

Estabilidade oxidativa de óleos de sementes de cucurbitáceas



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Hortaliças
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

BOLETIM DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO 185

Estabilidade oxidativa de óleos de sementes de cucurbitáceas

*Iriani Rodrigues Maldonade
Maria Isabel Ordoñez Lozada
Livia de Lacerda de Oliveira
Geovani Bernardo Amaro*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na

Embrapa Hortaliças

Rodovia BR-060, trecho Brasília-Anápolis, km 9
Caixa Postal 218
Brasília-DF
CEP 70.275-970
Fone: (61) 3385.9000
Fax: (61) 3556.5744
www.embrapa.br/fale-conosco/sac
www.embrapa.br

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Hortaliças

Presidente
Henrique Martins Gianvecchio Carvalho

Editora Técnica
Flávia M. V. T. Clemente

Secretária
Clidíneia Inez do Nascimento

Membros
Geovane Bernardo Amaro
Lucimeire Pilon
Raphael Augusto de Castro e Melo
Carlos Alberto Lopes
Marçal Henrique Amici Jorge
Alexandre Augusto de Moraes
Giovani Olegário da Silva
Francisco Herbeth Costa dos Santos
Caroline Jácome Costa
Iriani Rodrigues Maldonade
Francisco Vilela Resende
Italo Moraes Rocha Guedes

Supervisor Editorial
George James

Normalização Bibliográfica
Antonia Veras de Souza

Tratamento de ilustrações
André L. Garcia

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
André L. Garcia

Foto da capa
Iriani Rodrigues Maldonade

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Hortaliças

Estabilidade oxidativa de óleos de sementes de cucurbitáceas / Iriani Rodrigues Maldonade ...
[et al.]. - Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2019.
20 p. : il. color. (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Hortaliças,
ISSN 1677-2229 ; 185).

1. Abóbora. 2. Abobrinha. 3. Rancimat. 4. Ácido graxo. I. Maldonade, Iriani Rodrigues.
II. Embrapa Hortaliças. III. Série.

CDD 635.62

Sumário

Resumo	7
Abstract	9
Introdução.....	11
Material e Métodos	12
Resultados e Discussão	13
Conclusões.....	17
Referências	17

Estabilidade oxidativa de óleos de sementes de cucurbitáceas

Iriani Rodrigues Maldonade¹

Maria Isabel Ordoñez Lozada²

Livia de Lacerda de Oliveira³

Geovani Bernardo Amaro⁴

Resumo – Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade oxidativa dos óleos extraídos de sementes de cucurbitáceas para uso culinário. Para tanto, os lipídeos foram extraídos de amostras de sementes de *C. maxima*, *C. moschata* e *C. pepo* com éter de petróleo a 55 °C (Soxhlet) por 5 h. Após a evaporação do solvente, as amostras de óleo foram usadas para avaliação da estabilidade oxidativa, pelo método Rancimat, segundo o método EN 14112. Utilizou-se o óleo de soja comercial para efeito de comparação. Os resultados mostraram que os óleos de sementes de cucurbitáceas têm boa estabilidade à oxidação, sendo que o óleo extraído de *C. pepo* foi o que apresentou maior estabilidade oxidativa nas condições analisadas.

Termos para indexação: abóbora, abobrinha, *Cucurbita* sp, Rancimat, ácidos graxos

¹ Engenheira de alimentos, doutora em Ciência de Alimentos, pesquisadora da Embrapa Hortaliças, Brasília, DF.

² Engenheira agroindustrial, doutoranda em Nutrição Humana, Universidade de Brasília, DF.

³ Engenheira de alimentos, doutora em Nutrição, docente do departamento de Nutrição, Universidade de Brasília, DF.

⁴ Engenheiro-agrônomo, doutor em Melhoramento, pesquisador da Embrapa Hortaliças, Brasília, DF.

Oxidative stability of cucurbit seed oils

Abstract – The objective of this work was to evaluate the oxidative stability of the oils extracted from cucurbit seeds for cooking purposes. For that, the lipids were extracted from seed samples of *C. maxima*, *C. moschata* and *C. pepo* with petroleum ether at 55 °C (Soxhlet) for 5 h. After solvent evaporation, the oil samples were used to evaluate the oxidative stability, by the Rancimat method, according to EN 14112. Commercial soybean oil was used as control for comparison purposes. The results showed that the seed oils of cucurbitaceae have good stability to oxidation, and the oil extracted from *C. pepo* was the one that presented greater oxidative stability under the analyzed conditions.

Index terms: pumpkin, zucchini, *Cucurbita* sp, Rancimat, fatty acid

Introdução

As sementes de morangas e abóboras são ricas em lipídeos, proteínas e vitaminas lipossolúveis. Dentre essas vitaminas, destacam-se os tocoferóis, conhecidos como as vitaminas E, que se apresentam nas formas de gama, delta e alfa. Estas substâncias são as principais responsáveis pelas propriedades antioxidantes das sementes de cucurbitáceas.

Os óleos vegetais são fontes naturais de ácidos graxos essenciais, importantes para a dieta humana. Dentre os principais ácidos graxos encontrados nessas sementes, destacam-se os ácidos linoleico, linolênico, oleico e esteárico. Devido à instauração em suas moléculas, eles apresentam-se na forma líquida a temperatura ambiente, diferentemente das margarinas e manteigas, que são ricas em ácidos graxos saturados.

A utilização dos óleos em processos de frituras pode causar alteração nas estruturas moleculares como rancificação oxidativa e hidrolítica. O grau de deterioração do óleo ou gordura depende da sua composição química, assim como das condições de armazenamento. Altas temperaturas por um período de tempo, em presença de oxigênio, oxidam os ácidos graxos formando os radicais livres.

Nos óleos e gorduras a oxidação acontece por meio da reação em cadeia de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação, cujos produtos formados têm características organolépticas distintas. Estes radicais livres formados causam alteração nas células dos organismos vivos, levando às modificações nas atividades celulares, podendo ocasionar o início de tumores. Além do que, a hidrólise dos ácidos graxos pode também ocasionar diminuição do tamanho das moléculas de ácidos graxos, facilitando o depósito destas moléculas nas paredes das veias e artérias, podendo aumentar o risco de aterosclerose (AVC e infarto).

A estabilidade oxidativa de um óleo depende do grau de instauração dos ácidos graxos, assim como a posição das duplas ligações na cadeia carbônica, da temperatura de processo e do oxigênio (ar). Os óleos são extraídos das sementes por extração com solventes orgânicos (quente ou frio) ou por prensas hidráulicas, conferindo diferentes propriedades químicas.

Um dos métodos para determinar a estabilidade oxidativa e estimar a vida de prateleira de um óleo, é o método Rancimat. Este método é aceito como padrão na norma para análise da estabilidade oxidativa do óleo (método EN 14112), onde o valor determinado corresponde ao período de indução (aumento da condutividade elétrica). Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade oxidativa de óleos de sementes de cucurbitáceas por meio do método Rancimat.

Material e Métodos

As sementes de cucurbitáceas foram lavadas e secadas em estufa ventilada a 40 °C por 18 h, embaladas em sacos de papelão e armazenadas em câmaras refrigeradas a 4 °C. Posteriormente, as amostras foram trituradas em liquidificador, peneiradas de modo a obter a farinha.

Extração do óleo

As sementes, após secagem, foram trituradas. Em seguida, cerca de 40 g de amostras foram extraídas com éter de petróleo usando o Soxhlet a 55 °C. Após 5 h de extração, o éter de petróleo foi removido pelo rotaevaporador, a 40 °C. As amostras foram acondicionadas em frascos âmbar com rosca e armazenadas ao abrigo de luz, em temperatura ambiente até a realização das análises químicas e físicas.

Estabilidade oxidativa (Rancimat)

A estabilidade oxidativa foi determinada obtendo-se o período de indução (PI) através do método Rancimat, EN 14112 (American Oil Chemists Society, 1993), utilizando o equipamento 893 Professional Biodiesel Rancimat (Metrohm®). Foram utilizados os óleos extraídos de sementes de *C. maxima*, *C. Moschata*, *C. Pepo* e de óleo de soja comercial, para comparação. Amostras de óleo de 3 g foram adicionadas, sem diluição, em tubos de vidro, com vazão constante de ar (20 L/h) passando pelas amostras a 100 °C e 110 °C. Após a geração de produtos voláteis durante a degradação do óleo vegetal, a condutividade foi medida em função do tempo.

Cinética de degradação

Através da equação de Arrhenius (descrita abaixo) pode-se estimar a vida de prateleira do óleo analisado, a partir dos valores de indução (condutividade) medidos pelo aparelho, chamados de período de indução (PI). A partir destes dados alguns parâmetros cinéticos podem ser obtidos, como a constante de velocidade da reação para uma determinada temperatura (k) e a energia de ativação da reação (Ea).

A equação de Arrhenius: $\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT}$

Sendo que:

k = Constante de velocidade de primeira ordem para T1 (μS/s);

A₀ = Condutividade inicial (μS/s);

Ea = Energia de ativação da reação de oxidação do biodiesel (kJ/mol);

R = Constante dos gases ideais (8,314 J/Kmol)

T = Temperatura do condicionamento do sistema (K)

Resultados e discussão

Com o processo de oxidação continuada, são formados compostos orgânicos voláteis. Estes compostos são transportados através do fluxo de ar para o interior de uma célula de medição contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema.

No início dessa análise, o aumento da condutividade é lento. Com o aumento do período de hidrólise, observa-se um aumento abrupto da condutividade, que é medido através da condutividade elétrica pelo Rancimat, conhecido como tempo de indução (PI). Nesse momento ocorre o fim da etapa de iniciação e o início da etapa de propagação do processo de oxidação. Os resultados dos PIs dos óleos (a 100 °C e 110 °C) estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

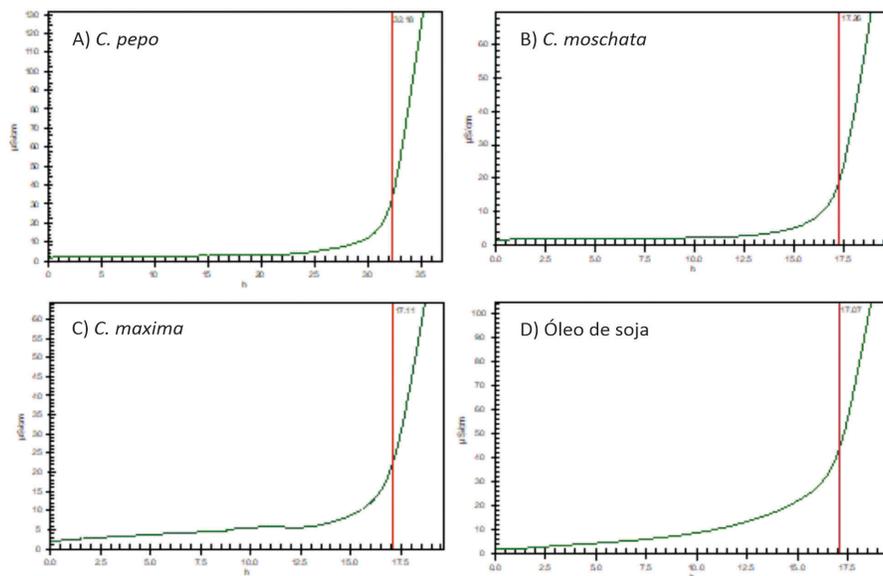


Figura 1. Períodos de indução (PI) determinados a 100 °C com 20 L/h de aeração dos óleos de: A) *C. pepo*; B) *C. moschata*; C) *C. maxima* e D) óleo de soja comercial.

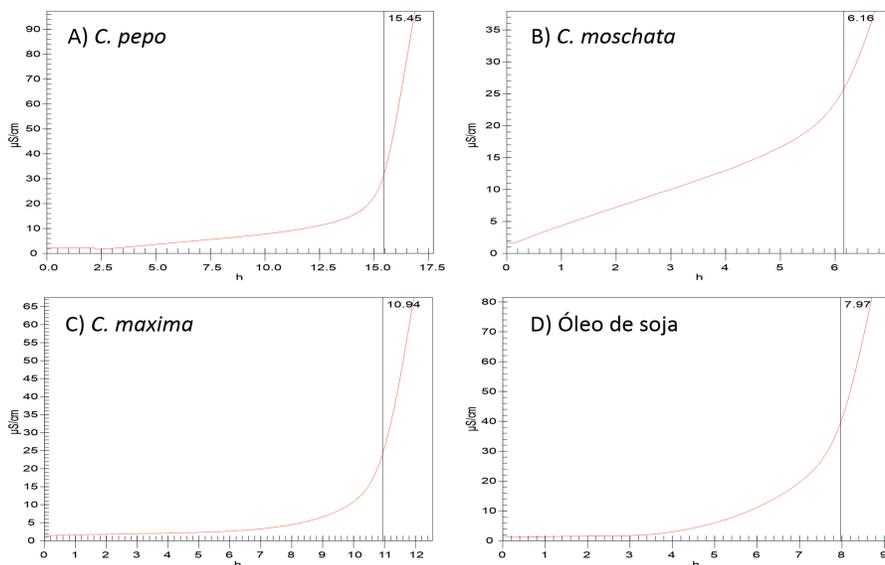


Figura 2. Períodos de indução (PI) determinados a 110 °C com 20 L/h de aeração dos óleos de: A) *C. pepo*; B) *C. moschata*; C) *C. maxima* e D) óleo de soja comercial.

O PI do óleo de soja comercial, um dos mais utilizados para fins culinários em preparações de refeições da população brasileira, foi de 17,07 h (100 °C) e 7,97 (110 °C). Os PIs das amostras de sementes de *C. pepo*, *C. moschata* e *C. maxima* foram de 32,18 h, 17,26 h e 17,11 h, respectivamente, demonstrando que a 100 °C o óleo de *C. pepo* mostrou-se mais resistente à oxidação em relação aos demais óleos analisados. Os valores do PI decrescem à medida que aumenta a temperatura de reação de oxidação, fato evidenciado pelas diferenças de PIs das amostras analisadas neste estudo a 100 °C e a 110 °C. Isso significa que os óleos se degradam mais rapidamente em temperaturas elevadas. Como o processo de fritura é muito utilizado pelos consumidores, é muito importante conhecer a estabilidade oxidativa de um óleo para que evite a formação de radicais livres com o uso prolongado. Outros fatores como presença de sais e ácidos, com temperaturas elevadas, aumentam as taxas de oxidação e podem formar os radicais livres.

Os valores de condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) das amostras, determinados a 100 °C e 110 °C estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1. Determinação das condutividades (k, $\mu\text{S}/\text{cm}$) determinadas a 100 e 110 °C.

Amostras de óleos	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	100 °C	110 °C
<i>C. maxima</i>	80,2	84,5
<i>C. moschata</i>	87,3	47,4
<i>C. pepo</i>	164	121,7
Soja comercial	130,3	101,9

Através da equação de $\ln(\text{PI}) \times$ temperatura de reação, foram obtidas as curvas da velocidade (Figura 3). A partir desses dados pode-se, também, estimar a degradação oxidativa em uma determinada temperatura, cuja inclinação da curva da reta indica a velocidade da reação de deterioração do óleo (equação de Arrhenius). A curva do óleo de *C. moschata* foi a que apresentou menor inclinação ($m=-9,67$) entre todas as amostras avaliadas, indicando que o óleo extraído dessa abóbora foi o mais resistente à oxidação e formação de radicais livres. Contrariamente, a curva dos ácidos graxos extraídos de *C. maxima* foi a que apresentou maior velocidade

de degradação oxidativa ($m=-22,2$). O óleo de sementes de abobrinha, *C. pepo* ($m=-13,6$), foi aquele que mais se aproximou das características oxidativas do óleo de soja ($m=-13,08$), que foi usado como comparação. Deve-se ressaltar também que outras características devem ser levadas em consideração para determinar a vida de prateleira de um produto, como por exemplo: tipo de embalagem, material de embalagem, temperatura de estocagem e armazenamento, condições de transporte. Outros fatores que podem influenciar nas características físicas e químicas dos óleos são as condições de extração do lipídeo. O tipo de solvente, temperatura de extração e temperatura de evaporação podem alterar a composição dos ácidos graxos e levar à degradação. A extração a frio, por prensa, minimiza estas degradações lipídicas em comparação com a extração com solventes a quente. Estudos recentes concentram-se nas propriedades farmacológicas de óleo extraído de *C. pepo*, investigando a sua ação contra células cancerígenas em próstata (MEDJAKOVIC et al., 2016). Os resultados destas pesquisas são muito promissores e incentivam mais pesquisas relacionadas aos óleos de sementes, assim como a caracterização físico-química dos mesmos.

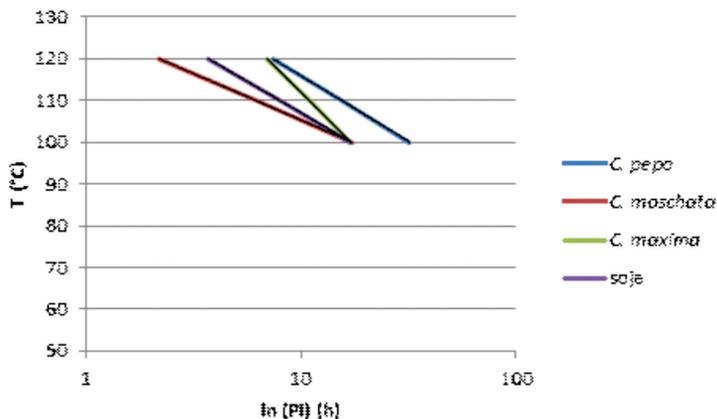


Figura 3. Variação do Período de Indução (PI) em escala logarítmica versus temperatura de oxidação.

O tempo de armazenamento a uma determinada temperatura pode ser estimado através da extrapolação dos PI dos dados obtidos de condutividades em diferentes temperaturas. Os valores estimados de tempo de estocagem

das amostras de óleos de sementes de cucurbitáceas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Tempo (dias) estimado de armazenamento de óleo a 25 °C.

Amostras de óleos	Tempo de armazenamento a 25 °C (dias)
<i>C. moschata</i>	>365
<i>C. pepo</i>	334
<i>C. maxima</i>	187
Soja comercial	219

Conclusão

Os óleos extraídos das sementes de cucurbitáceas por solvente (éter de petróleo) e temperatura de 55 °C apresentaram diferentes valores de estabilidade oxidativa. O óleo de *C. moschata* foi o que apresentou maior resistência à oxidação lipídica e formação de radicais livres, enquanto que o óleo de *C. maxima* foi o que apresentou menor estabilidade oxidativa lipídica, nas condições analisadas. O óleo de *C. pepo* foi que apresentou características mais próximas do óleo de soja usado como controle, para efeitos de comparação.

Referências

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices**. 4. ed. Champaign, 1993.

ANTONIASSI, R. **Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras**. Curitiba, v. 19, p. 353-380, 2001. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/40650053/ANTONIASSI>>. Acesso em: 22 dez. 2018.

FURTADO, S.; DIAS, C. C.; MURTA VALLE, M. L. Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja. **Revista de Química Industrial**, v. 726, p. 23-28, 2010.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1008-1014, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/21929>>

MEDJAKOVIC, S.; HOBIGER, S.; ARDJOMAND-WOELKART, K.; BUCAR, F.; JUNGBAUER, A. Pumpkin seed extract: Cell growth inhibition of hyperplastic and cancer cells, independent of steroid hormone receptors. **Fitoterapia**, v. 110, p. 150-156, 2016.



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



CGPE 15345