outra importante função dos carotenóides nos alimentos é a de corante, sendo responsáveis pela cor amarela ou avermelhada da maioria dos óleos vegetais. A habilidade dos carotenóides de absorver luz na região visível e conseqüentemente de apresentar cor deve-se ao sistema de duplas ligações conjugadas que serve como cromóforo. Pelo menos sete duplas ligações conjugadas são necessárias para que um carotenóide apresente coloração (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

Os principais carotenos encontrados nos óleos vegetais são o β -caroteno, habitualmente majoritário, α -caroteno, γ -caroteno, licopeno e fitoeno. A zeaxantina e a luteína são as xantofilas comumente presentes nos lipídios vegetais (FERRARI, 2001).

Ramadan e Mörsel (2003a) quantificaram a concentração de β -caroteno no óleo da polpa e da semente de figo da Índia (*Opuntia ficus-indica* L.). Maiores teores foram encontrados no óleo da polpa ($0,42 \text{ g.Kg}^{-1}$) que apresentou uma coloração laranja escura, enquanto o óleo da semente, com $0,047 \text{ g.Kg}^{-1}$ de β -caroteno, apresentou uma cor amarela clara. Segundo os autores, o nível de pigmentos depende do estágio de maturação da fruta, do processo de extração e das condições de estocagem do óleo. Enquanto que os óleos extraídos de frutas jovens apresentam a clorofila como pigmento predominante, aqueles extraídos de frutas com nível maior de maturação contêm maior quantidade de carotenóides.

Parry et al. (2005) determinaram a composição de carotenóides em óleos de framboesa (*Rubus idaeus*), mirtilo (*Vaccinium corymbosum*) e amora (*Rubus hybrid*) extraídos a frio. A zeaxantina foi o carotenóide predominante em todos os óleos analisados com valores entre $5,1\text{-}13,6 \text{ mg.Kg}^{-1}$, correspondendo a uma porcentagem média de 75% do total de carotenóides. Criptoxantina, luteína e β -caroteno foram encontrados em menores quantidades nas amostras analisadas.

Em óleos extraídos a frio de sementes de diversos condimentos (cebola, salsa, cardamomo, cardo e verbasco) e de abóbora tostada, Parry et al. (2006) quantificaram β -caroteno, luteína, zeaxantina e criptoxantina. As maiores concentrações de carotenóides

totais foram encontradas nos óleos de abóbora, salsa e verbasco. A zeaxantina foi o único carotenóide quantificado em todas as amostras de óleos analisadas, sendo predominante nos óleos de salsa (20,40-20,55 mg.Kg⁻¹), cebola (1,22-1,74 mg.Kg⁻¹) e cardamomo (0,03 mg.Kg⁻¹). O β-caroteno foi encontrado em maiores quantidades nos óleos de abóbora (5.957,6 μg.Kg⁻¹) e verbasco (1.121 μg.Kg⁻¹). Os autores concluíram que os óleos de abóbora, salsa e verbasco servem como importante fonte dietética de carotenóides, especialmente de zeaxantina.

Tuberoso et al. (2007) quantificaram β-caroteno em óleos de linhaça, uva, milho, amendoim, abóbora, canola, soja, girassol e oliva. Quantidades acima de 1,0 mg.Kg⁻¹ foram encontradas apenas nos óleos de oliva (6,9 mg.Kg⁻¹), abóbora (5,7 mg.Kg⁻¹) e canola (1,7 mg.Kg⁻¹). O β-caroteno também foi quantificado em óleos obtidos de diferentes porções de *Physalis peruviana* L., sendo obtidas concentrações de 3,29; 2,22 e 1,30 g.Kg⁻¹ nos óleos extraídos da casca+polpa, baga e sementes, respectivamente (RAMADAN; MÖRSEL, 2003b).

A composição de carotenóides foi analisada em seis óleos extraídos do gérmen, da fibra e do grão triturado de milho. A quantidade de luteína + zeaxantina variou de 2,3 μg.g⁻¹, para o óleo extraído do gérmen do milho, a 220,9 μg.g⁻¹, para o óleo extraído do grão triturado. Os resultados indicaram que uma dieta incluindo 30 gramas por dia de óleo de milho não refinado, obtido por extração etanólica do grão triturado, forneceria aproximadamente 6 mg de luteína + zeaxantina. Esta quantidade diária é considerada ideal para retardar a degeneração macular relacionada com a idade (MOREAU; JOHNSTON; HICKS, 2007).

2.3.4 Compostos fenólicos

Quimicamente, os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo grupos funcionais tais como ésteres, ésteres metílicos e glicosídeos (SHAHIDI; NACZK, 1995).

Embora apresentem estruturas bastante variadas, os fenólicos são classificados em dois grandes grupos: os flavonóides e os não-flavonóides. O grupo dos flavonóides é formado pelas antocianinas e antoxantinas, enquanto que o grupo dos não-flavonóides

engloba os ácidos fenólicos e os estilbenos (BURNS et al., 2000). Os principais compostos fenólicos que ocorrem em alguns alimentos estão relacionados na Tabela 5.

Tabela 5 - Compostos fenólicos presentes em alguns alimentos e bebidas.

Fenólicos		Alimento
Flavonóides		
Flavonóis	Quercetina, caempferol, miricetina	Azeitona, cebola, brócolis, maçã, nabo, chicória, chá
Flavonas	Apigenina, luteonina	Aipo, azeitona
Flavanóis	Catequina, epicatequina	Pera, vinho, chá verde, maçã
Isoflavonas	Genisteína, daidzeína	Soja e derivados
Ácidos fenólicos		
Ácidos cinâmicos	Cafeico, ferúlico, clorogênico	Cereja, pera, maçã, laranja, batata, café, pomelo
Ácidos benzóicos	Elágico, gálico	Framboesa, morango, uva
Taninos condensados	Polímeros de catequina e epicatequina	Lentilhas, uva, vinho, maçã
Estilbenos	Resveratrol	Uva, amendoim, amora, vinho, suco de uva

Fonte: King e Young (1999).

Em sementes oleaginosas, poucos compostos fenólicos ocorrem em concentrações relativamente altas. Os ácidos fenólicos são os compostos encontrados com maior frequência nestas sementes, incluindo os ácidos cafeico, gálico, vanílico, ferúlico, p-cumárico, protocateico, p-hidroxibenzóico, sinápico, gentísico e p-hidroxifenilacético (SHAHIDI; NACZK, 1995; ZAMBLAZI; ZAMBLAZI, 2000). Na Figura 7 estão representadas as estruturas químicas de alguns ácidos fenólicos.



Ácido p-hidroxibenzoico: $R_1 = R_2 = H$

Ácido vanílico: $R_1 = CH_3O$, $R_2 = H$

Ácido siríngico: $R_1 = R_2 = CH_3O$

Ácido gálico: $R_1 = R_2 = OH$

Ácido p-cumárico: $R_1 = R_2 = H$

Ácido caféico: $R_1 = H$, $R_2 = OH$

Ácido ferúlico: $R_1 = CH_3O$, $R_2 = H$

Ácido sinápico: $R_1 = R_2 = CH_3O$

Figura 7 - Estruturas químicas dos principais ácidos fenólicos derivados do ácido benzoico (A) e ácido cinâmico (B).

Apenas pequenas quantidades de compostos fenólicos estão presentes em óleos vegetais comerciais, uma vez que grande parte destes compostos é removida durante as etapas de refino. Exceção é o azeite de oliva virgem que contém quantidades significantes de fenólicos, sendo fonte de, pelo menos, trinta compostos diferentes (TUCK; HAYBALL, 2002).

Os compostos fenólicos têm recebido atenção nos últimos anos por sua ação antioxidante, inibindo a peroxidação lipídica *in vitro*. Estes compostos desempenham um papel importante, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (SOUSA et al., 2007).

Antioxidantes fenólicos funcionam como seqüestradores de radicais livres, doando um átomo de hidrogênio a um radical lipídico, e algumas vezes como quelantes de metais. Os produtos intermediários, formados pela ação destes antioxidantes, são relativamente estáveis devido à ressonância do anel aromático apresentado por estas substâncias (SHAHIDI; JANITHA; WANASUNDARA, 1992; SOARES, 2002). Além disso, os compostos fenólicos podem atuar como protetores e regeneradores de antioxidantes primários como ácido ascórbico, tocoferol e β -caroteno (KINSELLA et al., 1993).

A eficiência do antioxidante fenólico é determinada pelos grupos funcionais presentes e pela posição que ocupam no anel aromático. O antioxidante com grupo etila ou

butila na posição *para*, por exemplo, tem maior atividade do que o antioxidante com o grupo metila. A presença de grupos de cadeias longas ou ramificadas reduz a atividade antioxidante devido ao impedimento estrutural (JADHAV et al., 1996).

A ação antioxidante dos compostos fenólicos apresenta um papel importante na redução da oxidação lipídica, pois quando incorporado na alimentação humana não conserva apenas a qualidade dos alimentos mas também reduz o risco de desenvolvimento de patologias como doenças cardiovasculares, câncer, úlceras, processos inflamatórios, fragilidade vascular e infecções (RAMARATHNAM et al., 1995; MARTÍNEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000).

Yu, Zhou e Parry (2005) determinaram as concentrações de fenólicos totais em óleos extraídos a frio de sementes de alcaravia, cenoura, oxicoço e cânhamo e obtiveram valores entre 0,44 e 3,53 mg.g⁻¹ em equivalentes de ácido gálico. O óleo de sementes de alcaravia apresentou a maior quantidade de compostos fenólicos totais, podendo servir como fonte dietética destes compostos.

Haiyan et al. (2007) quantificaram compostos fenólicos totais em óleos de sementes de camélia, abóbora e abacate. Com exceção do óleo de abacate, os óleos brutos e extraídos a frio tiveram conteúdos totais de fenólicos superiores aos óleos refinados. Os autores também verificaram nas sementes de abacate e abóbora quantidades de fenólicos totais superiores aos seus respectivos óleos, o que leva a crer que apenas pequena parte dos fenólicos é transferida para o óleo durante a extração.

A composição de compostos fenólicos foi determinada em óleos de sementes de soja, girassol, canola, milho, uva, cânhamo, linhaça, arroz e abóbora obtidos por extração a frio. Os óleos de abóbora e cânhamo apresentaram as maiores concentrações com cerca de 2,5 mg de equivalentes de ácido cafeico por 100 gramas de óleo e o óleo de sementes de uva apresentou a menor quantidade com 0,51 mg.100 g⁻¹. Nos óleos analisados foram quantificados os ácidos protocatecuico, *p*-hidroxibenzóico, vanílico, cafeico, *p*-cumárico, ferúlico e sinápico. O óleo de canola caracterizou-se pelo maior conteúdo de ácidos fenólicos (256,6 µg.100 g⁻¹), especialmente ácido sinápico. Os demais óleos apresentaram concentrações de ácidos fenólicos substancialmente inferiores variando de 0,40, no óleo de arroz, a 22,1 µg.100 g⁻¹, no óleo de sementes de abóbora (SIGER; NOGALA-KALUCKA; LAMPART-SZCZAPA, 2008).

2.4 Estabilidade oxidativa e atividade antioxidante em óleos vegetais

A estabilidade oxidativa é um importante aspecto relacionado à qualidade nutricional e sensorial dos óleos vegetais. A susceptibilidade de determinados óleos à oxidação limita a utilização dos mesmos em alimentos e cosméticos gerando, ainda, prejuízos econômicos.

A deterioração oxidativa é responsável pela formação de sabores estranhos que reduzem a qualidade e a vida de prateleira dos lipídios, além de produzir outros compostos com implicações nutricionais indesejáveis. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação lipídica, os mais importantes são a presença de ácidos graxos insaturados, luz, alta temperatura e compostos pró-oxidantes como metais e clorofila. Além disso, a estabilidade oxidativa depende da estocagem da semente e do óleo e das condições de processamento.

Os métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram numa tentativa de prever a vida de prateleira dos óleos e gorduras. Para tanto, a maioria desses métodos utiliza como parâmetro o período de indução que é definido como o tempo para se atingir nível de rancidez detectável ou aumento acelerado da taxa de oxidação (ANTONIASSI, 2001).

O método de determinação da estabilidade oxidativa baseado no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvido por Hadorn e Zurcher (1974) e utiliza um equipamento denominado Rancimat. Neste aparelho, um fluxo de ar passa pela amostra de óleo, mantida sob aquecimento em temperatura entre 100 e 140°C, borbulha em água destilada e arrasta os ácidos carboxílicos voláteis formados pelo processo de oxidação. Estes ácidos, principalmente o ácido fórmico, aumentam a condutividade elétrica da água e uma curva de condutividade elétrica versus tempo é gerada. O período de indução ou índice de estabilidade oxidativa é calculado automaticamente após o término do experimento e corresponde ao ponto de maior inflexão. 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 (ANTONIASSI, 2001).

Encontra-se na literatura grande quantidade de dados sobre período de indução ou índice de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Entretanto, os valores disponíveis diferem muito em relação ao método utilizado, assim como às condições de temperatura, fluxo de ar e quantidade de amostra utilizada.

Parry et al. (2005) determinaram a estabilidade oxidativa dos óleos de soja e milho à temperatura de 80°C e fluxo de ar de 7 L.h⁻¹, obtendo valores de 46,82 e 65,99 horas, respectivamente. Parker et al. (2003), utilizando a mesma temperatura e fluxo de ar, obtiveram valores de cerca de 48 horas para o óleo de soja e superior a 70 horas para o óleo de milho. Valores inferiores foram verificados por Del Ré (2003) quando os óleos de soja (12,47 horas) e milho (19,07 horas) foram analisados a 100°C e fluxo de ar de 20 L.h⁻¹.

Souza et al. (2007) avaliaram a estabilidade oxidativa do óleo extraído da amêndoa de macadâmia (*Macadamia integrifolia*) a 98, 110 e 120°C e fluxo de ar de 10 L.h⁻¹. Os autores verificaram um decréscimo da estabilidade oxidativa com o aumento da temperatura, obtendo valores de 88,6, 22,9 e 14,6 horas a 98, 110 e 120°C, respectivamente. Já Kaijser, Dutta e Savage (2000) obtiveram valores para estabilidade oxidativa a 120°C de óleos extraídos de quatro cultivares de macadâmia (*Macadamia tetraphylla*) entre 3,59 e 19,75 horas.

O potencial antioxidante de um composto é determinado pela reatividade do mesmo como doador de elétrons ou hidrogênio, sua capacidade de deslocar ou estabilizar elétrons desemparelhados e suas reatividades com outro antioxidante ou com o oxigênio molecular (MORAES; COLLA, 2006).

Além de prevenir a deterioração oxidativa dos lipídios, os antioxidantes atuam benéficamente na saúde prevenindo o surgimento de doenças relacionadas ao envelhecimento como câncer e doenças cardíacas. A formação de radicais livres está associada com o metabolismo normal das células aeróbicas. O consumo de oxigênio inerente à multiplicação celular leva a geração de uma série desses radicais. A interação destas espécies com moléculas de natureza lipídica em excesso produz novos radicais hidroperóxidos e diferentes peróxidos. A produção de radicais livres é controlada nos seres vivos por diversos compostos antioxidantes, os quais podem ter origem endógena ou serem obtidos pela dieta. Quando há limitação na disponibilidade de antioxidantes podem ocorrer lesões oxidativas de caráter cumulativo e os grupos de radicais podem interagir com os sistemas biológicos de formas citotóxicas (MORAES; COLLA, 2006; SOUSA et al., 2007).

Durante o processamento, antioxidantes naturais presentes nas sementes oleaginosas são separados em frações lipofílicas e hidrofílicas. A maioria dos antioxidantes lipofílicos é extraída com o óleo durante a prensagem e extração com solvente. Antioxidantes mais polares, no entanto, são parcialmente removidos durante a etapa de

refino (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). Óleos prensados a frio retêm altos níveis de antioxidantes naturais e, desta forma, apresentam elevada vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos, promovendo, ainda, benefícios à saúde (PARKER et al., 2003).

Existem diferentes métodos para avaliar a capacidade antioxidante *in vitro* de compostos isolados, misturas, fluidos biológicos e tecidos. Os métodos mais comumente utilizados devido à facilidade, rapidez e sensibilidade são os que envolvem a medida do desaparecimento de radicais livres coloridos tal como o do DPPH[•] (1,1-difenil-2-picril-hidrazila), por meio de espectrofotometria (ARNAO, 2000).

No método de seqüestro do radical DPPH[•], o poder antioxidante de um determinado composto é determinado pela medida do decréscimo na absorbância do radical estável a 515 nm (MATTHÄUS, 2002). Quando o radical DPPH[•] reage com um composto antioxidante (AH) que pode doar um átomo de hidrogênio, ele é reduzido à molécula estável DPPH-H. Esta redução é acompanhada pela mudança de coloração do radical do roxo para o amarelo claro, levando a um decréscimo na absorbância. Quanto maior a rapidez com que a absorbância diminui, maior a capacidade do antioxidante para doar hidrogênio (MILIAUSKAS; VENSKUTONIS; VAN BEEK, 2004).

A atividade antirradical de um composto determinada pelo método do DPPH[•] pode ser expressa como porcentagem de atividade antioxidante ou em termos da concentração eficiente (CE₅₀) ou eficiência antirradical (1/CE₅₀). A concentração eficiente consiste na quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50%. Assim, quanto menor o valor de CE₅₀, maior o poder antioxidante do composto.

A interação de um antioxidante com o radical DPPH[•] depende de sua conformação estrutural. Certos compostos reagem rapidamente com o DPPH[•], reduzindo um número de moléculas de DPPH[•] correspondente ao número de grupos hidroxilas disponíveis. Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) determinaram a atividade antirradical de vários antioxidantes fenólicos. Os resultados obtidos são resumidos na Tabela 6. Vale ressaltar que quanto maior a eficiência antirradical do composto, maior sua atividade como antioxidante.

A atividade antioxidante do óleo de oliva extra virgem, óleo de oliva comercial e outros óleos vegetais (soja, girassol e milho) foi determinada pelo método do DPPH[•]. O óleo de soja e o óleo de oliva extra virgem apresentaram as maiores atividades antioxidantes. No caso do óleo de soja, a capacidade antioxidante foi relacionada às altas concentrações de γ -

e δ -tocoferol presentes neste óleo, enquanto que no óleo de oliva extra virgem o potencial antioxidante parece ser resultado da combinação de diversos compostos polifenólicos (VALAVANIDIS et al., 2004).

Tabela 6 - Comportamento cinético e eficiência antirradical de alguns antioxidantes fenólicos.

Comportamento cinético	Composto fenólico	Eficiência antirradical
Rápido	Isoeugenol	1,94
Intermediário	δ -tocoferol	4,00
	Ácido rosmarínico	6,90
Lento	Ácido cumárico	0,02
	Ácido vanílico	0,17
	Ácido ferúlico	2,33
	Guaiacol	4,00
	BHA	4,17
	BHT	4,20
	Ácido caféico	9,10
	Ácido gálico	12,5

Fonte: Adaptado de Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995).

Arranz et al. (2008) avaliaram o potencial antioxidante, pelo método do DPPH^o, de óleos extraídos de pistache, amêndoa, avelã, noz e amendoim e relacionaram os resultados obtidos com a estabilidade oxidativa destes óleos. A atividade antioxidante seguiu a ordem: pistache > amêndoa > noz > avelã > amendoim, e correlacionou-se significativamente com a estabilidade oxidativa dos óleos analisados. Segundo os autores, os tocoferóis foram os principais responsáveis pela capacidade antioxidante destes óleos, sendo que a contribuição dos polifenóis foi praticamente insignificante. Siger, Nogala-Kalucka e Lampart-Szczapa (2008), no entanto, obtiveram uma correlação significativa entre a atividade antioxidante e a

quantidade de compostos fenólicos totais em óleos extraídos de fontes diversas entre elas cânhamo, abóbora e canola.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 *Material*

3.1.1 *Sementes*

Para obtenção dos óleos foram utilizadas sementes de laranja pera, limão rosa, tangerina poncã, melão amarelo, melancia, mamão formosa, maracujá amarelo e goiaba vermelha, extraídas de frutas maduras adquiridas no comércio varejista de São José do Rio Preto-SP. Cinco lotes de cada fruta foram obtidos em diferentes períodos da safra. O nome científico, a família a que pertencem e uma breve descrição das frutas utilizadas neste trabalho encontram-se na Tabela 7.

As sementes foram retiradas manualmente das frutas, lavadas ligeiramente com água destilada para remoção de resíduos de polpas e açúcares solúveis, e secas, em bandejas, à temperatura ambiente. Os lotes de sementes, pesando entre 150-250 g cada, foram homogeneizados, acondicionados em recipientes plásticos vedados com tampas de rosca e armazenados à temperatura ambiente.

3.1.2 *Obtenção dos óleos*

Os óleos foram extraídos das sementes, previamente trituradas, com éter de petróleo a 40-60°C utilizando extrator Soxhlet por 6 horas. Após a extração, a mistura de solvente e óleo foi filtrada em funil de vidro contendo sulfato de sódio anidro. Em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida a 60°C. Os óleos obtidos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar, inertes com nitrogênio gasoso, selados e armazenados em freezer (-18°C) até o momento das análises.

3.1.3 *Reagentes*

Todos os reagentes e solventes utilizados foram grau analítico ou cromatográfico.

Tabela 7 - Nome popular, científico, família e descrição das frutas utilizadas neste trabalho.

Nome popular	Nome científico	Família	Descrição
Laranja pera	<i>Citrus sinensis</i> L. Osbeck	<i>Rutaceae</i>	Originária da China, a laranja é uma baga do tipo hesperídio com casca aromática, espessa e porosa. A polpa é constituída de 10-14 gomos, tem sabor doce e cor alaranjada.
Limão rosa	<i>Citrus limonia</i> Osbeck	<i>Rutaceae</i>	Originário da Índia, o limão é uma baga do tipo hesperídio com forma arredondada, casca rugosa e fina. A polpa, constituída de 8-10 gomos, apresenta cor alaranjada, é muito ácida e com muitas sementes.
Tangerina poncã	<i>Citrus reticulata</i> Blanco	<i>Rutaceae</i>	Originária do sudeste da Ásia e China. A tangerina é uma baga do tipo hesperídio, arredondada com achatamento nos pólos, de casca alaranjada que se desprende facilmente da fruta. A polpa, de sabor doce acidulado, é constituída de 8-15 gomos.
Melão amarelo	<i>Cucumis melo</i> var. <i>inodorus</i>	<i>Cucurbitaceae</i>	Originário das regiões tropicais do Sudeste da Ásia e da África. A fruta é uma baga do tipo pepônio, de formato elipsóide e com muitas sementes no interior. Tem casca amarela, lisa ou levemente enrugada e polpa espessa e doce.

Tabela 7 - Continuação.

Nome popular	Nome científico	Família	Descrição
Melancia	<i>Citrullus lanatus</i> var. <i>lanatus</i>	<i>Cucurbitaceae</i>	Originária da África, a melancia é uma baga do tipo pepônio, de formato arredondado com muitas sementes achatadas e pretas no interior. A casca é verde-clara com estrias de um verde mais escuro. A polpa é vermelha e extremamente aquosa. Pode pesar até 14 quilos.
Mamão formosa	<i>Carica papaya</i> L.	<i>Caricaceae</i>	Originário da América tropical, o mamão é uma baga com casca fina e alaranjada. A forma é alongada e a polpa é macia e muito aromática. A cavidade central é repleta de pequenas sementes pretas envolvidas por um arilo gelatinoso. Pode pesar até 5 quilos.
Maracujá amarelo	<i>Passiflora edulis</i> Sims var. <i>flavicarpa</i>	<i>Passifloraceae</i>	Originário do Brasil, o maracujá é uma baga de casca amarela com muitas sementes pretas no interior. As sementes são envolvidas por um arilo gelatinoso, amarelado, de sabor ácido e aroma forte que constitui a parte comestível da fruta.
Goiaba vermelha	<i>Psidium guajava</i> var. <i>pomifera</i>	<i>Myrtaceae</i>	Originária da América, a goiaba é uma baga de forma redonda a ovalada. A polpa é succulenta, vermelha, de sabor doce acidulado e com muitas sementes comestíveis.

Fonte: Salunkhe e Kadam (1995); Lorenzi et al. (2006).

3.2 Métodos

3.2.1 Composição centesimal das sementes

- *Umidade*, conforme método Ai 2-75 da AOCS (1993). Amostras (3-5 g) das sementes trituradas foram pesadas em placas de Petri e colocadas em estufa a 105°C. A perda de umidade foi monitorada a cada 2 horas até o material apresentar peso constante;
- *Lipídios*, pelo método Ai 3-75 da AOCS (1993). Dez gramas de sementes, previamente secas em estufa a 130°C por 2 horas e trituradas, foram pesadas e envolvidas em papel de filtro. O cartucho contendo a amostra foi colocado no extrator de Soxhlet e a extração realizada com éter de petróleo a 40-60°C por 4 horas. O solvente foi eliminado sob vácuo em evaporador rotativo a 60°C. Nitrogênio gasoso foi borbulhado no óleo extraído para eliminação do solvente residual até a obtenção de peso constante;
- *Proteínas*, pelo método 984.13 da AOAC (1995). Pesou-se, em tubo de micro-Kjeldahl, 200 mg de sementes trituradas e adicionou-se 1,5 g de catalisador sulfato de potássio:sulfato de cobre (96:4) e 3 mL de ácido sulfúrico. A amostra foi digerida, em bloco digestor a 350°C, até o material apresentar coloração esverdeada. Após a digestão acrescentou-se 8 mL de água destilada e procedeu-se a destilação. O destilado foi coletado em erlenmeyer contendo ácido bórico (2%) e a titulação foi realizada utilizando ácido clorídrico 0,1N na presença de verde de bromocresol e vermelho de metila como indicadores. O teor de proteínas totais (PT), em %, foi estimado utilizando fator de 6,25 pela fórmula:

$$PT = \frac{(A - B) \times N \times 0,014 \times 6,25}{P_{amostra}} \times 100$$

onde A é o volume de ácido clorídrico (mL) gasto na titulação da amostra destilada; B é o volume de ácido clorídrico (mL) gasto na titulação do branco; N é a normalidade do ácido clorídrico e $P_{amostra}$ é o peso da amostra (g);

- *Cinzas*, conforme método Ba 5a-49 da AOCS (1993). Três gramas de sementes previamente trituradas foram pesadas em cadinho de porcelana e carbonizadas em bico

de Bunsen. O material carbonizado foi, em seguida, incinerado em mufla a 550°C por aproximadamente 8 horas, resfriado e pesado;

- *Carboidratos e fibras*, calculados por diferença, subtraindo-se a soma das porcentagens de umidade, lipídios, proteínas e cinzas de 100%.

3.2.2 Análises dos óleos extraídos das sementes

3.2.2.1 Características físico-químicas

Os índices de refração, iodo, saponificação, acidez, peróxidos e ácidos graxos livres dos óleos extraídos das sementes foram determinados conforme os métodos oficiais da AOCS (2003):

- *Índice de refração*, método Cc 7-25, determinado a 40°C utilizando Refratômetro de Abbé;
- *Índice de iodo*, método Cd 1-25, expresso em gramas de iodo absorvido por 100 gramas de óleo. Dissolveu-se 0,25 g de óleo em 15 mL de clorofórmio e adicionou-se 25 mL de reagente de Wijs. Após agitação, a mistura foi deixada em repouso no escuro por 30 minutos. Adicionou-se, em seguida, 20 mL de solução de iodeto de potássio (15%) e 150 mL de água destilada e titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1N na presença de amido como indicador. O cálculo do índice de iodo (II), em $\text{g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, foi realizado pela fórmula:

$$II = \frac{(B - A) \times N \times 12,69}{P_{\text{amostra}}}$$

onde A é o volume de tiosulfato de sódio (mL) gasto na titulação da amostra; B é o volume de tiosulfato de sódio (mL) gasto na titulação do branco; N é a normalidade do tiosulfato de sódio e P_{amostra} é o peso da amostra (g);

- *Índice de saponificação*, método Cd 3-25, expresso como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de óleo. Amostras de óleo

(2 g) foram dissolvidas em 20 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio (4%). Conectou-se um condensador aéreo e deixou-se ferver suavemente até completa saponificação da amostra (aproximadamente 30 minutos). Após resfriamento, lavou-se a parte interna do condensador com água destilada, adicionou-se fenolftaleína e titulou-se com ácido clorídrico 0,5N até desaparecimento da coloração rósea. O cálculo do índice de saponificação (IS), em mg KOH.g⁻¹, foi realizado pela fórmula:

$$IS = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{P_{amostra}}$$

onde A é o volume de ácido clorídrico (mL) gasto na titulação da amostra; B é o volume de ácido clorídrico (mL) gasto na titulação do branco; N é a normalidade do ácido clorídrico e P_{amostra} é o peso da amostra (g);

- *Ácidos graxos livres e índice de acidez*, método Ca 5a-40, expressos em porcentagem de ácido oléico. Amostras de óleo (2 g) foram dissolvidas em 25 mL de solução de álcool etílico:éter etílico (1:1 v/v) neutra. Adicionou-se fenolftaleína e titulou-se com hidróxido de sódio 0,1N. O índice de acidez foi calculado multiplicando-se a porcentagem de ácidos graxos livres por 1,99. O cálculo de ácidos graxos livres (AGL), em % de ácido oléico, foi realizado pela fórmula:

$$AGL = \frac{V \times N \times 28,2}{P_{amostra}}$$

onde V é o volume de hidróxido de sódio (mL) gasto na titulação da amostra; N é a normalidade do hidróxido de sódio e P_{amostra} é o peso da amostra (g);

- *Índice de peróxidos*, método Cd 8-53, expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo. Pesou-se 5 g de óleo e adicionou-se 25 mL de solução de ácido acético:clorofórmio (3:2 v/v). Após dissolução da amostra, 1 mL de solução saturada de iodeto de potássio foi adicionado e a mistura deixada em repouso no escuro por 5 minutos. Adicionou-se, então, 75 mL de água destilada e titulou-se com tiosulfato de

sódio 0,01N utilizando amido como indicador. O cálculo do índice de peróxidos (IP), em meq O₂.Kg⁻¹, foi realizado pela fórmula:

$$IP = \frac{(A - B) \times N \times 1000}{P_{amostra}}$$

onde A é o volume de tiosulfato de sódio (mL) gasto na titulação da amostra; B é o volume de tiosulfato de sódio (mL) gasto na titulação do branco; N é a normalidade do tiosulfato de sódio e P_{amostra} é o peso da amostra (g);

- *Matéria insaponificável*, quantificada pelo método proposto por Hartman e Esteves (1982). Este método baseia-se na saponificação da amostra seguida pela extração da matéria insaponificável utilizando éter etílico. Uma alíquota de amostra (2 g) foi transferida para uma balão volumétrico (250 mL) e adicionou-se 25 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio 0,5N. O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e levado a ebulição, em banho-maria, por uma hora. Após resfriamento da amostra, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação de 500 mL, lavando-se o mesmo com 50 mL de água destilada e 50 mL de éter etílico. Agitou-se vigorosamente o funil e deixou-se em repouso até a completa separação das fases etérea e aquosa. A fase etérea foi transferida para um segundo funil de separação (500 mL), contendo 20 mL de água destilada, e a fase aquosa foi extraída duas vezes consecutivas com 50 mL de éter etílico, procedendo-se de maneira idêntica a descrita anteriormente. Os três extratos etéreos foram reunidos no segundo funil de separação e lavados duas vezes com água destilada (20 mL) e, em seguida, sucessivamente, com 20 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5N e 20 mL de água destilada. Estes últimos tratamentos foram repetidos três vezes. Continuou-se a lavagem com água destilada até que esta não apresentasse alcalinidade no teste com fenolftaleína. A solução etérea foi transferida para um balão volumétrico tarado e o solvente evaporado, sob pressão reduzida a 60°C, até pequeno volume. Adicionou-se 2 mL de acetona ao balão contendo a matéria insaponificável e prosseguiu-se a evaporação do solvente, utilizando nitrogênio gasoso, até peso constante. A quantidade de matéria insaponificável nos óleos analisados foi expressa em porcentagem por peso (%).

3.2.2.2 Ácidos graxos

As composições em ácidos graxos dos óleos extraídos das sementes foram determinadas por cromatografia em fase gasosa com esterificação prévia das amostras.

- *Preparo dos ésteres metílicos de ácidos graxos*

Os ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes nos óleos foram obtidos segundo procedimento descrito por Hartman e Lago (1973). O método consiste de metilação alcalina da amostra, seguida por metilação ácida e extração com n-hexano. Pesou-se 0,2 g de óleo em balão de 50 mL e adicionou-se 5 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5N. Em seguida, um condensador aéreo foi conectado ao balão e o conjunto foi aquecido em placa aquecedora por três minutos. Juntou-se ao balão, ainda quente, 15 mL de solução de cloreto de amônio/ácido sulfúrico em metanol e, de forma idêntica à metilação alcalina, procedeu-se a metilação ácida.

Após resfriamento, adicionou-se à amostra 10 mL de n-hexano e agitou-se vigorosamente por cerca de um minuto. Completou-se o balão com solução de cloreto de sódio 10% e deixou-se em repouso até completa separação das fases e clareamento da fase em n-hexano.

- *Análise cromatográfica*

Para a análise cromatográfica de ácidos graxos utilizou-se um cromatógrafo a gás marca Varian (Walnut Creek, USA), modelo GC 3900, equipado com detector de ionização de chama, injetor *split-splitless* e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 de 50 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 μm .

A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 50°C por 2 minutos, aquecida a 4°C.min⁻¹ até 240°C e mantida em isoterma durante 20,5 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 230 e 250°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no volume de 1 μL , adotando-se a razão de divisão de 1:30. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL.min⁻¹.

Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos de ácidos graxos com os componentes separados das amostras e a quantificação foi feita por normalização de área (%). Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, USA), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%.

3.2.2.3 *Tocoferóis*

Os tocoferóis foram separados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência. O óleo extraído das sementes foi dissolvido em n-hexano e submetido diretamente à análise cromatográfica.

- *Preparo das amostras*

Pesou-se 0,4 g de óleo em balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com n-hexano. Em seguida, o balão foi agitado por cerca de um minuto e a amostra filtrada em membrana de nylon com poros de 0,22 μm . Durante todo o procedimento, o balão volumétrico foi coberto com papel alumínio para evitar degradação dos isômeros de tocoferóis pela ação da luz.

- *Análise cromatográfica*

Para análise cromatográfica utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência marca Varian (Walnut Creek, USA), modelo Pro-Star, equipado com detector de fluorescência. Vinte microlitros da amostra foram injetados em uma coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si) com partículas de 0,5 μm , 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática de fase móvel constituída de n-hexano:álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v) com fluxo de 1,2 mL.min⁻¹. As condições de operação do detector foram comprimentos de onda de excitação de 290 nm e emissão 330 nm.

Os tocoferóis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, USA) com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis individuais foram expressos como mg por Kg de óleo (mg.Kg^{-1}).

3.2.2.4 Carotenóides

A composição de carotenóides foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência com saponificação prévia das amostras. Todo o procedimento foi realizado no menor tempo possível, evitando ao máximo a exposição ao oxigênio, luz e temperatura elevada seguindo as recomendações de Rodriguez-Amaya (1999) para evitar a degradação dos carotenóides durante as análises.

- *Saponificação das amostras*

Alíquotas, de aproximadamente 1,5 g de óleo de sementes de limão e tangerina, 2 g de mamão e 4-5 g de laranja, melão, melancia, maracujá e goiaba, foram transferidas para frascos erlenmeyer. Para remover os lipídios e liberar as xantofilas esterificadas, as amostras foram saponificadas com 30 mL de solução metanólica de hidróxido de potássio (20%) por 14 horas na ausência de luz e à temperatura ambiente.

A transferência dos carotenóides do extrato metanólico para éter de petróleo:éter etílico (1:1) foi realizada seguindo o procedimento de De Sá e Rodrigues-Amaya (2003). Água destilada e acetona foram misturadas à fase metanólica e os carotenóides foram transferidos gradualmente para éter de petróleo:éter etílico. Ao fim da transferência, o extrato foi lavado com água destilada até remoção completa do álcali e coletado em frasco de fundo redondo, passando por um funil de vidro contendo pequena porção de sulfato de sódio anidro para remoção da água residual.

O extrato etéreo foi concentrado em evaporador rotatório à temperatura não superior a 35°C até secar quase completamente e esta etapa completada utilizando fluxo de

nitrogênio gasoso. No momento da injeção no cromatógrafo, o resíduo foi completamente redissolvido em 1 mL de acetona e filtrado em filtro com membrana PTFE com poros de 0,22 μm .

- *Análise cromatográfica*

A separação e quantificação dos carotenóides foram realizadas num cromatógrafo líquido de alta eficiência (Waters, Milford, USA) constituído de bomba quaternária, degaseificador a vácuo e injetor automático acoplado a detector UV-visível com arranjo de diodos. As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna monomérica C18 (Waters Spherisorb ODS2) com partículas de 3 μm , 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, fase móvel constituída de acetonitrila:álcool metílico:acetato de etila, com adição de trietilamina na proporção de 0,05%, gradiente côncavo de 95:0:5 a 80:10:10 em 20 minutos e para 60:20:20 em 30 minutos a vazão constante de 0,5 mL.min⁻¹. O volume de amostra injetado foi de 10 μL .

Os picos foram identificados pela análise conjunta dos tempos de retenção, co-cromatografia com padrões e espectros de absorção obtidos pelo detector de arranjo de diodos. A quantificação de cada carotenóide foi realizada por padronização externa a partir das áreas obtidas nos comprimentos de absorção máxima de cada carotenóide (447,6 nm para a luteína, 454,9 nm para o β -caroteno e β -criptoxantina). Os padrões de luteína e β -caroteno foram isolados de rúcula e o de β -criptoxantina de mamão por cromatografia em coluna aberta seguindo metodologia de Kimura e Rodriguez-Amaya (2002). Os teores de carotenóides individuais foram expressos como mg por Kg de óleo (mg.Kg⁻¹).

3.2.2.5 *Compostos fenólicos totais*

Os compostos fenólicos totais foram extraídos das amostras de óleo seguindo procedimento descrito por Parry et al. (2005). Uma alíquota de óleo (1 g) foi agitada em vortex com 3 mL de álcool metílico, em seguida centrifugada a 3.000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante coletado. Este procedimento foi repetido três vezes. Os sobrenadantes foram combinados e o volume completado para 10 mL com álcool metílico.

Os compostos fenólicos totais foram quantificados no extrato resultante por espectrofotometria, utilizando reagente de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). Uma alíquota do extrato metanólico (0,1 mL) foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL e misturada a 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu. Adicionou-se 1,5 mL de solução saturada de carbonato de sódio (20%) e completou-se o volume com água destilada. Após duas horas de reação à temperatura ambiente, a absorbância da mistura foi medida a 765 nm em espectrofotômetro e utilizada para calcular o conteúdo de compostos fenólicos totais nos óleos.

Para quantificação foi criada uma curva de calibração utilizando ácido gálico como padrão, em concentrações de 0 a 500 mg.L⁻¹, nas mesmas condições descritas acima. A equação da curva de calibração obtida foi $y = 0,00128x + 0,00846$ com coeficiente de determinação de 0,9986. Os teores de compostos fenólicos totais nos óleos foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por grama de óleo (mg EAG.g⁻¹).

3.2.2.6 *Índice de estabilidade oxidativa*

O índice de estabilidade oxidativa foi determinado utilizando instrumento Rancimat (Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), modelo 743, seguindo metodologia da AOCS (1993). Amostras de óleo (3 g) foram transferidas para os tubos de reação e submetidas à oxidação à temperatura de 100°C com fluxo de ar de 20 L.h⁻¹. A curva de condutividade elétrica versus tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação de oxidação e o período de indução foi determinado em horas.

3.2.2.7 *Atividade antioxidante*

A atividade antioxidante dos óleos foi determinada conforme metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). Este método consiste em avaliar a atividade seqüestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH[•]). Primeiramente, foram preparados 50 mL de solução estoque de DPPH em acetado de etila na concentração de 200 µg.mL⁻¹, mantida sob refrigeração e protegida da luz. Foram feitas diluições de 40, 30, 20, 10 e 5 µg.mL⁻¹ e as

absorbâncias de todas as soluções foram medidas a 517 nm. A curva de calibração foi construída plotando-se na abscissa os valores das absorbâncias e na ordenada as concentrações de DPPH[•] no meio. A equação da curva de calibração foi $y = 52,587x - 0,564$ com coeficiente de determinação de 0,9982.

Para a determinação da atividade antioxidante dos óleos, 1 g de óleo foi diluído em 10 mL de acetato de etila. Desta solução, 1 mL foi adicionado a 4 mL de solução de DPPH[•] em acetato de etila 10^{-4} M e misturada vigorosamente em *vortex* por 10 segundos. Após 30 minutos no escuro, a absorbância da mistura foi medida a 517 nm. Uma amostra controle (sem óleo) foi preparada e a absorbância medida de forma idêntica. Os valores de absorbância obtidos foram convertidos em porcentagem de atividade antioxidante (AA) pela fórmula:

$$AA(\%) = \frac{(Abs_{controle} - Abs_{amostra})}{Abs_{controle}} \times 100$$

onde $Abs_{controle}$ é a absorbância da amostra controle e $Abs_{amostra}$ é a absorbância da mistura amostra + DPPH[•].

A concentração eficiente, ou seja, a quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50% (CE_{50}) foi determinada graficamente. Para tanto, amostras de óleo foram diluídas em acetato de etila em concentrações de 10, 25, 50, 75 e 100 mg.mL⁻¹. Medidas das absorbâncias das misturas reacionais (1 mL da solução da amostra e 4 mL de solução de DPPH[•] em acetato de etila 10^{-4} M) foram feitas a 517 nm nos tempos 0 e 30 minutos. A partir da curva de calibração e dos valores de absorbância obtidos para cada concentração foram determinados os percentuais de DPPH[•] remanescentes ($DPPH_{rem}^{\bullet}$) conforme a fórmula:

$$DPPH_{rem}^{\bullet} = \frac{[DPPH_{t=30}^{\bullet}]}{[DPPH_{t=0}^{\bullet}]} \times 100$$

onde $[DPPH_{t=30}^{\bullet}]$ corresponde a concentração de DPPH[•] no meio após 30 minutos de reação com a amostra e $[DPPH_{t=0}^{\bullet}]$ é a concentração inicial de DPPH[•].

Plotou-se, então, um gráfico das concentrações das amostras (mg.mL^{-1}) versus porcentagem de DPPH remanescente, obtendo-se a partir da equação de regressão linear os valores de CE_{50} para cada óleo.

A eficiência antirradical (EAR) dos óleos foi calculada de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995):

$$EAR = \frac{1}{CE_{50}}$$

3.3 *Análise estatística*

As determinações analíticas foram realizadas em triplicata com exceção das composições físico-químicas e de carotenóides que foram realizadas em duplicata. Os resultados apresentados correspondem à média \pm erro padrão da média. As correlações entre as determinações analíticas foram realizadas a 5% de significância ($P < 0,05$) usando o programa Statistica (StatSoft Inc., Tulsa, USA) versão 5.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição centesimal das sementes

As composições centesimais das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba são apresentadas na Tabela 8.

As porcentagens de lipídios nas sementes variaram de 14,01 a 41,66%. As sementes provenientes de frutas cítricas foram as que apresentaram maiores quantidades de lipídios, sendo as maiores porcentagens verificadas para as sementes de tangerina (41,66%) e laranja (41,50%) seguidas das sementes de limão (34,92%). Outros autores também encontraram altas quantidades de lipídios em sementes de laranja, tangerina e limão (AJEWOLE; ADEYEYE, 1993; LAZOS; SERVOS, 1988; REDA et al., 2005).

Os valores obtidos para lipídios totais indicam que as sementes analisadas são boas fontes de óleos, principalmente quando comparadas com sementes de soja que apresentam cerca de 20% de lipídios (ORTHOEFER, 1996). Apenas as sementes de goiaba apresentaram porcentagem de lipídios (14,01%) inferior a 20%.

As quantidades de proteínas nas sementes variaram entre 8,69% para a goiaba e 25,63% para o mamão. De maneira geral, estes valores são superiores aos encontrados para alguns grãos de cereais, tais como arroz (8,1%), milho (10,2%), aveia (11,3%) e trigo (12,2%) (LÁSZTITY, 1996). Embora as sementes de goiaba tenham apresentado a menor porcentagem de proteínas entre as sementes analisadas, tem-se demonstrado a aplicabilidade do isolado protéico dessas sementes no processamento e formulação de alimentos (BERNARDINO et al., 2001).

As sementes de mamão apresentaram as maiores porcentagens de proteínas (25,63%) e cinzas (8,27%) entre as sementes analisadas, enquanto que as sementes de goiaba tiveram as menores porcentagens de lipídios (14,01%), proteínas (8,69%) e cinzas (1,08%). Em sementes de mamão (*Carica papaya* L.), Puangsri, Abdulkarim e Ghazali (2005) verificaram valores semelhantes ao do presente trabalho para lipídios totais (30,7%), proteínas (28,3%) e cinzas (8,2%).

Tabela 8 - Composição centesimal das sementes secas de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

Sementes	Constituintes (%)*					
	Umidade	Lipídios	Proteínas	Cinzas	Carboidratos e Fibras**	
Laranja	5,25 ± 0,00	41,50 ± 0,51	14,13 ± 0,05	2,71 ± 0,00	36,41	
Limão	5,34 ± 0,06	34,92 ± 0,37	18,00 ± 0,40	2,58 ± 0,03	39,16	
Tangerina	5,81 ± 0,06	41,66 ± 0,18	13,50 ± 0,04	3,67 ± 0,01	35,36	
Melão	5,84 ± 0,02	23,94 ± 0,06	22,16 ± 0,19	3,68 ± 0,04	44,38	
Melancia	5,79 ± 0,06	27,08 ± 0,20	18,96 ± 0,34	2,88 ± 0,04	45,29	
Mamão	6,43 ± 0,07	29,16 ± 0,51	25,63 ± 0,17	8,27 ± 0,00	30,51	
Maracujá	7,38 ± 0,07	30,39 ± 0,04	12,23 ± 0,28	1,27 ± 0,02	48,73	
Goiaba	6,96 ± 0,08	14,01 ± 0,19	8,69 ± 0,50	1,08 ± 0,01	69,26	

* Média ± erro padrão (n = 3).

** Calculado por diferença.

A quantidade de carboidratos e fibras nas sementes foi calculada excluindo-se as porcentagens de umidade, lipídios, proteínas e cinzas de 100%. As sementes de maracujá e goiaba apresentaram as maiores porcentagens com 48,73 e 69,23%, respectivamente.

Em sementes de mamão, Marfo, Oke e Afolabi (1986) obtiveram valores de 22,60% de fibras brutas e 11,67% de carboidratos totais. Segundo estes autores a alta porcentagem de fibras apresenta particular interesse uma vez que as sementes de mamão podem servir como fonte de fibras dietéticas. Segundo Chau e Huang (2004), as sementes de maracujá apresentam 64,8% de fibras totais em sua composição e também constituem uma alternativa como fonte de fibras na alimentação.

4.2 Características físico-químicas dos óleos

As características físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de frutas são apresentadas na Tabela 9.

O índice de refração está relacionado, principalmente, ao grau de saturação e a razão entre duplas ligações *cis/trans* dos ácidos graxos, além de sofrer influência de processos oxidativos. Nos óleos analisados, o índice de refração a 40°C variou entre 1,4550 e 1,4682. Estes valores são consistentes com os verificados para óleos convencionais como algodão (1,458-1,466), milho (1,465-1,468) e soja (1,466-1,470) (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2008).

O índice de iodo é um teste empírico que indica o grau de insaturação de um óleo. Ele variou entre 79,95 g I₂.100 g⁻¹, para o óleo de sementes de mamão, e 143,04 g I₂.100 g⁻¹, para o óleo de sementes de goiaba. Outros autores também verificaram baixos índices de iodo (66,0-74,8 g I₂.100 g⁻¹) em óleos de sementes de mamão (MARFO; OKE; AFOLABI, 1986; PUANGSRI; ABDULKARIM; GHAZALI, 2005). Kobori e Jorge (2005) obtiveram índices de iodo de 97,99, 124,36 e 134,30 g I₂.100 g⁻¹ para óleos extraídos de resíduos da laranja, maracujá e goiaba, respectivamente. Em diversas variedades de melancia (*Citrullus lanatus*), Mabaleha, Mitei e Yeboah (2007) verificaram índices de iodo de 107,8-124,0 g I₂.100 g⁻¹.

Tabela 9 - Composição físico-química dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

Óleos	Índice de refração* (40°)	Índice de iodo* (g I ₂ .100 g ⁻¹)	Índice de saponificação* (mg KOH.g ⁻¹)	Índice de acidez* (mg KOH. g ⁻¹)	Ácidos graxos livres* (%)	Índice de peróxidos* (meq.Kg ⁻¹)	Matéria insaponificável** (%)
Laranja	1,4603 ± 0,0003	100,50 ± 0,51	198,83 ± 0,14	1,08 ± 0,05	0,54 ± 0,03	4,64 ± 0,11	0,86 ± 0,10
Limão	1,4630 ± 0,0000	111,67 ± 0,51	203,67 ± 3,07	0,90 ± 0,05	0,45 ± 0,03	4,70 ± 0,10	0,70 ± 0,05
Tangerina	1,4550 ± 0,0000	102,98 ± 0,49	187,14 ± 0,50	1,33 ± 0,04	0,67 ± 0,02	2,99 ± 0,21	0,83 ± 0,11
Melão	1,4667 ± 0,0001	126,66 ± 0,24	207,18 ± 0,68	1,42 ± 0,09	0,71 ± 0,05	3,18 ± 0,30	1,43 ± 0,06
Melancia	1,4656 ± 0,0002	128,75 ± 0,84	212,57 ± 1,03	5,05 ± 0,05	2,54 ± 0,02	3,40 ± 0,23	1,49 ± 0,09
Mamão	1,4581 ± 0,0001	79,95 ± 0,89	196,40 ± 0,97	2,53 ± 0,05	1,27 ± 0,03	5,37 ± 0,09	1,35 ± 0,08
Maracujá	1,4682 ± 0,0001	128,03 ± 0,75	190,65 ± 2,76	2,35 ± 0,06	1,18 ± 0,03	1,46 ± 0,03	1,51 ± 0,08
Goiaba	1,4680 ± 0,0000	143,04 ± 0,63	194,83 ± 0,89	0,74 ± 0,04	0,37 ± 0,02	2,18 ± 0,13	1,06 ± 0,11

* Média ± erro padrão (n = 2).

** Média ± erro padrão (n = 3).

Conforme o valor do índice de iodo, os óleos vegetais podem ser classificados em secativos (índice de iodo maior que $130 \text{ g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$), semi-secativos (índice de iodo de 115 a $130 \text{ g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) e não-secativos (índice de iodo menor que $115 \text{ g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$). Os óleos conhecidos como secativos são aqueles tipicamente insaturados, capazes de formar um filme elástico pela absorção de oxigênio do ar, enquanto que, os não secativos apresentam uma quantidade maior de ácidos saturados e não são capazes de formar filme em contato com o ar. Assim, de acordo com os índices de iodo obtidos, o óleo de sementes de goiaba é classificado como secativo; os óleos de sementes de melão, melancia e maracujá como semi-secativos; e os óleos de sementes de laranja, limão, tangerina e mamão como não-secativos. Exemplos de óleos secativo, semi-secativo e não-secativo são os óleos de soja, milho e oliva, respectivamente (VAN DE MARK; SANDEFUR, 2005).

O índice de saponificação indica o peso molecular médio dos ácidos graxos esterificados ao glicerol na molécula de triacilglicerol, ou seja, um índice de saponificação elevado indica ácidos graxos de pesos moleculares baixos e vice-versa. Nos óleos extraídos de sementes de frutas verificou-se índices de saponificação entre 187,14 e 212,57 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$. Estes valores são comparáveis àqueles reportados pelo Codex Alimentarius Commission (2008) para óleos vegetais convencionais como milho (187-195 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$), soja (189-195 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$) e palma (190-209 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$).

Nos óleos extraídos de sementes de laranja, limão e tangerina os índices de saponificação obtidos foram 198,83, 203,67 e 187,14 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram similares aos obtidos por Lazos e Servos (1988) em óleo de sementes de laranja (195,80 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$) e por Ajewole e Adeyeye (1993) em óleo de sementes de tangerina (188 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$). Anwar et al. (2008) verificaram valores de índices de saponificação entre 180,90 e 198,90 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ para óleos de diversas variedades de sementes de frutas cítricas.

O óleo de sementes de melancia apresentou o índice de saponificação mais elevado (212,57 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$) entre os óleos analisados. Outros autores também obtiveram elevados índices de saponificação (182,1-218 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$) em óleos de diferentes variedades de melancia (*Citrullus lanatus*) (AL-KHALIFA, 1996; MABALEHA; MITEI; YEBOAH, 2007).

O índice de acidez e a porcentagem de ácidos graxos livres estão relacionados com o desenvolvimento de reações hidrolíticas no óleo. É comumente utilizada uma simples relação entre estes dois parâmetros: índice de acidez = 0,503% dos ácidos graxos livres

(ROSSELL, 1986). O Codex Alimentarium Commission (2008) determina como parâmetro de qualidade para óleos brutos uma acidez máxima de $4,0 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. Nos óleos analisados apenas o óleo extraído de sementes de melancia apresentou índice de acidez superior ($5,05 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), indicando a boa qualidade dos óleos.

As porcentagens de ácidos graxos livres variaram entre 0,37%, para o óleo de sementes de goiaba, e 2,54%, para o óleo de sementes de melancia. Além do óleo de sementes de goiaba, os óleos extraídos de sementes de frutas cítricas (0,45-0,67%) e de melão (0,71%) também apresentaram baixas porcentagens de ácidos graxos livres, o que indica o baixo desenvolvimento de hidrólise nestes óleos.

A porcentagem de ácidos graxos livres verificada neste trabalho para o óleo de sementes de melão foi inferior a obtida por outros autores em óleos extraídos de sementes de melão das variedades *Agrestis* (1,50-2,20%) e *Inodorus* (2,5%) (MARIOD; MATTHÄUS, 2008; YANTY et al., 2008). Em óleos extraídos de sementes de melancia de diferentes origens (Egito, Irã e China), Al-Khalifa (1996) obteve elevados valores de índice de acidez ($2,33-14,9 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) e ácidos graxos livres (1,16-7,50%), indicando o alto grau de lipólise desenvolvida nestes óleos devido à atividade enzimática.

A medida do índice de peróxidos em óleos é utilizada como um indicador dos estágios iniciais de oxidação lipídica. O Codex Alimentarium Commission (2008) estipula para óleos refinados e brutos valores máximos de índice de peróxidos de 10 e 15 meq.Kg^{-1} , respectivamente. Todos os óleos analisados apresentaram índice de peróxidos abaixo de 10 meq.Kg^{-1} . O menor índice de peróxidos foi obtido para o óleo de sementes de maracujá ($1,46 \text{ meq.Kg}^{-1}$) e o maior para o óleo de sementes de mamão ($5,37 \text{ meq.Kg}^{-1}$).

O índice de peróxidos obtido para o óleo de sementes de maracujá ($1,46 \text{ meq.Kg}^{-1}$) foi inferior ao valor de $4,7 \text{ meq.Kg}^{-1}$, citado por Ferrari, Colussi e Ayub (2004), porém superior ao verificado por Kobori e Jorge (2005) em óleo extraído de resíduos do maracujá ($0,59 \text{ meq.Kg}^{-1}$). Hu e Ao (2007) obtiveram, em óleo de sementes de melão da variedade *Reticulates*, índices de acidez (1,51%) e peróxidos ($3,95 \text{ meq.Kg}^{-1}$) similares aos encontrados no presente trabalho. Altos valores de peróxidos indicam que, de alguma forma, o óleo foi exposto a processo oxidativo quer seja durante o preparo da matéria-prima, extração ou armazenamento do óleo.

A matéria insaponificável corresponde a compostos presentes nos óleos que após saponificação com álcalis são insolúveis em solução aquosa. Estes compostos podem

consistir de impurezas, como óleo mineral, ou de substâncias naturalmente presente nos óleos como esteróis, tocoferóis e carotenóides.

Os valores de matéria insaponificável variaram entre 0,70 e 1,51% nos óleos analisados. Os óleos de sementes de maracujá, melancia, melão e mamão foram os que apresentaram as maiores porcentagens com 1,51; 1,49; 1,43 e 1,35%, respectivamente.

As porcentagens de matéria insaponificável encontradas neste trabalho são relativamente superiores às encontradas na literatura. Al-Khalifa (1996) determinou os teores de matéria insaponificável em óleos de sementes de melancia, obtendo valores entre 0,51-0,82%. Em óleos de sementes de mamão, são citados valores de matéria insaponificável de 0,72% (MARFO; OKE; AFOLABI, 1986) e 1,39% (PUANGSRI; ABDULKARIM; GHAZALI, 2005).

Kobori e Jorge (2005), analisando óleos extraídos de sementes de frutas na forma de resíduo industrial, verificaram porcentagens de matéria insaponificável para os óleos de maracujá, goiaba e laranja de 0,91; 0,71 e 0,67%, respectivamente. Os valores obtidos por estes autores foram inferiores aos do presente trabalho.

A quantificação de matéria insaponificável é altamente influenciada pelo tipo de solvente utilizado para extração. Geralmente, o uso de éter de petróleo resulta em valores menores que o éter etílico. Isso ocorre devido a diferenças nas proporções de matéria insaponificável extraídas conforme o solvente utilizado (ROSSELL, 1986).

4.3 Composição de ácidos graxos

A composição em ácidos graxos dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba é apresentada na Tabela 10. No total foram identificados 12 ácidos graxos, sendo os ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1 n-9), linoléico (C18:2 n-6) e araquídico (C20:0) detectados em todos os óleos.

Conforme a Tabela 11, altas quantidades de ácidos graxos insaturados foram encontrados em todos os óleos analisados com porcentagens que variaram entre 67,55% (laranja) e 88,14% (goiaba). Com exceção do óleo de sementes de mamão, o ácido linoléico (C18:2 n-6) foi predominante em todos os demais com concentrações variando entre 38,89%, no óleo de sementes de tangerina, e 78,40%, no óleo de sementes de goiaba (Tabela 10).

Tabela 10 - Composição de ácidos graxos (%)* dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

	Laranja	Limão	Tangerina	Melão	Melancia	Mamão	Maracujá	Goiaba
C14:0	tr	tr	tr	tr	tr	0,20 ± 0,01	tr	tr
C16:0	26,42 ± 0,12	21,03 ± 0,05	23,34 ± 0,05	9,17 ± 0,06	9,84 ± 0,03	16,16 ± 0,12	9,73 ± 0,01	6,90 ± 0,02
C16:1	0,40 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,56 ± 0,01	tr	tr	0,27 ± 0,01	0,11 ± 0,01	tr
C17:0	0,11 ± 0,00	tr	0,12 ± 0,00	tr	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,01	tr	tr
C18:0	5,20 ± 0,03	3,67 ± 0,02	5,26 ± 0,03	5,31 ± 0,19	6,36 ± 0,03	4,73 ± 0,04	2,58 ± 0,01	4,61 ± 0,01
C18:1	23,04 ± 0,08	20,80 ± 0,01	27,78 ± 0,01	22,67 ± 0,29	10,83 ± 0,02	71,30 ± 0,07	13,83 ± 0,04	9,74 ± 0,03
C18:2	40,19 ± 0,08	44,31 ± 0,04	38,89 ± 0,03	62,37 ± 0,55	72,50 ± 0,05	6,06 ± 0,04	73,14 ± 0,05	78,40 ± 0,03
C18:3	3,92 ± 0,02	8,96 ± 0,05	3,34 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,41 ± 0,00	tr
C20:0	0,38 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,00	0,38 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,34 ± 0,01
C20:1	tr	tr	tr	tr	tr	0,32 ± 0,01	0,10 ± 0,00	tr
C22:0	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	tr	tr	0,23 ± 0,02	tr	tr
C24:0	0,23 ± 0,00	0,17 ± 0,01	0,21 ± 0,00	0,11 ± 0,01	tr	tr	tr	tr

* Média ± erro padrão (n = 3).

tr: porcentagem menor que 0,1%.

Tabela 11 - Quantidade total de ácidos graxos insaturados, monoinsaturados, poliinsaturados e saturados (%) nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

	Laranja	Limão	Tangerina	Melão	Melancia	Mamão	Maracujá	Goiaba
Insaturados	67,55	74,72	70,57	85,22	83,48	78,17	87,59	88,14
Monoinsaturados	23,44	21,45	28,34	22,67	10,83	71,89	14,04	9,74
Poliinsaturados	44,11	53,27	42,23	62,55	72,65	6,28	73,55	78,40
Saturados	32,44	25,28	29,43	14,77	16,53	21,83	12,41	11,85
OLE/LIN*	1/1,74	1/2,13	1/1,40	1/2,75	1/6,69	1/0,09	1/5,29	1/8,05
SAT / INS**	1/2,08	1/2,96	1/2,40	1/5,77	1/5,05	1/3,58	1/7,06	1/7,43

* Relação entre o total de ácidos oléico e linoléico.

** Relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados.

Apenas o óleo de sementes de mamão apresentou como ácido graxo principal o ácido oléico (C18:1 n-9) com 71,30% (Figura 8). Puangsri, Abdulkarim e Ghazali (2005) também verificaram, em óleo extraído de sementes de mamão, o ácido oléico como majoritário com 76,8%, seguido pelos ácidos palmítico, esteárico e linoléico com 13,9 , 4,9 e 3,0%, respectivamente.

A composição em ácidos graxos majoritários encontrada para o óleo de sementes de mamão (71,30% de ácido oléico, 16,16% de ácido palmítico, 6,06% de ácido linoléico e 4,73% de ácido esteárico) é similar a do azeite de oliva que apresenta, em média, 14% de ácido palmítico, 71% de ácido oléico e 10% de ácido linoléico (D'IMPERIO et al., 2007). A alta porcentagem de ácido oléico presente no óleo de sementes de mamão é também comparável a outros óleos vegetais considerados "alto-oléicos" como os de canola (75%) e cártamo (77%). Estes óleos apresentam estabilidade suficiente para serem usados em processos como os de fritura e na pulverização de *snacks*, biscoitos *crackers*, cereais, frutas secas e produtos de panificação, onde o óleo é usado para manter a qualidade do produto e aumentar a palatabilidade (CORBETT, 2003).

A qualidade e digestibilidade de óleos vegetais comestíveis são determinadas pela quantidade e composição em ácidos graxos insaturados. A presença de ácido linoléico em teores adequados é fundamental, uma vez que se trata de um ácido graxo essencial. Quanto maior a quantidade de ácido linoléico em relação ao oléico, melhor é a qualidade do óleo vegetal em evitar a formação do mau colesterol (EL-ADAWY; TAHA, 2001). Conforme a Tabela 11, os maiores valores de ácido linoléico comparados ao oléico foram obtidos para os óleos de sementes de goiaba, melancia e maracujá que apresentaram relações ácido oléico/linoléico de 1/8,05, 1/6,69 e 1/5,29, respectivamente.

Pesquisa sobre o perfil de ácidos graxos e esteróis do óleo de sementes de maracujá, bem como seu uso na alimentação humana, avaliou a qualidade dietética do óleo em ratos. Não foi observada nenhuma modificação no metabolismo destes animais concluindo-se que o óleo pode ser utilizado para fins comestíveis (GAYDOU; RAMANOELINA, 1983).

Com relação ao ácido graxo linolênico (C18:3 n-3), os óleos de sementes de laranja, limão e tangerina foram os que apresentaram maiores porcentagens com 3,92, 8,96 e 3,34%, respectivamente. Nos demais óleos, foram verificados valores entre 0,15 e 0,41% e

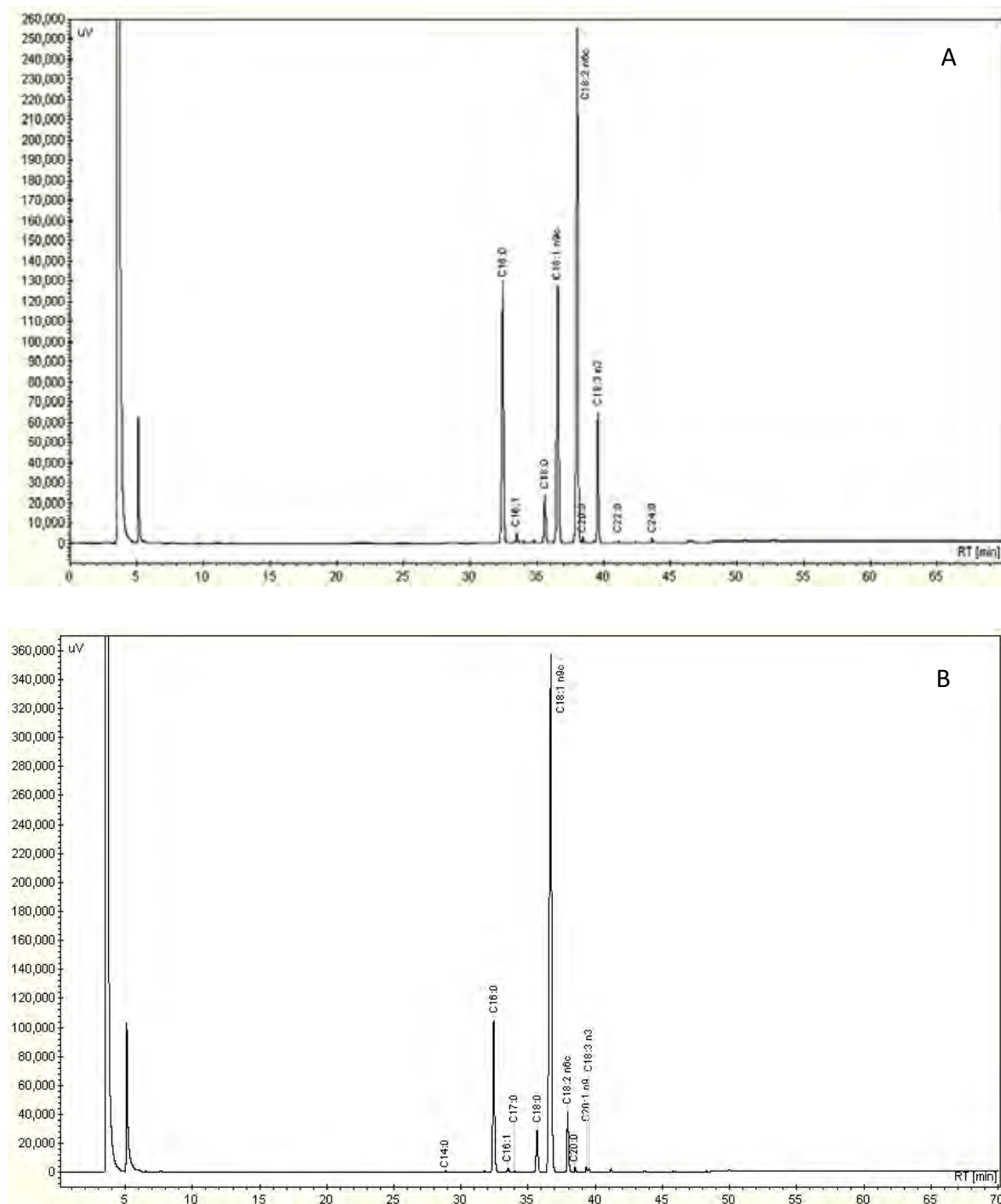


Figura 8 - Cromatogramas de análise, por cromatografia gasosa, de ácidos graxos em óleos extraídos de sementes de limão (A) e mamão (B). Condições cromatográficas: coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 (50 m x 0,25 mm x 0,20 μm); injetor automático (230°C); razão de divisão da amostra 1:50; programação de temperatura da coluna: 50°C por 2 min, 4°C.min⁻¹ até 240°C, 240°C por 20,5 min; detector de ionização de chama (250°C); gás de arraste: hidrogênio (fluxo de 30 mL.min⁻¹).

no óleo de sementes de goiaba apenas traços (porcentagem menor que 0,1%) de ácido linolênico. Levando em consideração a porcentagem desse ácido graxo em óleos comuns como girassol (0,3%), milho (2%) e soja (4,5-11%) (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2008), o óleo de sementes de limão apresenta quantidade considerável de ácido linolênico (Figura 8). No entanto, quando comparado a óleos de sementes de amora (19,5%), mirtilo (25,1%) e framboesa (32,4%), analisados por Parry et al. (2005), a porcentagem de 8,96% é considerada baixa.

As porcentagens de ácido linolênico encontradas no presente trabalho também foram inferiores às obtidas por Ajewole e Adeyeye (1993) em óleos de sementes de laranja (6,7%) e tangerina (13,2%). Reda et al. (2005) analisaram óleos de sementes de limão das variedades rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e siciliano (*Citrus limon*) e verificaram porcentagens de ácido linolênico de 7,60% e 10,00%, respectivamente. Segundo Beardsell et al. (2002), o perfil de ácidos graxos do óleo comestível considerado ideal deveria ter 80-90% de ácidos graxos monoinsaturados e o restante, principalmente, constituído de ácidos poliinsaturados. Estes últimos são mais susceptíveis à oxidação e isomerização quando aquecidos, assim, óleos submetidos a altas temperaturas deveriam apresentar quantidade mínima de ácido α -linolênico.

Dentre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico (C16:0) foi predominante em todos os óleos, seguido pelo ácido esteárico (C18:0). Este resultado é coerente com o fato de que o ácido palmítico é o ácido graxo saturado mais abundante nos lipídios vegetais, sendo o ácido esteárico menos comum. Embora o ácido araquídico (C20:0) tenha sido encontrado em todos os óleos analisados, as concentrações foram baixas, de 0,10% no óleo de sementes de maracujá a 0,40% no óleo de sementes de tangerina. O ácido behênico (C22:0) também foi encontrado em baixas porcentagens, variando desde concentrações consideradas traços até 0,23% nos óleos de laranja, limão, tangerina e mamão. Tal fato é desejável uma vez que óleos com altas concentrações de ácido behênico podem ser de difícil digestão para humanos e animais, representando sérias implicações para utilização nutricional (AKPINAR; AKPINAR; TÜRKÖGLÜ, 2001).

Comparando-se a relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados analisados neste trabalho com os citados por Borges et al. (2007) para óleos comuns como amendoim, milho e soja, verificou-se que os óleos de sementes de laranja (1/2,08), limão (1/2,96), tangerina (1/2,40) e mamão (1/3,58) aproximaram-se mais ao óleo de amendoim

(1/2,8). Os óleos de sementes de melão (1/5,77) e melancia (1/5,05) foram semelhantes ao óleo de soja (1/5,7) e os de maracujá (1/7,06) e goiaba (1/7,43) ao óleo de milho (1/6,7).

Observou-se, ainda, que os óleos de sementes de frutas pertencentes à mesma família, como a laranja, limão e tangerina (família das Rubiáceas), e o melão e a melancia (família das Cucurbitáceas) apresentaram relações ácidos graxos saturados/insaturados semelhantes.

Dubois et al. (2007) classificou os óleos vegetais de acordo com a composição em ácidos graxos. Baseando-se nesta classificação, os óleos analisados neste trabalho podem ser divididos em três classes distintas. Os óleos provenientes das sementes cítricas, laranja, limão e tangerina, pertencem à classe dos ácidos poliinsaturados apresentando os ácidos linoléico e palmítico em maiores quantidades. O óleo de algodão também pertence a essa classe de óleos vegetais. O óleo de mamão, assim como os óleos de oliva, macadâmia e abacate, classifica-se como um óleo monoinsaturado, com mais de 60% de ácido oléico. Os demais óleos, melão, melancia, maracujá e goiaba, pertencem à classe dos óleos poliinsaturados com os ácidos linoléico e oléico em maiores quantidades. Esta classe compreende uma grande quantidade de óleos vegetais como os de milho, girassol, gérmen de trigo e gergelim.

Foi realizada a análise de correlação entre os índices analíticos (índices de refração, iodo e saponificação) e a composição de ácidos graxos dos óleos analisados. Os coeficientes de correlação assim como as correlações significativas estão indicadas na Tabela 12.

Coerentemente, verificou-se correlação significativa entre o índice de refração e as quantidades de ácidos graxos insaturados, poliinsaturados e saturados. Embora o índice de refração seja dependente do comprimento da cadeia dos ácidos graxos constituintes do óleo, a dependência da quantidade e tipo de insaturação é maior (ROSSELL, 1986). Assim, o aumento da saturação do óleo causa uma diminuição do índice de refração.

O índice de iodo correlacionou-se significativamente com as quantidades de ácidos graxos insaturados, poliinsaturados, monoinsaturados e saturados. Observou-se que um aumento na porcentagem de ácidos graxos monoinsaturados e saturados foi acompanhado por uma diminuição do índice de iodo. O índice de saponificação não apresentou correlação significativa com a composição de ácidos graxos. Este índice está relacionado ao peso molecular dos ácidos graxos, não apresentando relação com a insaturação dos mesmos.

Tabela 12 - Coeficientes de correlação entre os índices analíticos (índice de refração, iodo e saponificação) e a composição de ácidos graxos (insaturados, monoinsaturados, poliinsaturados e saturados) nos óleos extraídos de sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

	Coeficientes de correlação		
	IR	II	IS
AGI	0,84* (p = 0,009)	0,73* (p = 0,042)	0,18 (p = 0,664)
AGM	-0,63 (p = 0,093)	-0,86* (p = 0,006)	-0,20 (p = 0,640)
AGP	0,81* (p = 0,014)	0,97* (p < 0,001)	0,23 (p = 0,588)
AGS	-0,84* (p = 0,009)	-0,73* (p = 0,041)	-0,18 (p = 0,664)

* Valores significativos para $p < 0,05$.

IR = índice de refração; II = índice de iodo; IS = índice de saponificação; AGI = ácidos graxos insaturados; AGM = ácidos graxos monoinsaturados; AGP = ácidos graxos poliinsaturados; AGS = ácidos graxos saturados.

4.4 Composição de tocoferóis

Na Tabela 13 são apresentadas as composições de tocoferóis dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba. As concentrações de tocoferóis totais variaram de 74,71 a 748,11 mg.Kg^{-1} nos óleos analisados. O α -tocoferol foi predominante nos óleos de laranja, limão, tangerina e mamão, o γ -tocoferol nos óleos de melão, melancia e goiaba e o δ -tocoferol no óleo de maracujá. Embora o δ -tocoferol seja encontrado naturalmente em pequenas quantidades nos lipídios, ele foi quantificado em todos os óleos analisados em concentrações (18,60-278,70 mg.Kg^{-1}) superiores as encontradas, por exemplo, em óleos de amendoim (13,4 mg.Kg^{-1}), girassol (9,2 mg.Kg^{-1}) e canola (6,1 mg.Kg^{-1}) (TUBEROSO et al., 2007).

Enquanto o α -tocoferol apresenta a maior atividade biológica como vitamina E, o γ e o δ -tocoferol possuem maior atividade antioxidante (SHAHIDI; NACZK, 1995; SCHMIDT; POKORNÝ, 2005).

Tabela 13 - Composição de tocoferóis (mg.Kg⁻¹) nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

Óleos	α -tocoferol*	β -tocoferol*	γ -tocoferol*	δ -tocoferol*	Tocoferóis totais
Laranja	300,19 \pm 2,85 (94,2)	nd	nd	18,60 \pm 0,45 (5,8)	318,79
Limão	102,49 \pm 1,40 (82,0)	2,20 \pm 0,02 (1,8)	1,33 \pm 0,03 (1,0)	18,98 \pm 0,10 (15,2)	125,01
Tangerina	116,74 \pm 1,54 (84,6)	2,22 \pm 0,01 (1,6)	nd	19,16 \pm 0,12 (13,8)	138,12
Melão	22,02 \pm 0,63 (4,9)	nd	404,69 \pm 1,98 (90,9)	18,92 \pm 0,18 (4,2)	445,63
Melancia	11,73 \pm 0,40 (1,6)	nd	715,61 \pm 2,13 (95,6)	20,77 \pm 0,32 (2,8)	748,11
Mamão	51,85 \pm 0,43 (69,4)	2,11 \pm 0,09 (2,8)	1,85 \pm 0,02 (2,5)	18,89 \pm 0,22 (25,3)	74,71
Maracujá	nd	54,00 \pm 1,18 (10,8)	166,60 \pm 2,64 (33,7)	278,70 \pm 2,80 (59,1)	499,30
Goiaba	71,11 \pm 0,58 (24,1)	nd	202,64 \pm 1,31 (69,5)	18,72 \pm 0,07 (6,4)	292,47

* Média \pm erro padrão (n = 3).

nd, não detectado.

Valores entre parênteses indicam a porcentagem de cada isômero de tocoferol.

Usualmente altas quantidades de tocoferóis totais estão associadas com os conteúdos de ácidos graxos poliinsaturados (TUBEROSO et al., 2007). Neste estudo obteve-se, para os óleos de sementes de frutas, uma correlação significativa ($r = 0,73$, $p = 0,040$) entre as quantidades de ácido linoléico e de tocoferóis totais, o que indica a presença de elevadas quantidades de tocoferóis nos óleos mais insaturados. Observou-se, ainda, uma correlação significativa ($r = 0,89$, $p = 0,003$) entre os conteúdos de γ -tocoferol e tocoferóis totais. Kamal Eldin e Andersson (1997) realizaram um estudo de correlação entre a quantidade de tocoferóis e a composição em ácidos graxos de 101 amostras de óleos vegetais. Os resultados demonstraram uma correlação positiva entre o ácido linoléico e o α -tocoferol e sugeriram uma correlação também positiva entre o ácido linolênico e o γ -tocoferol.

Conforme pode ser verificado na Tabela 13, os óleos extraídos de sementes de frutas cítricas apresentaram perfis de tocoferóis semelhantes. Nesses óleos, o α -tocoferol representou de 82-94,2% do total de tocoferóis e o δ -tocoferol de 5,8-15,2%. Outros óleos que apresentam o α -tocoferol como predominante são: girassol (403-935 mg.Kg⁻¹), palma (30-280 mg.Kg⁻¹) e uva (16-38 mg.Kg⁻¹) (CODEX ALIMENTARIUM COMMISSION, 2008). Anwar et al. (2008) determinaram a composição de tocoferóis em óleos extraídos de sementes de espécies cítricas (*C. paradisi*, *C. sinensis* e *C. reticulata*) e também obtiveram como tocoferóis principais o α - e o δ -tocoferol.

Os óleos extraídos de sementes de Curcubitáceas (melão e melancia) também apresentaram similares composições de tocoferóis. O γ -tocoferol foi o isômero encontrado em maior quantidade nestes óleos, representando 90,9 e 95,6% do total de tocoferóis nos óleos de sementes de melão e melancia, respectivamente. O óleo de sementes de melancia foi o que apresentou a maior concentração de tocoferóis totais (748,11 mg.Kg⁻¹) entre os óleos analisados. Esta concentração é superior a encontrada, segundo o Codex Alimentarium Commission (2008), em óleos de uva (240-410 mg.Kg⁻¹), palma (260 mg.Kg⁻¹) e açafrão (240-670 mg.Kg⁻¹).

O óleo de sementes de mamão foi o que apresentou a menor concentração de tocoferóis totais (74,71 mg.Kg⁻¹) entre os óleos analisados. O α -tocoferol foi o tocoferol predominante com 69,4% seguido pelo δ -tocoferol com 25,3%. O comportamento do óleo de sementes de mamão é similar ao do azeite de oliva que apresenta alta quantidade de

ácidos graxos monoinsaturados e quantidade de tocoferóis totais relativamente baixa. Além disso, o azeite de oliva também possui o α -tocoferol em quantidade superior aos demais isômeros (BLEKAS; TSIMIDOU; BOSKOU, 1995).

O δ -tocoferol foi encontrado em alta concentração apenas no óleo de sementes de maracujá (278,70 mg.Kg⁻¹). Este óleo caracterizou-se por apresentar como tocoferóis principais o γ - e o δ -tocoferol com 33,7 e 59,1% , respectivamente, e o β -tocoferol em porcentagem mais elevada (10,8%) que nos demais óleos (Figura 9).

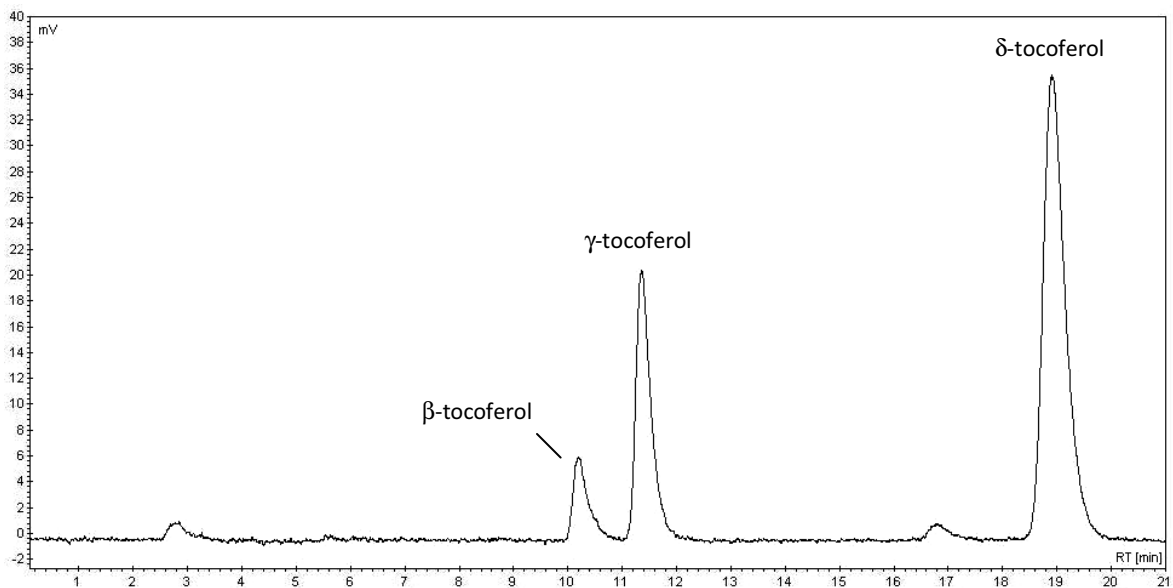


Figura 9 - Cromatograma de análise, por cromatografia líquida de alta eficiência, de tocoferóis em óleo extraído de sementes de maracujá. Condições cromatográficas: coluna de aço inox empacotada com sílica Microsorb 100 Si (0,5 μ m, 250 mm x 4,6 mm); eluição isocrática de fase móvel n-hexano:álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v) com fluxo de 1,2 mL.min⁻¹; detector de fluorescência ($\lambda_{excitação}$ 290 nm e $\lambda_{emissão}$ 330 nm).

Piombo et al. (2006) analisaram a composição de tocoferóis em óleos extraídos de sementes de maracujá (*Passiflora edulis*) e goiaba (*Psidium guajava*). No óleo de maracujá foram encontradas porcentagens de 46,5 e 52,4% para o γ - e o δ -tocoferol, respectivamente, entretanto, o β -tocoferol foi detectado em quantidade de traços. A quantidade de tocoferóis

totais no óleo de sementes de goiaba (665 mg.Kg^{-1}) foi superior a do presente trabalho ($292,47 \text{ mg.Kg}^{-1}$), no entanto, também foram verificados o α - e γ -tocoferol em maiores porcentagens.

4.5 Composição de carotenóides

Na Tabela 14 são apresentadas as composições e concentrações de carotenóides totais nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba. Os principais carotenóides quantificados nos óleos analisados foram luteína, β -criptoxantina e β -caroteno. As concentrações de carotenóides totais variaram entre $0,11 \text{ mg.Kg}^{-1}$, para o óleo extraído das sementes de goiaba, e $7,05 \text{ mg.Kg}^{-1}$, para o óleo de sementes de mamão.

Nos óleos de sementes de laranja, limão, tangerina e melancia, a luteína foi o carotenóide predominante. As maiores concentrações foram verificadas nos óleos de limão ($3,53 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e tangerina ($2,29 \text{ mg.Kg}^{-1}$), onde a luteína correspondeu a 80,9 e 64,3% do total de carotenóides, respectivamente. Na Figura 10 é apresentado o cromatograma obtido para análise de carotenóides no óleo de sementes de tangerina. Os teores de luteína obtidos no presente trabalho ($0,15$ - $3,53 \text{ mg.Kg}^{-1}$) foram superiores aos verificados por Parry et al. (2005) em óleos extraídos de sementes de amora ($97,7 \text{ } \mu\text{g.Kg}^{-1}$), framboesa ($78,6 \text{ } \mu\text{g.Kg}^{-1}$) e mirtilo ($60,6 \text{ } \mu\text{g.Kg}^{-1}$). Moreau, Johnston e Hicks (2007) verificaram concentrações de luteína de $1,4$ a $2,1 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ em óleo de milho e de $6,3$ a $25,1 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ em óleo de fibra de milho. A β -criptoxantina foi quantificada apenas nos óleos de sementes de limão, tangerina e mamão. No óleo extraído das sementes de mamão verificou-se as maiores quantidades de carotenóides totais ($7,05 \text{ mg.Kg}^{-1}$), β -criptoxantina ($4,29 \text{ mg.Kg}^{-1}$) e β -caroteno ($2,76 \text{ mg.Kg}^{-1}$). A concentração de β -criptoxantina encontrada no óleo de mamão foi semelhante à verificada por Parry et al. (2006) em óleo de sementes de abóbora ($4,91 \text{ mg.Kg}^{-1}$).

O óleo de sementes de mamão apresentou menor concentração de tocoferóis e maior concentração de carotenóides entre os óleos analisados. Comportamento semelhante

Tabela 14 - Composição de carotenóides (mg.Kg⁻¹) nos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

Óleos	Luteína*	β-criptoxantina *	β-caroteno*	Carotenóides totais
Laranja	0,19 ± 0,00 (59,4)	tr	0,13 ± 0,00 (40,6)	0,32
Limão	3,53 ± 0,50 (80,9)	0,20 ± 0,01 (4,7)	0,63 ± 0,02 (14,4)	4,36
Tangerina	2,29 ± 0,31 (64,3)	0,31 ± 0,00 (8,7)	0,96 ± 0,04 (27,0)	3,56
Melão	tr	tr	0,23 ± 0,00 (100)	0,23
Melancia	0,15 ± 0,02 (68,2)	tr	0,07 ± 0,00 (31,8)	0,22
Mamão	nd	4,29 ± 0,18 (60,9)	2,76 ± 0,09 (39,1)	7,05
Maracujá	tr	nd	tr	-
Goiaba	tr	nd	0,11 ± 0,02 (100)	0,11

* Média ± erro padrão (n = 2).

tr, traços; nd, não detectado.

Valores entre parênteses indicam a porcentagem de cada carotenóide.

pode ser verificado no óleo de oliva que apresenta elevada quantidade de ácidos graxos monoinsaturados, concentração relativamente baixa de tocoferóis e quantidade substancial de carotenóides (KAMAL-ELDIN; ANDERSSON, 1997).

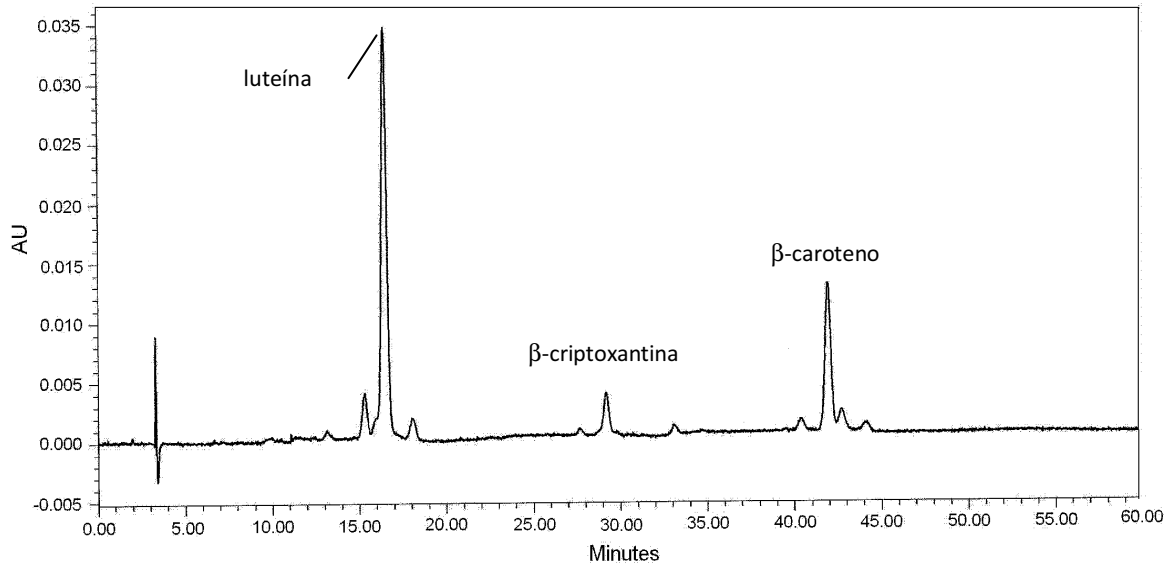


Figura 10 - Cromatograma de análise, por cromatografia líquida de alta eficiência, de carotenóides em óleo extraído de sementes de tangerina. Condições cromatográficas: coluna C18 (3 μm , 150 mm x 4,6 mm); fase móvel acetonitrila:álcool metílico:acetato de etila com fluxo de 0,5 mL.min⁻¹ e eluição gradiente de 95:0:5 a 80:10:10 em 20 min e para 60:20:20 em 30 min; detector UV-visível com arranjo de diodos.

Com exceção do óleo de sementes de maracujá, o β -caroteno foi quantificado nos demais em concentrações que variaram entre 0,07 e 2,76 mg.Kg⁻¹. Comparando-se os teores de β -caroteno obtidos neste trabalho com os de óleos convencionais analisados por Tuberoso et al. (2007) observou-se semelhança entre os óleos extraídos das sementes de laranja (0,13 mg.Kg⁻¹), melancia (0,07 mg.Kg⁻¹), goiaba (0,11 mg.Kg⁻¹) e girassol (0,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$); tangerina (0,96 mg.Kg⁻¹) e milho (0,9 mg.Kg⁻¹); e melão (0,23 mg.Kg⁻¹) e uva (0,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Nenhum carotenóide foi quantificado, pelo método utilizado, no óleo de sementes de maracujá. A presença e identificação de carotenóides já foram confirmadas no maracujá *in natura* (SILVA; MERCADANTE, 2002) e no suco de maracujá (CECCHI; RODRIGUEZ-AMAYA,

1981). No presente estudo, as sementes de maracujá foram lavadas antes da extração do óleo sendo a polpa das frutas totalmente retirada. Tal fato pode explicar a impossibilidade de quantificação de carotenóides no óleo extraído dessas sementes, assim como a baixa quantidade verificada no óleo de sementes de goiaba.

A concentração de carotenóides nos óleos é afetada pelo estágio de maturação da fruta e pelas condições de extração e armazenamento dos mesmos. Óleos extraídos de frutas maduras podem apresentar maior quantidade de pigmentos carotenóides enquanto aqueles obtidos de frutas parcialmente maduras apresentam maior concentração de clorofila (RAMADAN; MÖRSEL, 2003a).

4.6 *Compostos fenólicos totais*

Conforme a Tabela 15, a quantidade de compostos fenólicos totais nos óleos analisados neste trabalho variaram entre 922,92 mg EAG.Kg⁻¹, para o óleo de sementes de goiaba, e 1.428,97 mg EAG.Kg⁻¹, para o óleo de sementes de melão. Nos óleos extraídos de sementes de frutas cítricas, verificaram-se concentrações semelhantes de compostos fenólicos totais: 1.152,88 mg EAG.g⁻¹ para o óleo de laranja; 1.196,71 mg EAG.g⁻¹ para óleo de limão e 1.007,77 mg EAG.g⁻¹ para o óleo de tangerina.

Os valores de compostos fenólicos totais obtidos no presente trabalho são comparáveis aos verificados em outros tipos de óleos. Em óleos extraídos de sementes de condimentos (cebola, salsa, cardamomo, verbasco e cardo) foram verificados valores de compostos fenólicos totais entre 1,50 e 3,35 mg EAG.g⁻¹ (PARRY et al., 2006) e em óleos de sementes de mirtilo, framboesa e amora entre 1,73 e 2,00 mg EAG.g⁻¹ (PARRY et al., 2005). Segundo estes autores, o solvente de extração apresenta forte influência na determinação de compostos fenólicos totais, uma vez que a polaridade do solvente interfere nos tipos de compostos extraídos.

Em óleos de soja, girassol, milho, canola e arroz, extraídos a frio, a quantidade de fenólicos totais variou de 1,26 a 1,48 mg.100 g⁻¹, em equivalentes de ácido caféico (SIGER; NOGALA-KALUCKA; LAMPART-SZCZAPA, 2008) e em óleos de oliva de 135 a 440 mg.Kg⁻¹, em equivalentes de ácido caféico (KOSKI et al., 2002).

Tabela 15 - Compostos fenólicos totais dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

Óleos	Compostos fenólicos* (mg EAG.Kg⁻¹)
Laranja	1.152,88 ± 9,20
Limão	1.196,71 ± 11,22
Tangerina	1.007,77 ± 13,24
Melão	1.428,97 ± 17,00
Melancia	946,97 ± 21,59
Mamão	957,60 ± 14,30
Maracujá	1.314,13 ± 14,43
Goiaba	922,92 ± 10,07

* Média ± erro padrão (n = 3).

O reagente de Folin-Ciocalteu, utilizado na análise dos compostos fenólicos totais, mede a habilidade de um composto ou mistura de compostos em reduzir o ácido fosfomolibdico-fosfotúngstico a um complexo de coloração azul (SWAIN; HILLIS, 1959). No entanto, a presença de compostos facilmente oxidáveis, não considerados como fenólicos, pode resultar na formação de complexos azuis, causando uma superestimação dos compostos fenólicos totais (SINGLETON; ORTHOFER; LAMUELA-RAVENTOS, 1999).

4.7 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa é um importante parâmetro para avaliar as possíveis aplicações dos óleos em alimentos e outros produtos comerciais. Com relação aos óleos analisados neste trabalho, as estabilidades oxidativas variaram entre 4,87, para o óleo de sementes de melancia, e 77,97 horas, para o óleo de sementes de mamão (Figura 11).

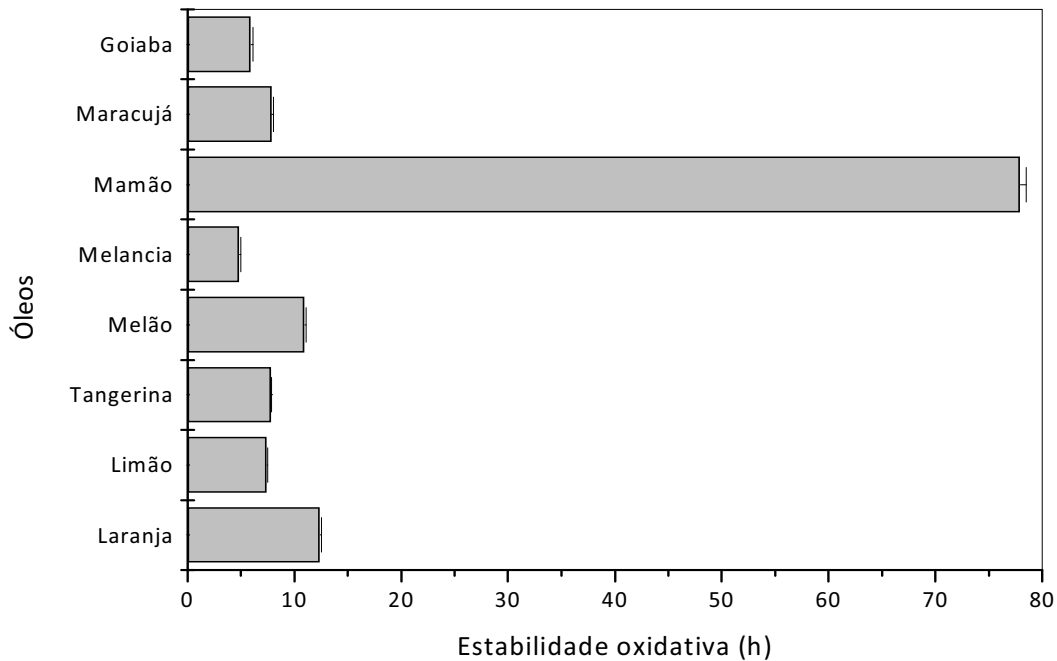


Figura 11 - Estabilidade oxidativa (horas) a 100°C dos óleos extraídos de sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba. As barras horizontais no gráfico representam o erro padrão da média (n = 3).

Poucos dados na literatura relatam elevadas estabilidades oxidativas a 100°C como a obtida para o óleo de mamão. Rosales (1989), analisando amostras de azeite de oliva, verificou valores entre 6,7 e 79,8 horas para a estabilidade oxidativa a 100°C. Em óleos extraídos de amêndoas de pistache e macadâmia foram obtidas estabilidades oxidativas a 98°C de 93 e maiores que 96 horas, respectivamente (SOUZA et al., 2007). Arranz et al. (2008) determinaram a estabilidade oxidativa a 100°C de óleos extraídos de diversas nozes, obtendo os maiores valores para os óleos de avelã (52,7 horas) e de pistache (44,4 horas).

Os valores de estabilidade oxidativa obtidos neste trabalho foram comparados com os verificados por Del Ré (2003) em óleos de soja e girassol à temperatura de 100°C. Os óleos de sementes de laranja (12,43 horas) e melão (10,97 horas) tiveram estabilidade oxidativa bastante semelhante aos dos óleos de soja (12,47 horas) e girassol (10,01 horas), respectivamente. O óleo de sementes de mamão apresentou uma estabilidade 6,3 e 7,8 vezes mais elevada que os óleos de soja e girassol, respectivamente, sugerindo que este óleo

apresenta boa estabilidade quanto à vida de prateleira sem a adição de antioxidantes sintéticos.

Em óleos extraídos de resíduos de laranja, maracujá e goiaba, Kobori e Jorge (2005) encontraram valores para a estabilidade oxidativa a 100°C de 3,25; 16,50 e 20,33 horas, respectivamente. Embora as estabilidades oxidativas tenham sido medidas na mesma temperatura, os valores obtidos não são similares aos encontrados no presente trabalho já que os resíduos eram constituídos por sementes, fibras, cascas e resquícios de polpas, gerando, possivelmente, óleos com composições químicas diversas dos extraídos apenas das sementes das frutas.

Mariod e Matthäus (2008) determinaram a estabilidade oxidativa a 120°C de óleos extraídos de sementes de *Cucumis melo* var. *agrestis* coletadas em províncias do Sudão e obtiveram valores de 5,9 e 5,7 horas. Comparando estes resultados com a estabilidade oxidativa a 100°C do óleo de sementes de melão (*Cucumis melo* var. *inodorus*), observa-se que os resultados são coerentes, uma vez que a medida da estabilidade oxidativa é altamente dependente da temperatura.

Foi realizado o estudo da correlação entre a estabilidade oxidativa e a composição de ácidos graxos nos óleos analisados. Foram obtidas correlações significativas entre a estabilidade oxidativa e a quantidade de ácidos graxos monoinsaturados ($r = 0,96$, $p < 0,001$), quantidade de ácidos graxos poliinsaturados ($r = -0,85$, $p = 0,008$) e porcentagem de ácido linoléico ($r = -0,79$, $p = 0,019$). Tal fato demonstra a influência dos ácidos graxos poliinsaturados, e em especial do ácido linoléico, sobre a estabilidade oxidativa, ou seja, quanto maior a porcentagem destes ácidos nos óleos, menor a resistência dos mesmos à oxidação. Os ácidos graxos insaturados têm diferentes suscetibilidades à oxidação, já sendo conhecido que as taxas oxidativas são mais baixas para substratos monoinsaturados, como o ácido oléico, do que para ácidos graxos poliinsaturados, principalmente linoléico e linolênico (KAMAL-ELDIN, 2006).

Embora os tocoferóis sejam considerados os principais compostos antioxidantes presentes nos óleos vegetais, não foi encontrada correlação significativa entre a composição de tocoferóis e a estabilidade oxidativa nos óleos analisados. Como os óleos contêm quantidades adequadas de tocoferóis, a composição em ácidos graxos é mais importante para a estabilidade oxidativa do que as concentrações de tocoferóis. Além disso, existem outros compostos antioxidantes, como carotenóides e compostos fenólicos, nos óleos

vegetais que podem contribuir para a estabilidade oxidativa dos mesmos, inclusive atuando sinergisticamente com os tocoferóis (BARRERA-ARELLANO et al., 1999; KAMAL-ELDIN, 2006).

Verificou-se ainda, neste estudo, correlação significativa entre a estabilidade oxidativa e as concentrações de carotenóides totais ($r = 0,75$, $p = 0,031$), de β -caroteno ($r = 0,93$, $p = 0,001$) e de β -criptoxantina ($r = 0,99$, $p < 0,001$). Estes coeficientes de correlação foram influenciados principalmente pelo comportamento do óleo de mamão que apresentou a maior estabilidade oxidativa e as concentrações mais elevadas de carotenóides totais, β -caroteno e β -criptoxantina. Assim, entre os compostos antioxidantes analisados, os carotenóides apresentaram a maior influência sobre a estabilidade oxidativa dos óleos.

4.8 Atividade antioxidante

Os resultados da avaliação da atividade antioxidante, concentração eficiente (CE_{50}) e eficiência antirradical dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba são apresentados na Tabela 16. Todos os óleos demonstraram atividade seqüestradora do radical DPPH[•], no entanto, os óleos de sementes de mamão, tangerina e limão foram os menos efetivos. Os demais óleos apresentaram atividade antioxidante superior a 50%, atingindo um valor máximo de 74,25% para o óleo de sementes de melancia.

A quantidade de óleo necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50% (CE_{50}) variou de 7,07 a 34,09 g óleo.g⁻¹ DPPH[•]. Estes valores são bem menores que os obtidos por Arranz et al. (2008) em óleos extraídos de noz (1.514,3 g óleo.g⁻¹ DPPH[•]), amêndoa (712,2 g óleo.g⁻¹ DPPH[•]), avelã (478,5 g óleo.g⁻¹ DPPH[•]), amendoim (1.395,9 g óleo.g⁻¹ DPPH[•]) e pistache (377,9 g óleo.g⁻¹ DPPH[•]).

Os óleos de sementes de melancia e melão apresentaram os maiores valores para a eficiência antirradical, calculada a partir do valor de CE_{50} , com 14,14 e 10,66 x 10⁻², respectivamente. A eficiência antirradical dos óleos analisados seguiu a seqüência: melancia > melão > maracujá > laranja > goiaba > limão > tangerina > mamão. Em óleos de sementes de soja, girassol, canola e milho, a eficiência antirradical máxima obtida foi de 10,31 x 10⁻² para o óleo de canola (SIGER; NOGALA-KALUCKA; LAMPART-SZCZAPA, 2008).

Tabela 16 - Atividade antioxidante, concentração eficiente e eficiência antirradical dos óleos extraídos das sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba.

Óleos	Atividade antioxidante* (%)	CE ₅₀ (g óleo.g ⁻¹ DPPH [•])	Eficiência antirradical (x 10 ⁻²)
Laranja	54,20 ± 0,22	10,75	9,30
Limão	29,25 ± 0,35	18,58	5,38
Tangerina	25,56 ± 0,32	24,87	4,02
Melão	67,41 ± 0,10	9,38	10,66
Melancia	74,25 ± 0,09	7,07	14,14
Mamão	21,51 ± 0,38	34,09	2,93
Maracujá	57,31 ± 0,23	10,62	9,42
Goiaba	53,22 ± 0,20	12,88	7,76

* Média ± erro padrão (n = 3).

CE₅₀, quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50%.

As porcentagens de DPPH[•] remanescentes após 30 minutos de reação entre os óleos analisados e o radical DPPH[•] são apresentadas na Figura 12. Apenas os óleos de sementes de melão, melancia e maracujá atingiram consumo de DPPH[•] maior que 50%, indicando maior atividade seqüestradora de radicais nestes óleos. O óleo de sementes de mamão reagiu com apenas 20% aproximadamente dos radicais DPPH[•]. Os óleos que apresentaram maior reatividade com o DPPH[•] (melancia > melão > maracujá > laranja > goiaba) provavelmente contêm compostos seqüestradores de radicais livres que reagiram diretamente com os radicais DPPH[•], desativando-os.

A atividade antioxidante correlacionou-se significativamente com a quantidade de tocoferóis totais (r = 0,93, p = 0,001) e de γ-tocoferol (r = 0,82, p = 0,013), ou seja, óleos com maiores concentrações de tocoferóis apresentaram maiores atividades seqüestradoras de radicais.

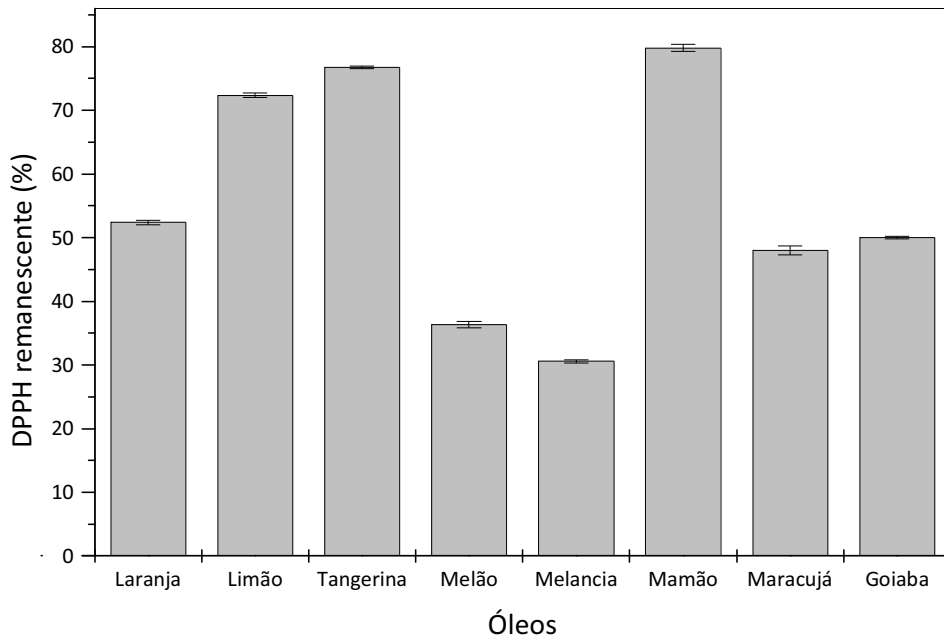


Figura 12 - Atividade seqüestradora do radical DPPH[•], expressa como porcentagem de DPPH[•] remanescente, dos óleos extraídos de sementes de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, mamão, maracujá e goiaba. As barras verticais no gráfico representam o erro padrão da média (n = 3).

Os tocoferóis são capazes de doar hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos formando produtos relativamente estáveis, sendo o δ - e γ -tocoferol antioxidantes mais ativos que o α - e o β - (SCHMIDT; POKORNÝ, 2005). Observou-se, assim, que nos óleos analisados a estabilidade oxidativa foi influenciada pela composição de carotenóides, enquanto que a atividade antioxidante sofreu influência da composição de tocoferóis.

Por outro lado, não foi verificada correlação significativa entre compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante. Arranz et al. (2008) também não encontraram correlação entre a quantidade de polifenóis e a atividade antioxidante determinada pelo método do DPPH[•] em óleos extraídos de diferentes variedades de nozes. Já Siger, Nogala-Kalucka e Lampart-Szczapa (2008) verificaram correlação significativa ($r = 0,87$, $p < 0,05$) entre o conteúdo de compostos fenólicos totais e a atividade seqüestradora do radical DPPH[•] em óleos extraídos a frio de diversas sementes entre elas soja, girassol, milho e canola.

Finalmente, a atividade antioxidante não se correlacionou significativamente com a estabilidade oxidativa dos óleos analisados no presente estudo. Na literatura, apenas Arranz et al. (2008) encontraram correlação significativa entre os métodos de DPPH[•] e Rancimat, entretanto, segundo estes autores a comparação entre os dois métodos é difícil uma vez que cada um deles foca diferentes aspectos da capacidade antioxidante dos óleos.

4.9 *Potencial econômico*

Aproximadamente dois terços dos óleos e gorduras vegetais são utilizados pela indústria de alimentos, sendo o restante destinado a outros propósitos industriais como na manufatura de tintas, sabões, lubrificantes, cosméticos e medicamentos.

Em geral, a média de rendimento lipídico das sementes analisadas foi elevada, viabilizando a extração industrial. Os óleos de sementes de goiaba e maracujá demonstraram especial potencial para a indústria de alimentos, pois apresentaram as maiores porcentagens de ácidos graxos insaturados e as menores porcentagens de ácidos graxos saturados, perfil este considerado ideal para óleos comestíveis. De maneira geral, no entanto, todos os óleos analisados podem ser utilizados no preparo de alimentos, como óleo para salada ou na formulação de margarina, já que tiveram quantidades significativas de ácidos linoléico e oléico.

Uma tendência atual é o consumo de óleos não convencionais extraídos a frio. A extração a frio não envolve o uso de solventes orgânicos nem de elevadas temperaturas, originando um óleo livre de contaminantes químicos e com maior retenção de componentes benéficos presentes naturalmente nas sementes incluindo ácidos graxos essenciais e compostos antioxidantes. A comercialização dos óleos estudados neste trabalho extraídos a frio pode ser considerada, principalmente do óleo de sementes de mamão que apresentou uma composição semelhante à do óleo de oliva e uma elevada estabilidade oxidativa. Vale ressaltar que para o processamento em pequena escala é importante selecionar uma semente com um conteúdo oleaginoso por volta de 30% a fim de assegurar um bom rendimento em óleo. Assim, as sementes de laranja, limão, tangerina, mamão e maracujá seriam mais apropriadas para este fim.

A classificação dos óleos, conforme o índice de iodo, em secativo, semi-secativo e não secativo permite conhecer quais seus possíveis usos industriais. Os óleos secativos apresentam importância comercial uma vez que podem ser utilizados pela indústria química na produção de tintas e vernizes. O óleo de sementes de goiaba apresentou estas características. Juntamente com um grupo intermediário de óleos, denominados semi-secativos, os óleos não secativos são usados, principalmente, na manufatura de sabão e detergente (JANICK, 2002).

O uso de lipídios na indústria cosmética depende de inúmeros fatores relacionados a aspectos sensoriais, a presença de ácidos graxos específicos, a estabilidade do lipídio e a presença de frações lipídicas que forneçam algum benefício ao produto final. Lipídios com alta porcentagem de ácidos graxos monoinsaturados, como o óleo de sementes de mamão, são usados, principalmente, na formulação de cremes faciais, condicionadores de cabelo, protetores solares e como óleos para banho. Os óleos com alta porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados, como os óleos de laranja, limão, tangerina, melão, melancia, maracujá e goiaba, são utilizados como agentes condicionantes para pele e cabelo e numa grande variedade de produtos para maquiagem (RIEGER, 1996). Assim, todos os óleos analisados neste trabalho apresentam potencial para serem utilizados na produção de cosméticos.

Na indústria cosmética, os tocoferóis são usados em fluidos condicionantes para cabelos, xampus, cremes para pentear e outros produtos; na indústria farmacêutica, são usados como suplemento de vitamina E na manufatura de tabletes vitamínicos; e na indústria alimentícia são utilizados como antioxidantes em alimentos desidratados, óleos vegetais, pescados, massas, batatas fritas, entre outros. Os óleos de melancia, maracujá e melão que apresentaram as maiores concentrações de tocoferóis totais podem ser utilizados com estas finalidades.

Para produção de biodiesel, podem ser utilizados todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos, gorduras animais e até mesmo óleos e gorduras residuais. O aproveitamento de resíduos de sementes de frutas é mais uma fonte energética considerável e de grande utilidade para novos procedimentos tecnológicos visando a produção de biodiesel. Em estudo sobre o uso do óleo de sementes de melões oriundos da região nordeste do Brasil para a produção de biodiesel, Athayde-Filho et al. (2006) concluíram que o aproveitamento deste óleo para fins energéticos é um processo viável

devido, sobretudo, à composição de ácidos graxos, constituída principalmente dos ácidos oléico e linoléico, e ao alto rendimento de conversão dos triacilgliceróis em ésteres metílicos (95,4-98,9%). Assim, os óleos das demais sementes analisadas neste trabalho também podem ser considerados viáveis para a produção de biodiesel uma vez que apresentaram composições de ácidos graxos similares a óleos vegetais convencionais como soja, milho e algodão.

5 CONCLUSÕES

Levando-se em consideração o conjunto das análises realizadas algumas conclusões podem ser extraídas quanto à composição química das sementes e dos óleos analisados:

- Todas as sementes constituíram fontes significativas de lipídios, especialmente as sementes de laranja e tangerina, indicando a extração de óleo das mesmas como alternativa para o aproveitamento comercial de resíduos de frutas;

- As sementes apresentaram elevadas porcentagens de carboidratos e fibras, assim como quantidades consideráveis de proteínas, podendo, assim, serem utilizadas na alimentação humana e animal;

- As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos das sementes foram comparáveis a de óleos convencionais e de boa qualidade;

- Com relação à composição em ácidos graxos, os ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1 n-9), linoléico (C18:2 n-6) e araquídico (C20:0) foram quantificados em todos os óleos analisados. Nenhum dos óleos analisados apresentou elevadas quantidades de ácido linolênico (C18:3 n-3), sendo as maiores porcentagens verificadas nos óleos extraídos de sementes de frutos cítricos na ordem limão > laranja > tangerina;

- Altas porcentagens de ácidos graxos insaturados foram verificadas em todos os óleos com predominância dos ácidos oléico, no óleo de sementes de mamão, e linoléico nos demais. Tal fato favorece o uso dos mesmos para fins alimentícios e como matéria-prima para as indústrias farmacêutica e de cosméticos;

- O óleo de sementes de mamão apresentou alta quantidade de ácidos graxos monoinsaturados, demonstrando potencial para tornar-se uma nova fonte de óleo “alto-oléico”;

- Com exceção do óleo de sementes de mamão, os demais apresentaram quantidades consideráveis de tocoferóis totais podendo ser considerados como fontes de tocoferóis, principalmente α - e γ -tocoferol;

- Os principais carotenóides quantificados nos óleos analisados foram luteína, β -criptoxantina e β -caroteno. Nenhum carotenóide foi quantificado, pelo método utilizado, no óleo de sementes de maracujá;

- Todos os óleos apresentaram significantes teores de compostos fenólicos totais, podendo ser considerados como uma boa fonte destes compostos;

- Observou-se elevada estabilidade oxidativa à temperatura de 100°C nos óleos de sementes de mamão, laranja e melão sem a adição de antioxidantes sintéticos o que revela, além de uma longa vida de prateleira, a potencial aplicabilidade dos mesmos em processos que utilizam elevada temperatura;

- A estabilidade oxidativa dos óleos analisados parece ser influenciada pela quantidade de ácidos graxos insaturados, em especial de ácido linoléico, e pela concentração de carotenóides totais, principalmente β -caroteno e β -criptoxantina;

- Todos os óleos demonstraram capacidade para seqüestrar radicais livres, o que pode ser verificado pela interação dos mesmos com o radical DPPH[•]. A eficiência antirradical dos óleos analisados seguiu a ordem melancia > melão > maracujá > laranja > goiaba > limão > tangerina > mamão. Tal fato leva a crer que os óleos extraídos de sementes destas frutas podem apresentar benefícios quando ingeridos, combatendo radicais livres *in vivo*;

- A atividade antioxidante foi influenciada pela concentração de tocoferóis totais presentes nos óleos, principalmente de γ -tocoferol;

- Finalmente, analisando a composição e as propriedades gerais dos óleos obtidos das sementes de frutas, pode-se verificar possíveis potenciais para o uso dos mesmos tanto em alimentos como nas indústrias química, farmacêutica e cosmética. Tal fato pode agregar valor a produtos que na maioria das vezes são descartados na forma de resíduos, aumentando as fontes viáveis de matéria-prima e diminuindo o desperdício.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJEWOLE, K.; ADEYEYE, A. Characterisation of Nigerian citrus seed oils. **Food Chemistry**, London, v. 47, n. 1, p. 77-78, 1993.

AKPINAR, N.; AKPINAR, M. A.; TÜRKÖGLÜ, S. Total lipid content and fatty acid composition of the seeds of some *Vicia* L. species. **Food Chemistry**, London, v. 74, n. 4, p. 449-453, 2001.

AL-KHALIFA, A. S. Physicochemical characteristics, fatty acid composition, and lipoxygenase activity of crude pumpkin and melon seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 44, n. 4, p. 964-966, 1996.

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

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

ANUÁRIO DA FRUTICULTURA BRASILEIRA. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2009. 137 p.

ANWAR, F. et al. Physico-chemical characteristics of citrus seeds and seed oils from Pakistan. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 85, n. 4, p. 321-330, 2008.

AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. Arlington: AOAC, 1995.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS, 1993.

AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS, 2003.

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

ARRANZ, S. et al. Comparison between free radical scavenging capacity and oxidative stability of nut oils. **Food Chemistry**, London, v. 110, n. 4, p. 985-990, 2008.

ATHAYDE-FILHO, P. F. et al. Estudos de sementes não-convencionais para obtenção de biodiesel - caracterização do biodiesel de melão (*Cucumis melo* L.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DA REDE DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília. **Artigos técnico-científicos...** Disponível em: < <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Estudios%20de%20Sementes24.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2009.

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

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

BARRERA-ARELLANO, D. et al. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 79, n. 13, p. 1923–1928, 1999.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 113-123, 2006.

BARTHOLO, G. F. Perdas e qualidade preocupam. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 17, n. 179, p. 3, 1994.

BASU, H. et al. Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 78, n. 7, p. 665-675, 2001.

BEARDSELL, D. et al. Health promoting constituents in plant derived edible oils. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 9, n. 1, p. 1-34, 2002.

BEBES, S. et al. Date seed oil: phenolic, tocopherol and sterol profiles. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 11, n. 4, p. 251-265, 2004.

BERNARDINO, N. A.; ORTÍZ, M. A.; MARTÍNEZ, A. A.; DÁVILA, O. G. Guava seed protein isolate: function and nutrition characterization. **Journal of Food Biochemistry**, Westport, v. 25, n. 1, p. 77-90, 2001.

BINKOSKI, A. E. et al. Balance of unsaturated fatty acids is important to a cholesterol-lowering diet: comparison of mid-oleic sunflower oil and olive oil on cardiovascular disease risk factors. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 105, n. 7, p. 1080-1086, 2005.

BLEKAS, G.; TSIMIDOU, M.; BOSKOU, D. Contribution of α -tocopherol to olive oil stability. **Food Chemistry**, London, v. 52, n. 3, p. 298-294, 1995.

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

BORGES, S. V. et al. Chemical composition of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam) seeds. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 49-52, 2007.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BURNS, J. et al. Relationship among antioxidant activity, vasodilatation capacity, and phenolics content of red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 48, n. 2, p. 220-230, 2000.

CALLAWAY, J. C. Hempseed as a nutritional resource: an overview. **Euphytica**, Wageningen, v. 140, n. 1-2, p. 65-72, 2004.

CARRERO, J. J. et al. Efectos cardiovasculares de los ácidos grasos omega-3 y alternativas para incrementar su ingesta. **Nutrición Hospitalaria**, Madrid, v. 20, n. 1, p. 63-69, 2005.

CECCHI, H. A.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenóides e valor de vitamina A em suco de maracujá processado. **Ciência e Cultura**, Campinas, v. 33, p. 72-76, 1981.

CHAU, C. F.; HUANG, Y. L. Characterization of passion fruit seed fibres - a potencial fibre source. **Food Chemistry**, London, v. 85, n. 2, p. 189-194, 2004.

CHING, L. S.; MOHAMED, S. Alpha-tocopherol content in 62 edible tropical plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 49, n. 6, p. 3101-3105, 2001.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2008.

CONNOR, W. E. Importance of n-3 fatty acids in health and disease. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 71, Suppl., p. 171S-175S, 2000.

CORBETT, P. It's time for an oil change! Opportunities for high-oleic vegetable oils. **Inform**, Boulder, v. 14, p. 480-481, 2003.

DARSHAN, S. K.; RUDOLPH, I. L. Effect of fatty acids of ω -6 and ω -3 type on human status and role of eicosanoids. **Nutrition**, New York, v. 16, n. 2, p. 143-145, 2000.

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

DE SÁ, M. C.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of cooked green vegetables from restaurants. **Food Chemistry**, London, v. 83, n. 4, p. 595-600, 2003.

DEL RÉ, P.V. **Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 121 f. 2003.

DESHPANDE, S. S.; DESHPANDE, U. S.; SALUNKHE, D. K. Nutritional and health aspects of food antioxidants. In: MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S.; SALUNKHE, D. K. (Eds.) **Food antioxidants: technological, toxicological, and health perspectives**. Marcel Dekker: New York, 1996, p. 361-469.

D'IMPERIO, M. et al. Statistical analysis on Sicilian olive oils. **Food Chemistry**, London, v. 102, n. 3, p. 956-965, 2007.

DUBOIS, V. et al. Fatty acid profiles of 80 vegetables oils with regard to their nutritional potential. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 109, n. 7, p. 710-732, 2007.

DUNFORD, N. T. Health benefits and processing of lipid-based nutritionals. **Food Technology**, Chicago, v. 55, n. 11, p. 38-44, 2001.

EL-ADAWY, T. A.; TAHA, K. M. Characteristics and composition of different seed oils and flours. **Food Chemistry**, London, v. 74, n. 1, p. 47-54, 2001.

EL BEITUNE, P. et al. Deficiência da vitamina A e associações clínicas: revisão. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 53, n. 4, p. 355-363, 2003.

ENNOURI, M. et al. Fatty acid composition and rheological behaviour of prickly pear seed oils. **Food Chemistry**, London, v. 93, n. 3, p. 431-437, 2005.

EVANS, H. M.; BISHOP, K. S. On the existence of a hitherto unrecognized dietary factor essential for reproduction. **Science**, [S.l.], v. 56, n. 1458, p. 650-651, 1922.

FADAVI, A.; BARZEGAR, M.; AZIZI, M. H. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 6, p. 676-680, 2006.

FERRARI, R. A. Componentes minoritários de óleos vegetais. **Óleos & Grãos**, São Caetano do Sul, v. 9, n. 58, p. 20-28, 2001.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá - aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

GARCIA, D. et al. Características físico-químicas y composición de ácidos grasos del aceite crudo extraído de residuos de mora (*Rubus glaucus* Benth). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 54, n. 3, p. 259-263, 2003.

GAYDOU, E. M.; RAMANOELINA, A. R. P. Evaluation of by-products of the passion fruit juice industry: fatty acid and sterol composition of the seed oil. **Fruits**, Paris, v. 38, n. 10, p. 699-703, 1983.

GRAMS, G. W.; ESKINS, K. Dye-sensitized photooxidation of tocopherols: correlation between singlet oxygen reactivity and vitamin E activity. **Biochemistry**, Easton, v. 11, n. 4, p. 606-608, 1972.

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

HAIYAN, Z. et al. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils. **Food Chemistry**, London, v. 100, n. 4, p. 1544-1551, 2007.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais**. São Paulo: Secretaria de Estado da Indústria, 1982.

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

HORROCKS, L. A., YEO, Y. K. Health benefits of docosahexaenoic acid (DHA). **Pharmacological Research**, London, v. 40, n. 3, p. 211-225, 1999.

HU, M., AO, Y. Characteristics of some nutritional composition of melon (*Cucumis melo* hybrid 'ChunLi. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 42, n. 12, p. 1397-1401, 2007.

IBRAF (INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS). **Produção brasileira de frutas frescas 2007**. Disponível em: <http://www.ibraf.org.br/estatisticas/ProducaoBrasileiradeFrutas2007.pdf>. Acesso em: 01 maio 2009.

JADHAV, S. J. et al. Lipid oxidation in biological and foods system. In: MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S.; SALUNKHE, D. K. (Eds.) **Food antioxidants: technological, toxicological, and health perspectives**. Marcel Dekker: New York, 1996, p. 5-62.

JARDINI, F. A.; MANCINI FILHO, J. Composição centesimal e perfil dos ácidos graxos da romã (*Punica granatum* L.) cultivada no Brasil. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 21, n. 148, p. 81-85, 2007.

JANICK, J. Vegetable oils, fats, and waxes. **Tropical horticulture**, Purdue University, 2002. Disponível em: < http://www.hort.purdue.edu/newcrop/tropical/lecture_23/oils_R.html>. Acesso em 14 maio 2009.

JONES, P. J. H.; KUBOW, S. Lipídios, esteróis e seus metabólitos. In: SHILS, M. E. et al. (Eds.) **Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença**. Manole: Barueri, 2003, p. 71-101.

KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. **Food Chemistry**, London, v. 71, n. 1, p. 67-70, 2000.

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

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

KAMAL-ELDIN, A.; ANDERSSON, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 74, n. 4, p. 375-380, 1997.

KAMAL-ELDIN, A. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 108, n. 12, p. 1051-1061, 2006.

KIMURA, M., RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food Chemistry**, London, v. 78, n. 3, p. 389-398, 2002.

KING, A.; YOUNG, G. Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals. **Journal of the American Dietetic Association**, Chicago, v. 99, n. 2, p. 213-218, 1999.

KINSELLA, J. E. et al. Possible mechanisms for the protective role antioxidants in wine and plant foods. **Food Technology**, Chicago, v. 47, n. 4, p. 85-89, 1993.

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

KOSKI, A. et al. Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 214, n. 4, p. 271-360, 2002.

KRIS-ETHERTON, P. M. et al. Dietary stearic acid and risk of cardiovascular disease: intake, sources, digestion, and absorption. **Lipids**, Champaign, v. 40, n. 12, p. 1193-1200, 2005.

LÁSZTITY, R. **The chemistry of cereal proteins**. 2th ed. CRC Press: Boca Raton, 1996, p. 4.

LAZOS, E. S.; SERVOS, D. C. Nutritional and chemical characteristics of orange seed oil. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 39, n. 4-5, p. 232-234, 1988.

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

LORENZI, H. et al. **Frutas brasileiras e exóticas cultivadas (de consumo *in natura*)**. São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2006.

MABALEHA, M. B.; MITEI, Y. C.; YEBOAH, S. O. A comparative study of the properties of selected melon seed oils as potential candidates for development into commercial edible vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 84, n. 1, p. 31-36, 2007.

MADHAVI, D. L.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Technological aspects of food antioxidants. In: MADHAVI, D. L.; DESHPANDE, S. S.; SALUNKHE, D. K. (Eds.) **Food antioxidants: technological, toxicological, and health perspectives**. Marcel Dekker: New York, 1996, p. 159-265.

MARFO, E. K.; OKE, O. L.; AFOLABI, O. A. Chemical composition of papaya (*Carica papaya*) seeds. **Food Chemistry**, London, v. 22, n. 4, p. 259-266, 1986.

MARIOD, A.; MATTHÄUS, B. Fatty acids, tocopherols, sterols, phenolic profiles and oxidative stability of *Cucumis melo* var. *agrestis* oil. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 15, n. 1, p. 56-67, 2008.

MARTIN, C. A. et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 6, p. 761-770, 2006.

MARTÍNEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M. J.; ROS, G. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 50, n. 1, p. 5-18, 2000.

MASSON, L.; CAMILO, C.; TORIJA, M. E. Caracterización del aceite de coquito de palma chilena (*Jubaea chilensis*). **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 59, n. 1, p. 33-38, 2008.

MASSON, L. et al. New sources of oilseeds from Latin American native fruits. **Natural Product Communications**, S.I., v. 3, n. 3, p. 357-362, 2008.

MATTHÄUS, B. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 12, p. 3444-3452, 2002.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Estabilidad de los pigmentos carotenoides en los alimentos. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 54, n. 2, p. 209-215, 2004a.

MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, A. J.; VICARIO, I. M.; HEREDIA, F. J. Importancia nutricional de los pigmentos carotenoides. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 54, n. 2, p. 149-155, 2004b.

MELLO, M. L. S.; NARAIN, N.; BORA, P. S. Characterisation of some nutritional constituents of melon (*Cucumis melo* hibrid AF-522) seeds. **Food Chemistry**, London, v. 68, n. 4, p. 411-414, 2000.

MELLO, M. L. S.; BORA, P. S.; NARAIN, N. Fatty and amino acids composition of melon (*Cucumis melo* Var. *saccharinus*) seeds. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 14, n. 1, p. 69-74, 2001.

MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P. R.; VAN BEEK, T. A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. **Food Chemistry**, London, v. 85, n. 2, p. 231-237, 2004.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutraceuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Goiânia, v. 3, n. 2, p. 109-122, 2006.

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

NASIFF-HADAD, A.; MERIÑO-IBARRA, E. Ácidos grasos omega-3: pescados de carne azul y concentrados de aceites de pescado. Lo bueno y lo malo. **Revista Cubana de Medicina**, La Habana, v. 42, n. 2, p. 49-55, 2003.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 225-319.

OLSON, J. A. Carotenoids and human health. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 49, n. 1, p. 75-115, 1999.

OOMAH, B. D. et al. Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil. **Food Chemistry**, London, v. 69, n. 2, p. 187-193, 2000.

ORTHOEFER, F. T. Vegetable oils. In: BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fat products**. 5. ed. New York: John Wiley, 1996. p. 19-43.

PARKER, T. D. et al. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 4, p. 1240-1243, 2003.

PARRA, R. G. C.; DUAILIBI, S. R. Uso de alimentos funcionais: os principais e as quantidades necessárias para se obter o apelo de saudabilidade. In: TORRES, E. A. F. S. (Ed.) **Alimentos do milênio: importância dos transgênicos, funcionais e fitoterápicos para a saúde**. São Paulo: Signus Editora, 2002, p. 1-14.

PARRY, J. et al. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PARRY, J. et al. Characterization of cold-pressed onion, parsley, cardamom, mullein, roasted pumpkin, and milk thistle seed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 83, n. 10, p. 847-854, 2006.

PEREIRA, S. Casca e sementes de maracujá geram produtos de alto valor no mercado. Disponível em: < <http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2007/abril/foldernoticia.2007-04-02.8180379485/>>. 2007. Acesso em: 01 maio 2009.

PIOMBO, G. et al. Characterization of the seed oils from kiwi (*Actinidia chinensis*), passion fruit (*Passiflora eulis*) and guava (*Psidium guajava*). **Oléagineux, corps gras, lipides**, Montrouge, v. 13, n. 2-3, p. 195-199, 2006.

PUANGSRI, T.; ABDULKARIM, S. M.; GHAZALI, H. M. Properties of *Carica papaya* L. (papaya) seed oil following extractions using solvent and aqueous enzymatic methods. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 12, n. 1, p. 62-76, 2005.

RABASCALL, N. H.; RIERA, J. B. Variaciones del contenido en tocoferoles y tocotrienoles durante los procesos de obtención e hidrogenación de aceites comestibles. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 38, n. 3, p. 145-148, 1987.

RAMADAN, M. F.; MÖRSEL, J. T. Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.). **Food Chemistry**, London, v. 82, n. 3, p. 339-345, 2003a.

RAMADAN, M. F.; MÖRSEL, J. T. Oil goldenberry (*Physalis peruviana* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 4, p. 969-974, 2003b.

RAMARATHNAM, N. et al. The contribution of plant food antioxidants to humans health. **Trends Food Science & Technology**, Cambridge, v. 6, n. 3, p. 75-82, 1995.

REDA, S. Y. et al. Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 672-676, 2005.

RIEGER, M. Use de natural fats and oils in cosmetics. In: BAILEY, A. E. **Bailey's industrial oil & fat products**. 5. ed. New York: John Wiley, 1996. p. 349-380.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenóides: estrutura, propriedades e funções. In: RODRÍGUEZ-AMAYA, D. B.; PASTORE, G. M. (Eds.) **Ciência de alimentos: avanços e perspectivas na América Latina**. Campinas: Fundação Cargill, 1997, p. 21-31.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. Washington: ILSI Press, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Brazil: a bounty of carotenoid sources. **Sight and Life Newsletter**, Basel, n. 4, p. 3-9, 2002.

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

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

SABUDAK, T. Fatty acid composition of seed and leaf oils of pumpkin, walnut, almond, maize, sunflower and melon. **Chemistry of Natural Compounds**, New York, v. 43, n. 4, p. 465-467, 2007.

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

SALUNKHE, D. K.; KADAM, S. S. **Handbook of fruit science and technology: production, composition, storage and processing**. New York: Marcel Dekker, 1995.

SANHUEZA, J.; NIETO, S.; VALENZUELA, A. Acido docosahexaenoico (DHA), desarrollo cerebral, memoria y aprendizaje: la importancia de la suplementación perinatal. **Revista Chilena de Nutrición**, Santiago, v. 31, n. 2, p. 84-92, 2004.

SCHAEFER, E. J. Effects of dietary fatty acids on lipoproteins and cardiovascular disease risk: summary. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 65, Suppl., p. 1655S-1656S, 1997.

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

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Lancaster: Technomic, 1995.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P. K.; WANASUNDARA, P. D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 32, n. 1, p. 67-103, 1992.

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

SILVA, S. R.; MERCADANTE, A. Z. Composição de carotenóides de maracujá amarelo (*Passiflora edulis flavicarpa*) *in natura*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 254-258, 2002.

SIMOPOULOS, A. P.; NORMAN, H. A.; GILLASPY, J. E. Purslane in human nutrition and its potential for world agriculture. **World Review of Nutrition and Dietetics**, Basel, v. 77, p. 47-74, 1995.

SIMOPOULOS, A. P.; LEAF, A.; SALEM, N. Essentiality of and recommended dietary intakes for omega-6 and omega-3 fatty acids. **Annals of Nutrition & Metabolism**, Basel, v. 43, n. 2, p. 127-130, 1999.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in wild plants, nuts and seeds. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, S.I., v. 11, n. 6, p. S163-S173, 2002.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-6/ omega-3 essential fatty acid ratio and chronic diseases. **Food Reviews International**, New York, v. 20, n. 1, p. 77-90, 2004.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substances and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, New York, v. 299, p. 152-178, 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.

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

SOKOL, R. J. Vitamin E. In: ZIEGLER, E. E.; FILER, L. J. (Eds.) **Present knowledge in nutrition**. Washington: ILSI Press, 1996, p. 130-216.

SOMERVILLE, C. et al. Lipids. In: BUCHANAN, B.; GRUISSEM, W.; JONES, R. (Eds.) **Biochemistry & molecular biology of plants**. Rockville: American Society of Plant Physiologists, 2000, p. 456-527.

SOUSA, C. M. M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, D. F. S. et al. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

SWAIN, T.; HILLIS, W.E. The phenolics constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 10, n. 1, p. 63-68, 1959.

TAKEMOTO, E. et al. Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 113-117, 2001.

TRABER, M. G.; PACKER, L. Vitamin E: beyond antioxidant function. **American Journal of Clinical Nutrition**, New York, v. 62, Suppl., p. 1501S-1509S, 1995.

TUBEROSO, C. I. G. et al. Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use. **Food Chemistry**, London, v. 103, n. 4, p. 1494-1501, 2007.

TUCK, K. L.; HAYBALL, P. J. Major phenolic compounds in olive oil: metabolism and health effects. **Journal of Nutritional Biochemistry**, Stoneham, v. 13, n. 11, p. 636-644, 2002.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I. **Lipídeos: aspectos funcionais e novas tendências**. Campinas: ITAL, 2002.

UAUY, R. et al. Essential fatty acids in visual and brain development. **Lipids**, Champaign, v. 36, n. 9, p. 885-895, 2001.

USDA (United States Department of Agriculture). **World agricultural production**. 2009. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/wap/circular/2009/09-05/productionfull05-09.pdf>. Acesso em: 18 maio 2009.

VALAVANIDIS, A. et al. Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, n. 4, p. 2358-2365, 2004.

VAN DE MARK, M. R.; SANDEFUR, K. Vegetable oils in paint and coatings. In: ERHAN, S. Z. **Industrial uses of vegetable oils**. Champaign: AOCS Press, 2005. p. 143-162.

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

YANTY, N. A. M. et al. Physicochemical properties of *Cucumis melo* var. *inodorus* (honeydew melon) seed and seed oil. **Journal of Food Lipids**, Trumbull, v. 15, n. 1, p. 56-67, 2008.

YU, L. L.; ZHOU, K. K.; PARRY, J. Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils. **Food Chemistry**, London, v. 91, n. 4, p. 723-729, 2005.

ZAMBIAZI, R. C.; ZAMBIAZI, M. Vegetable oil oxidation: effect of endogenous components. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 34, n. 1, p. 22-32, 2000.