

Lipídeos – Óleos e Gorduras



HNT0205 – Produção e Composição de Alimentos
2022

Tipos de lipídeos

1. Triglicérides ou triglicerídeos

Ésteres de glicerol de ácidos graxos, que fazem até 99% dos lipídeos de origem animal e vegetal, tem sido tradicionalmente chamados de óleos e gorduras.

2. Fosfolipídeos

3. Esteróis

Triglicérides

- **Triglicérides – Óleos e Gorduras**

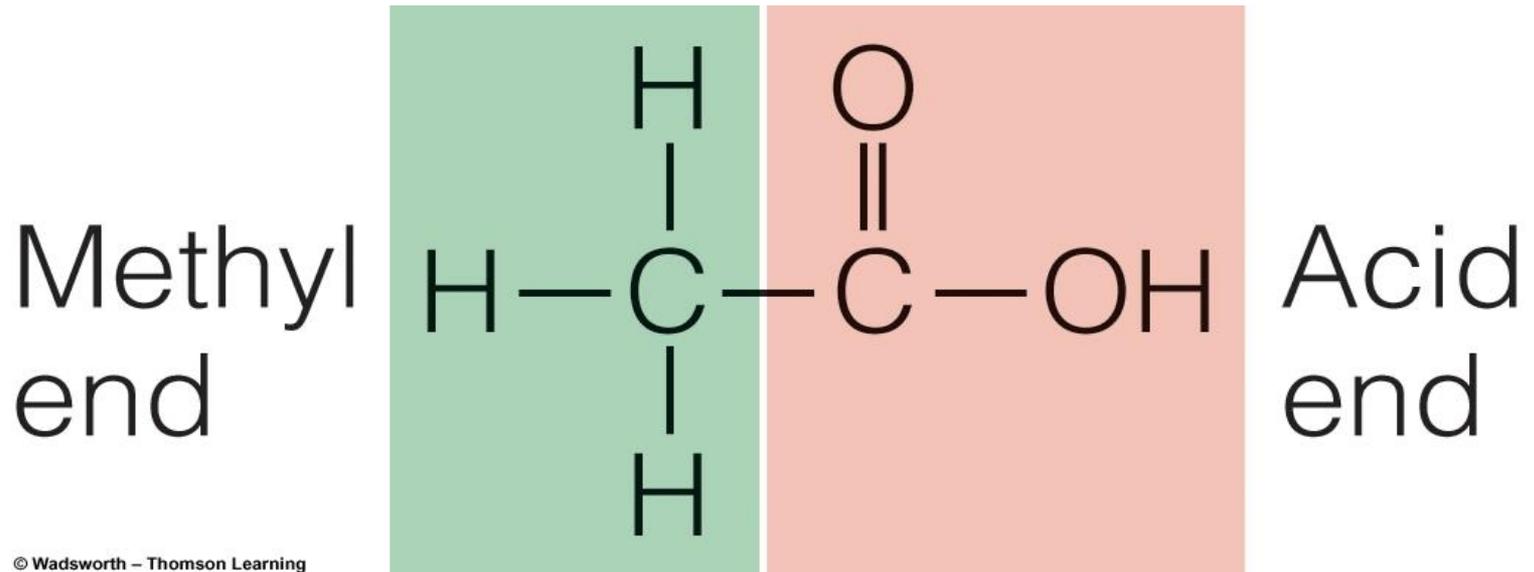
- Distinção que se refere unicamente se o material é sólido ou líquido à temperatura ambiente. Os dois termos são frequentemente usados alternadamente.

1. Forma predominante da gordura em alimentos e principal forma de armazenamento no corpo humano

2. Estrutura – composto de 3 ácidos graxos + glicerol

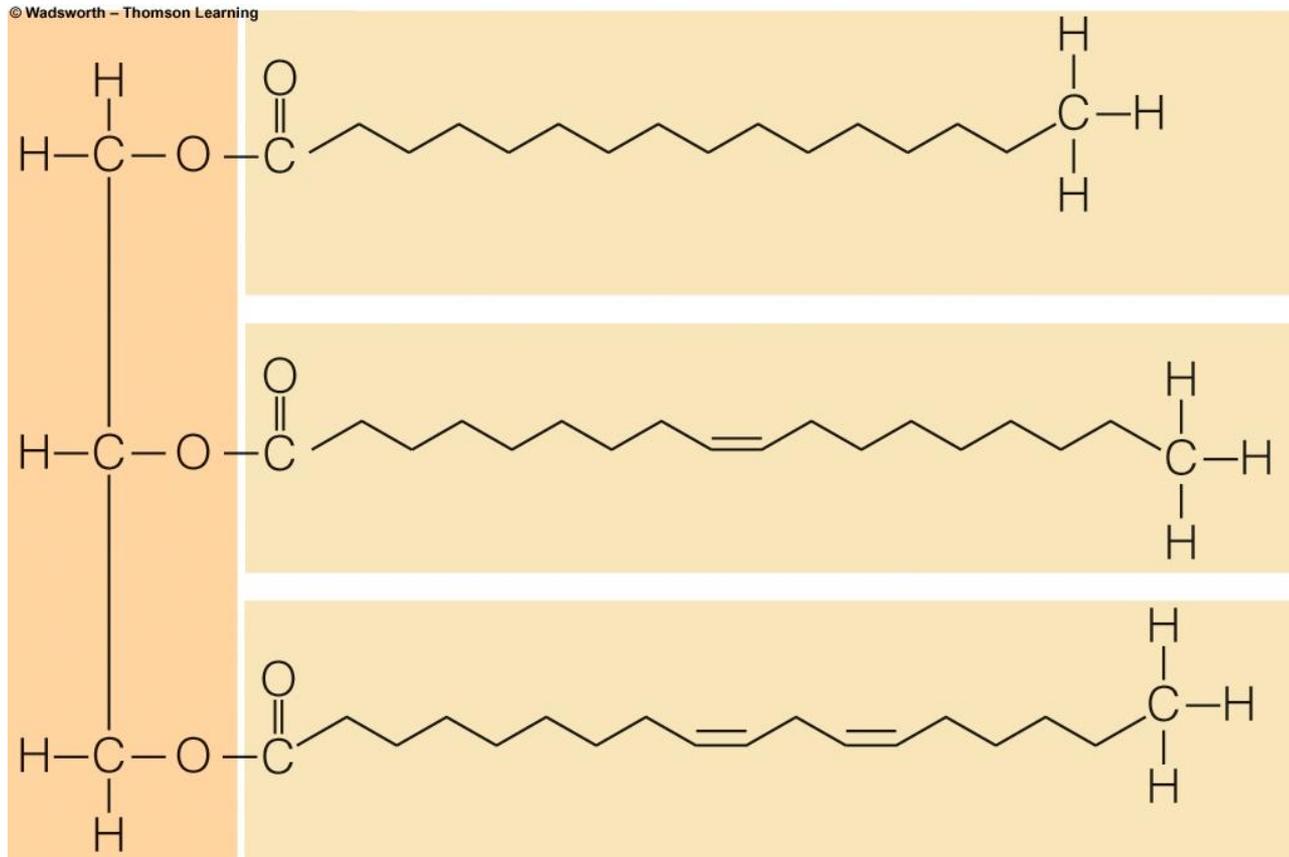
Ácidos graxos

- Ácido orgânico alifático que possui um grupo ácido em uma extremidade e um grupo metila na outra



Ácidos graxos & Triglicérideos

- glicerol + 3 ácidos graxos \rightarrow triglicérideo + H_2O



Ácidos graxos

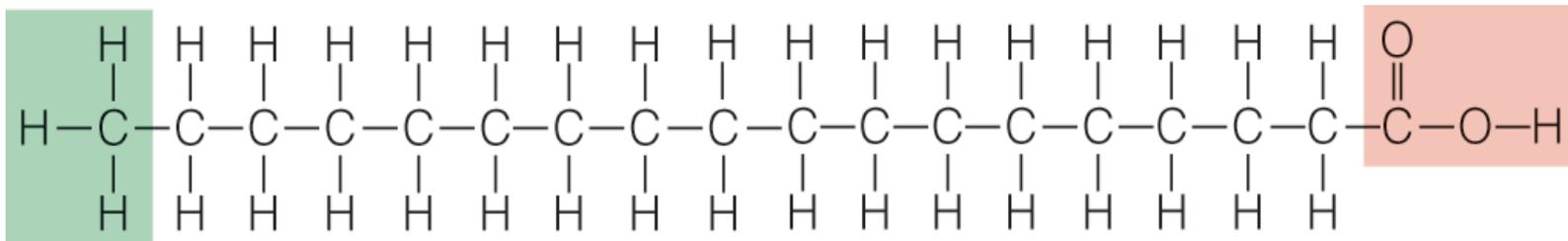
- **Ácidos graxos** – cadeia carbônica varia em:

1. Tamanho

2. Saturação – afeta cocção, armazenamento e a saúde



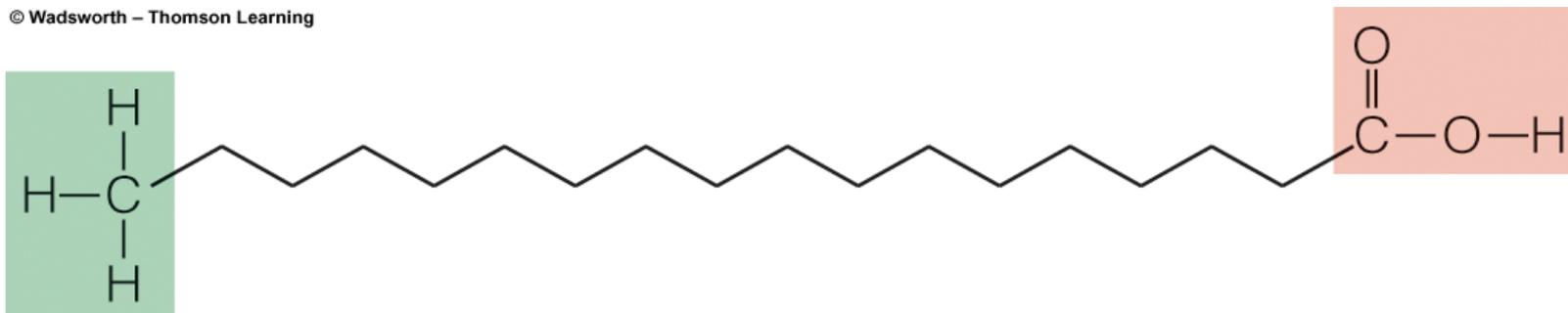
- Tamanho da cadeia carbônica



© Wadsworth – Thomson Learning

Ácido esteárico – 18 carbonos, saturado

© Wadsworth – Thomson Learning



Estrutura simples

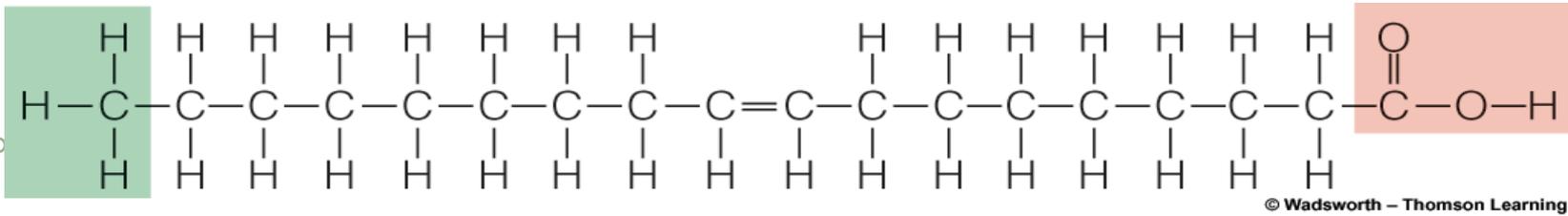
Ácidos graxos

Saturação

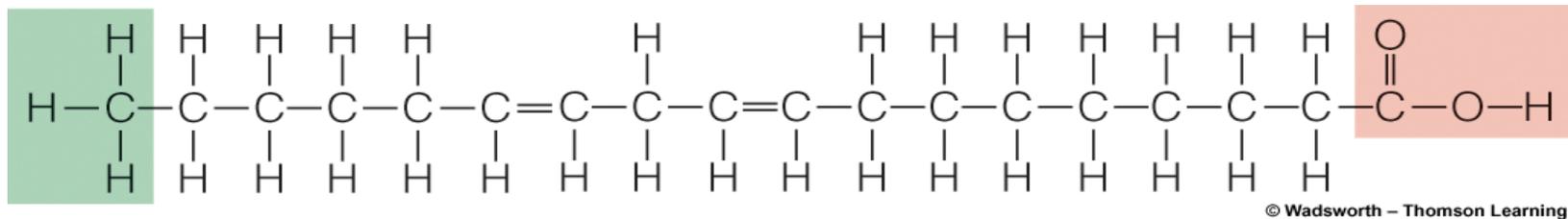
- **Ácido graxo saturado** – cadeia carbônica totalmente completa (apenas C e H em ligações simples, sem duplas ligações)
 1. Gordura – triglicéride contendo 3 ácidos graxos saturados, como gordura animal animal (manteiga, banha) e óleos de palma, côco
 2. Normalmente sólido a temperatura ambiente

Ácidos graxos

- **Ácido graxo insaturado** – cadeia carbônica com uma ou mais duplas ligações (C=C) – forma *cis*
 1. Ácido graxo monoinsaturado – triglicérides contendo ácidos graxos com 1 dupla ligação. Fontes: óleo de canola, azeite de oliva
 2. Ácido graxo polinsaturado – triglicérides contendo alta % de ácidos graxos com 2 ou mais duplas ligações. Ex: óleos de milho, girasol, soja, peixe
 3. Normalmente são líquidos a temperatura ambiente



Ácido oléico – 18 carbonos, monoinsaturado



Ácido linoléico – 18 carbonos, polinsaturado

Ácidos graxos:



Saturados



Monoinsaturados



Polinsaturados
ômega-6

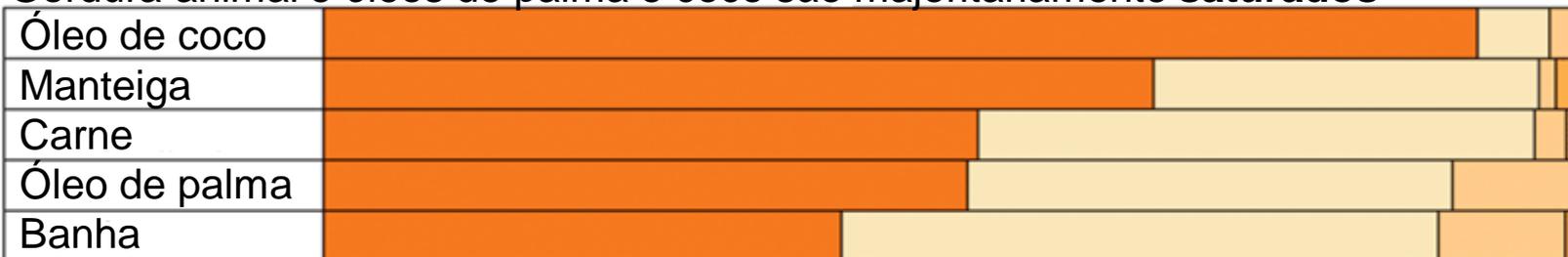


Polinsaturados
ômega-3

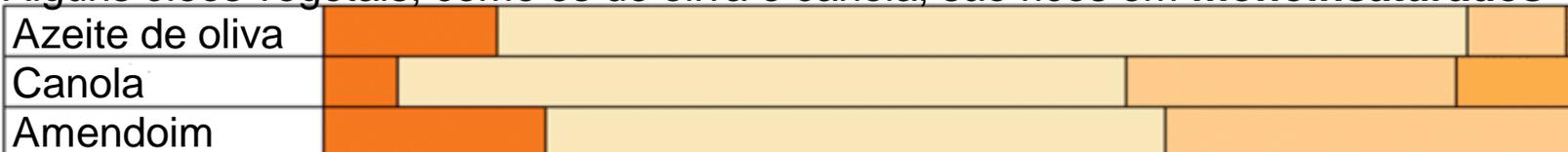


Cártamo
(safflower)

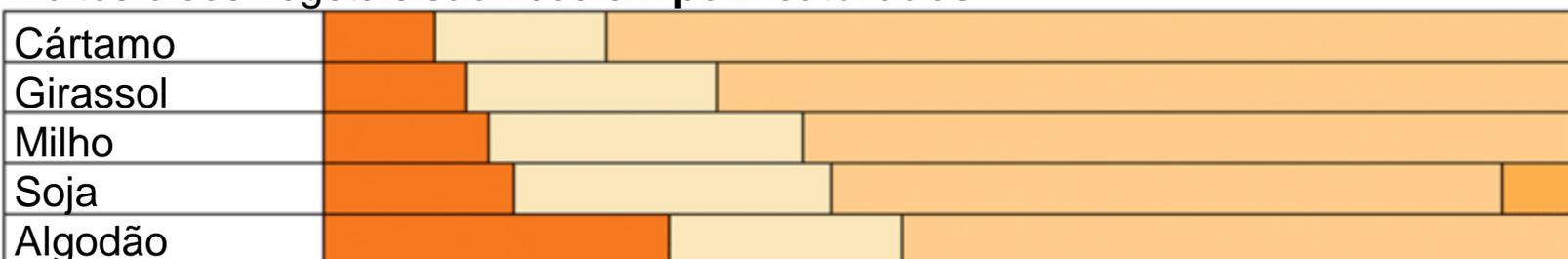
Gordura animal e óleos de palma e coco são majoritariamente **saturados**



Alguns óleos vegetais, como os de oliva e canola, são ricos em **monoinsaturados**



Muitos óleos vegetais são ricos em **polinsaturados**



Teor de óleo de alguns alimentos

Material Oleaginoso	Conteúdo de óleo (%)
1. Copra (polpa seca do coco)	66 – 68
2. Babaçu	60 – 65
3. Gergelim	50 – 55
4. Polpa de palma (dendê)	45 – 50
5. Caroço de palma	45 – 50
6. Amendoim	45 – 50
7. Canola	40 – 45
8. Girassol	35 – 45
9. Açafrão	30 – 35
10. Oliva	25 – 30
11. Algodão	18 – 20
12. Soja	18 – 20

CANOLA

- Originária da colza (*Brassica napus*), planta com alto teor de ácido erúcido C22:1(n-9).
- Por melhoramento genético o teor de ácido erúcido foi reduzido de 54% a menos de 2%.
- Dados de experimentos em animais indicam que altos teores de ácido erúcido podem ocasionar lipidose miocárdica.

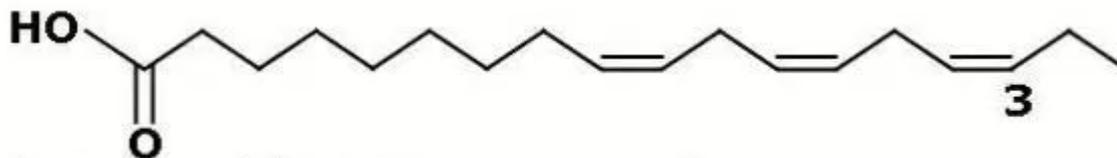
- **C**anadian
- **O**il
- **L**ow
- **A**cid



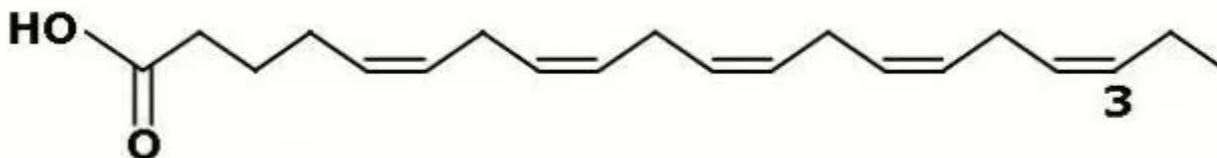
Ácidos graxos

- Localização das duplas ligações
 - Posição ômega – refere-se a posição mais próxima do grupo metil (CH_3) e, portanto, a mais afastada do grupo carboxil (COOH)
 - Ácidos graxos ômega-3 ou n-3
 - Ácidos graxos ômega-6 ou n-6
 - Ácidos graxos ômega-9 ou n-9

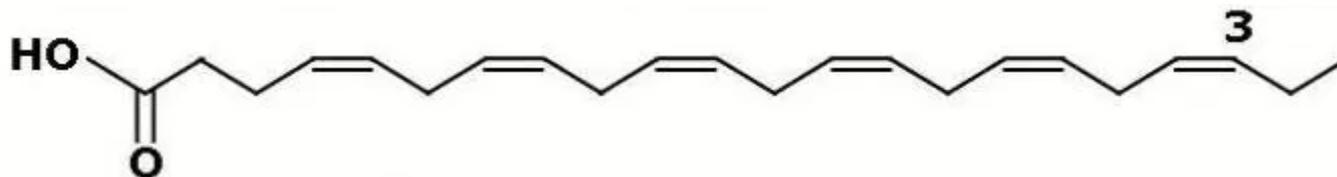
Série ômega-3



ALA - ácido alfa linolênico C-18:3



EPA - ácido eicosapentaenoico C-20:5



DHA - docosahexaenoico (DHA) C-22:6

Série ômega-3

- ✓ Os ácidos graxos EPA e DHA são sintetizados enzimaticamente nos organismos que os produzem, a partir do ALA
- ✓ EPA apresenta ação anti-inflamatória, por servirem de substrato para a formação de prostaglandinas.
- ✓ Seus principais benefícios estão relacionados à saúde cardiovascular e problemas circulatórios.
- ✓ Dentre seus benefícios do DHA, o que se destaca está relacionado à melhora dos processos cognitivos (ações sobre memória, neuroprotetor)



Tabela 3. Concentração dos ácidos linoléico, alfa-linolênico, araquidônico, eicosapentaenóico e docosaexaenóico em alimentos de origem animal^{FO}.

Alimento	18:2 n-6 (mg/g)	18:3 n-3 (mg/g)	20:4 n-3 (mg/g)	20:5 n-3 (mg/g)	22:6 n-3 (mg/g)
Carne bovina ¹	4,1	0,4	0,5	-	-
Carne de frango ¹	46,5	2,5	1,6	0,2	0,2
Bagre ³	26,2	1,8	1,0	1,2	2,2
Carpa ²	6,6	3,5	2,0	3,1	1,5
Salmão ²	2,2	3,8	3,4	4,1	14,3
Sardinha ^{1a}	35,4	5,0	-	4,7	5,1
Tilápia ²	2,9	0,5	3,5	-	1,3
Truta ²	2,2	2,0	2,4	2,6	6,7
Leite de vaca ¹	16,7	0,8	-	-	-
Leite de cabra ¹	10,9	0,4	-	-	-
Salsicha (bovina) ¹	5,7	0,5	-	-	-
Ovos (galinha) ¹	26,1	0,5	5,0	-	1,1

¹Alimento fresco; ²Cozido; ³Grelhado; ^aenlatada com óleo de soja.

TABLE 5-2**Sources of Omega Fatty Acids****Omega-6**

Linoleic acid	Vegetable oils (corn, sunflower, safflower, soybean, cottonseed), poultry fat, nuts, seeds
Arachidonic acid	Meats, poultry, eggs (or can be made from linoleic acid)

Omega-3

Linolenic acid	Oils (flaxseed, canola, walnut, wheat germ, soybean) Nuts and seeds (butternuts, flaxseeds, walnuts, soybean kernels) Vegetables (soybeans)
EPA and DHA	Human milk Pacific oysters and fish ^a (mackerel, salmon, bluefish, mullet, sablefish, menhaden, anchovy, herring, lake trout, sardines, tuna) (or can be made from linolenic acid)

^aAll fish contain some EPA and DHA; the amounts vary among species and within a species depending on such factors as diet, season, and environment. The fish listed here except tuna provide at least 1 gram of omega-3 fatty acids in 100 grams of fish (3.5 ounces). Tuna provides fewer omega-3 fatty acids, but because it is commonly consumed, its contribution can be significant.

- Benefícios com o consumo majoritário de ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados
- Benefícios de um bom balanço ômega-6/ômega-3

Redução de colesterol plasmático e diminuição do risco de câncer



- 
- Proporção n-3/n-6 = 1:6
 - n-3: 400 a 800 mg/dia

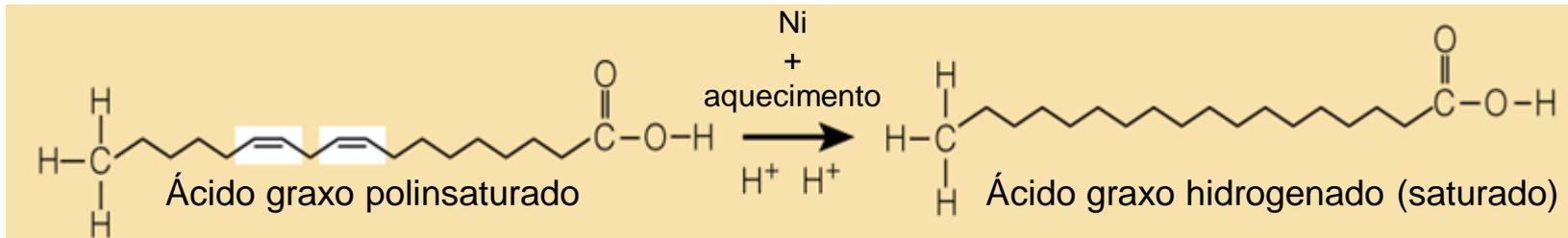
Diretrizes Brasileiras sobre Dislipidemias:

www.cardiol.br /2017

Ácidos graxos

- **Hidrogenados** – adição de hidrogênio a ácidos graxos insaturados
 1. Torna-os mais “sólidos” ou firme
 2. Aumenta sua estabilidade e protege contra oxidação
 3. Amplamente usado na indústria de alimentos em margarinas, shortening (gordura vegetal hidrogenada), manteiga de amendoim, produtos de panificação, snacks, dentre outros.

Hidrogenação

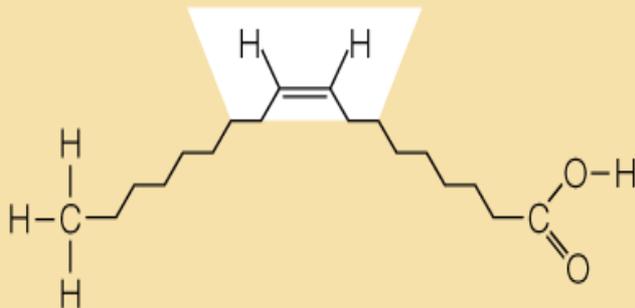


1. Ligações duplas carregam uma certa carga negativa e aceitam facilmente hidrogênio (carga positiva), gerando um ácido graxo saturado.
2. Em processos de hidrogenação parcial (mais frequente), ocorrem mudanças de conformação, ácidos graxos *trans*

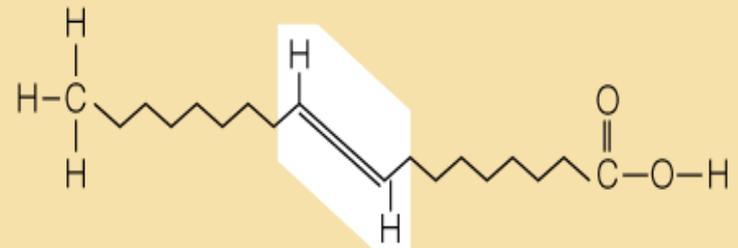
Hidrogenação

- Ácidos graxos *cis* vs. *trans*

1. Ao natural, a maior parte das duplas ligações são *cis*, o que significa que os hidrogênios próximos às duplas ligações estão do mesmo lado da cadeia carbônica
2. Quando um ácido graxo é parcialmente hidrogenado algumas das ligações mudam a conformação de *cis* para *trans*
3. Conformação *trans* é muito similar à saturada

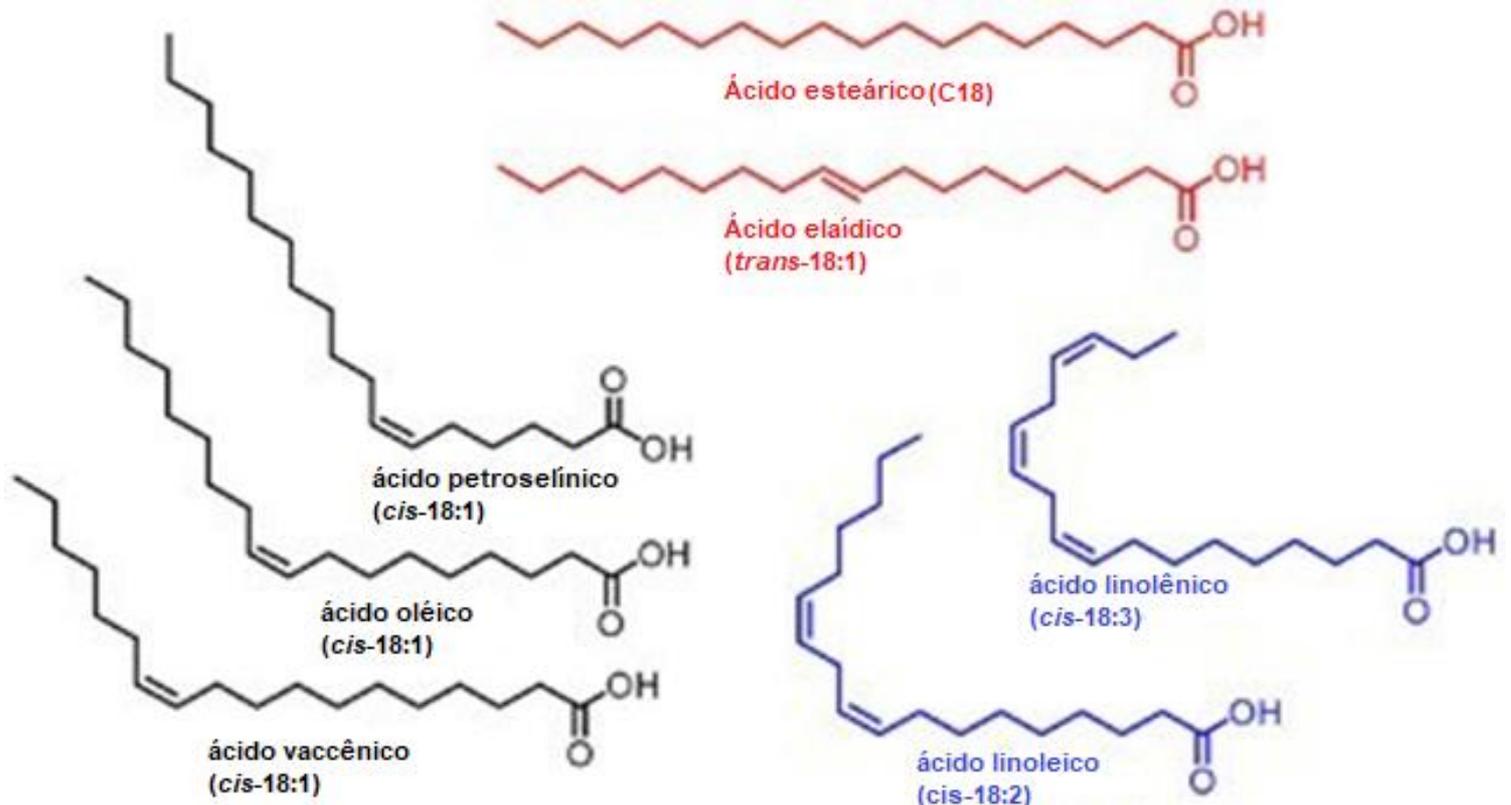


Ácido graxo *cis*



Ácido graxo *trans*

Ácidos graxos saturados e insaturados contendo 18 carbonos (C18)



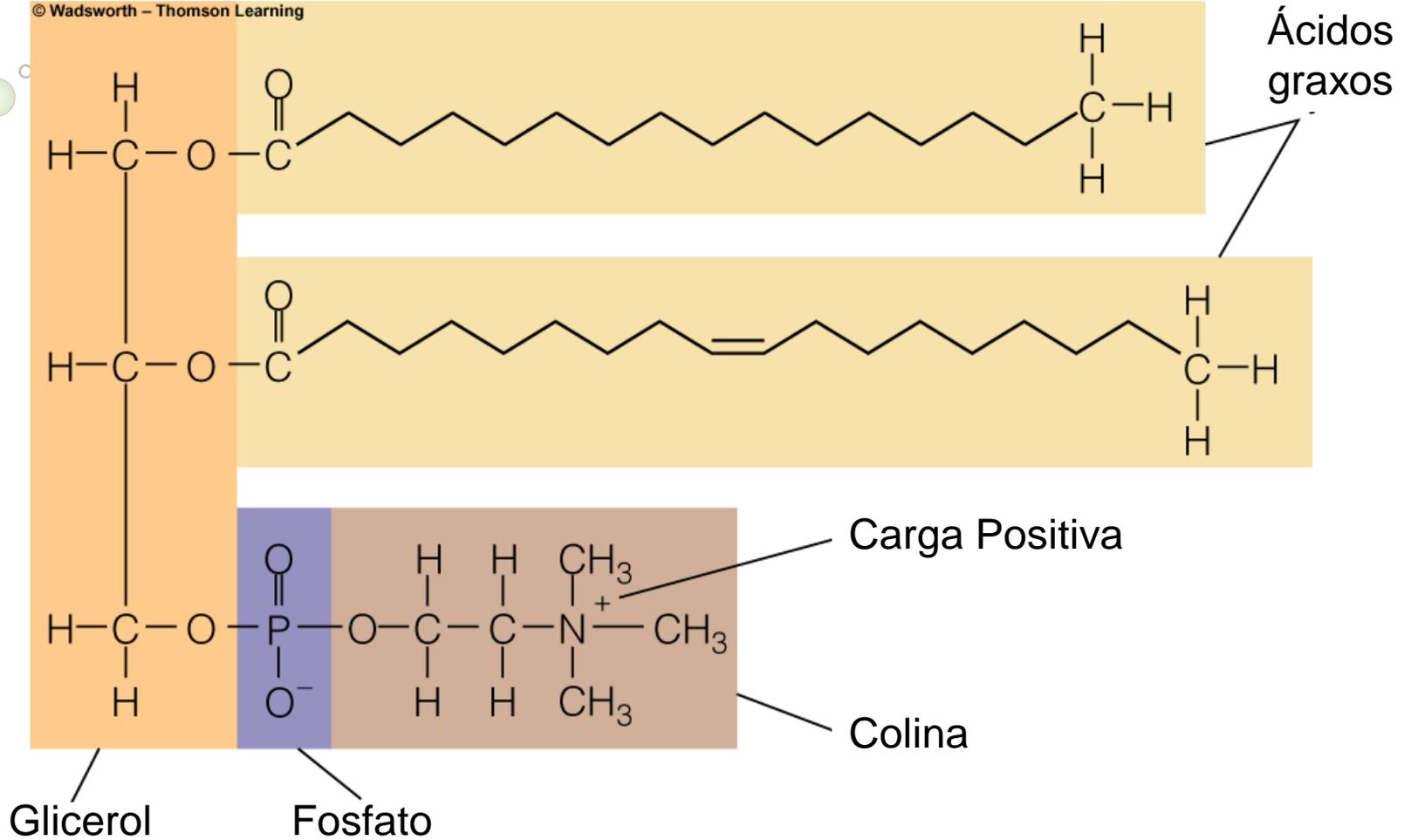
Fosfolípidos

- **Fosfolípidos** – similares aos triglicérides, exceto que possuem 2 ácidos graxo + colina, ligados ao glicerol

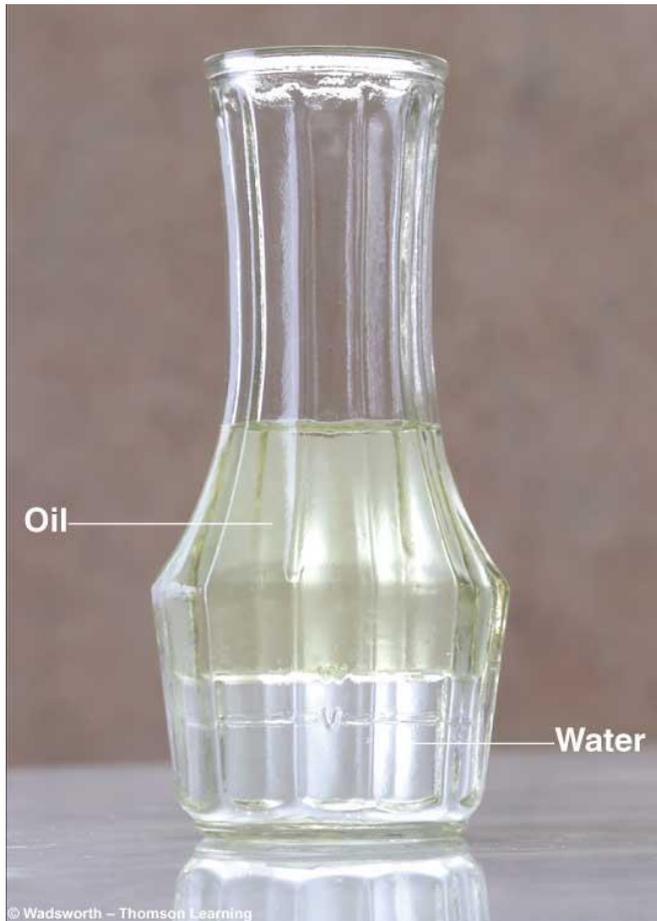
Fosfolípidos nos alimentos: Soja (lecitina), ovo (lecitina), gérmen de trigo, amendoim.

Lecitina

© Wadsworth - Thomson Learning



Fosfolípideos

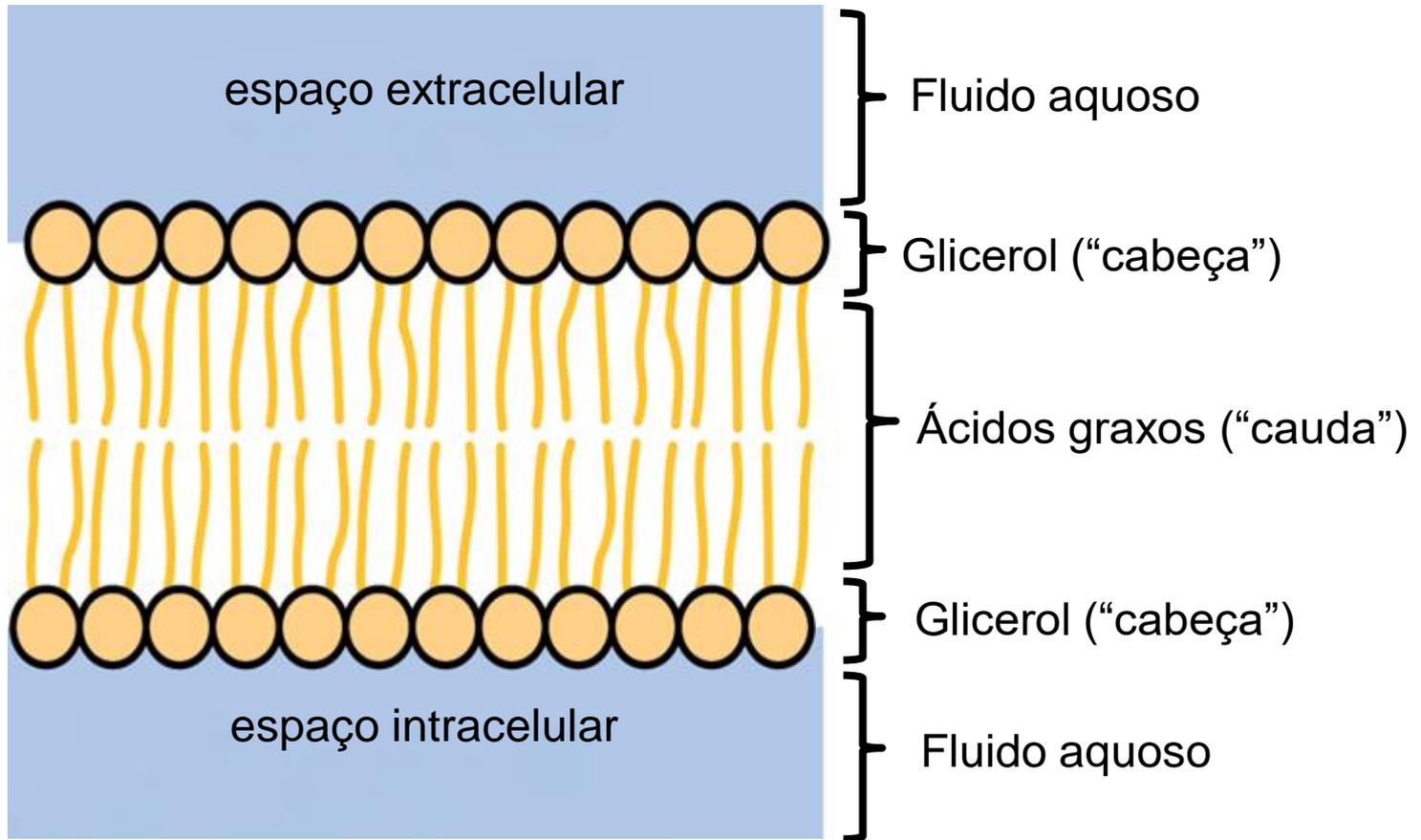


1. Funções

1. No organismo: parte das membranas celulares
2. Em alimentos agem como emulsificantes (permitem, por ex., manter óleo em solução aquosa)

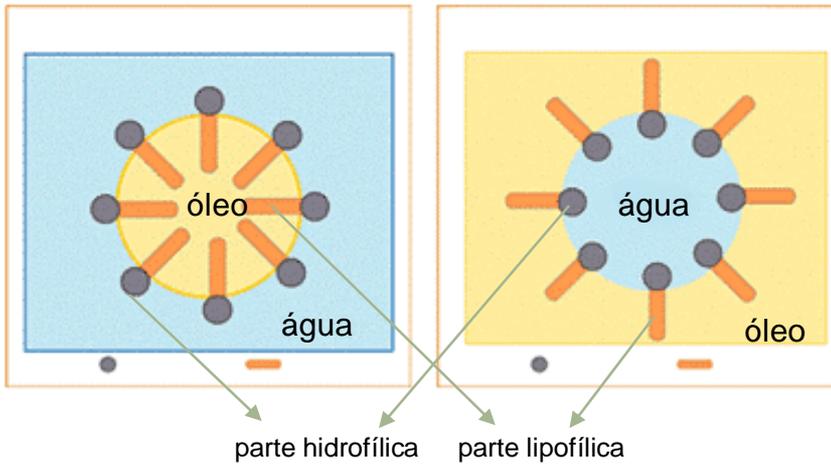
2. Em humanos, são produzidos no fígado, sendo, deste modo, considerados não essenciais na dieta

Fosfolipídeos



Fosfolípidos

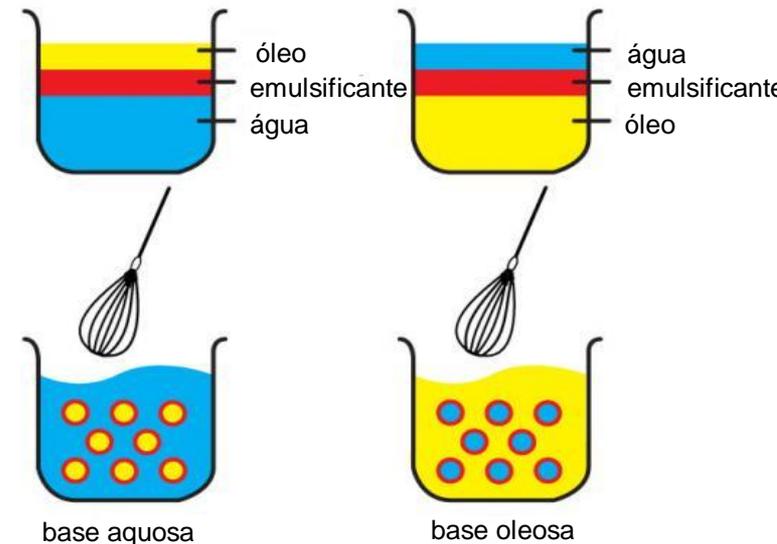
- Muito importantes para indústria de alimentos.
- Usados em muitos produtos (molhos, bebidas lácteas, iogurtes entre outros)



Creme



Manteiga



Fosfolípidos

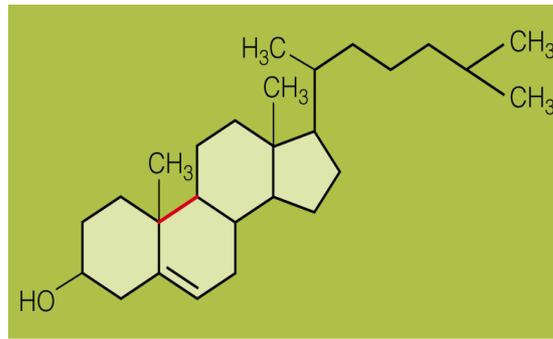
Tabela - Conteúdo de fosfolípidos em óleos vegetais brutos

Óleo	Conteúdo fosfatídico (%) g/100g
Soja	1,1 - 3,2 (média 1,8)
Milho	1,0 - 2,0
Algodão	0,7 - 0,9
Arroz	0,5
Amendoim	0,3 - 0,4
Canola	0,1

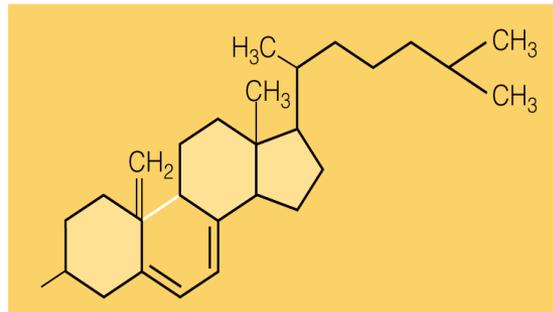
Esteróis

- Importantes na síntese de:
 1. Hormônios – testosterona, cortisol
 2. Vitamina D
 3. Sais biliares
 4. Colesterol – obtido nos alimentos e sintetizado no fígado. Fontes na dieta: gema de ovo, carnes, fígado, laticínios

Esteróis (fonte animal)

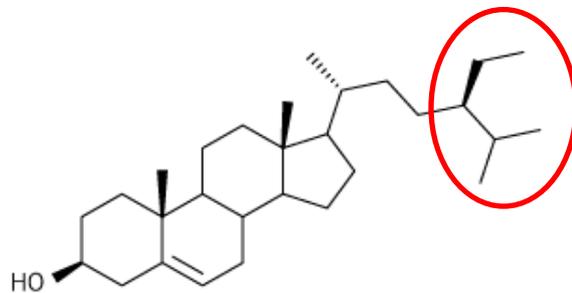


Colesterol

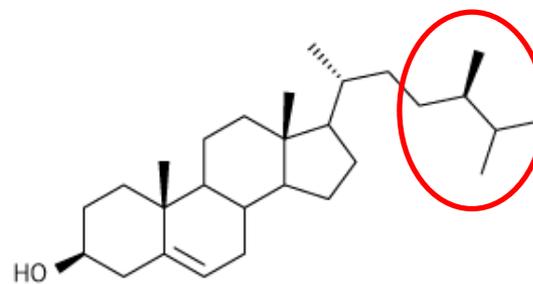


Vitamina D3

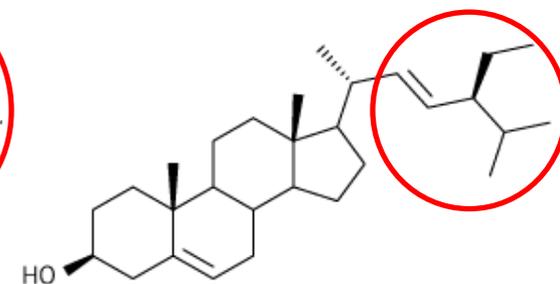
Esteróis (fonte vegetal) Fitosteróis



β -sitosterol



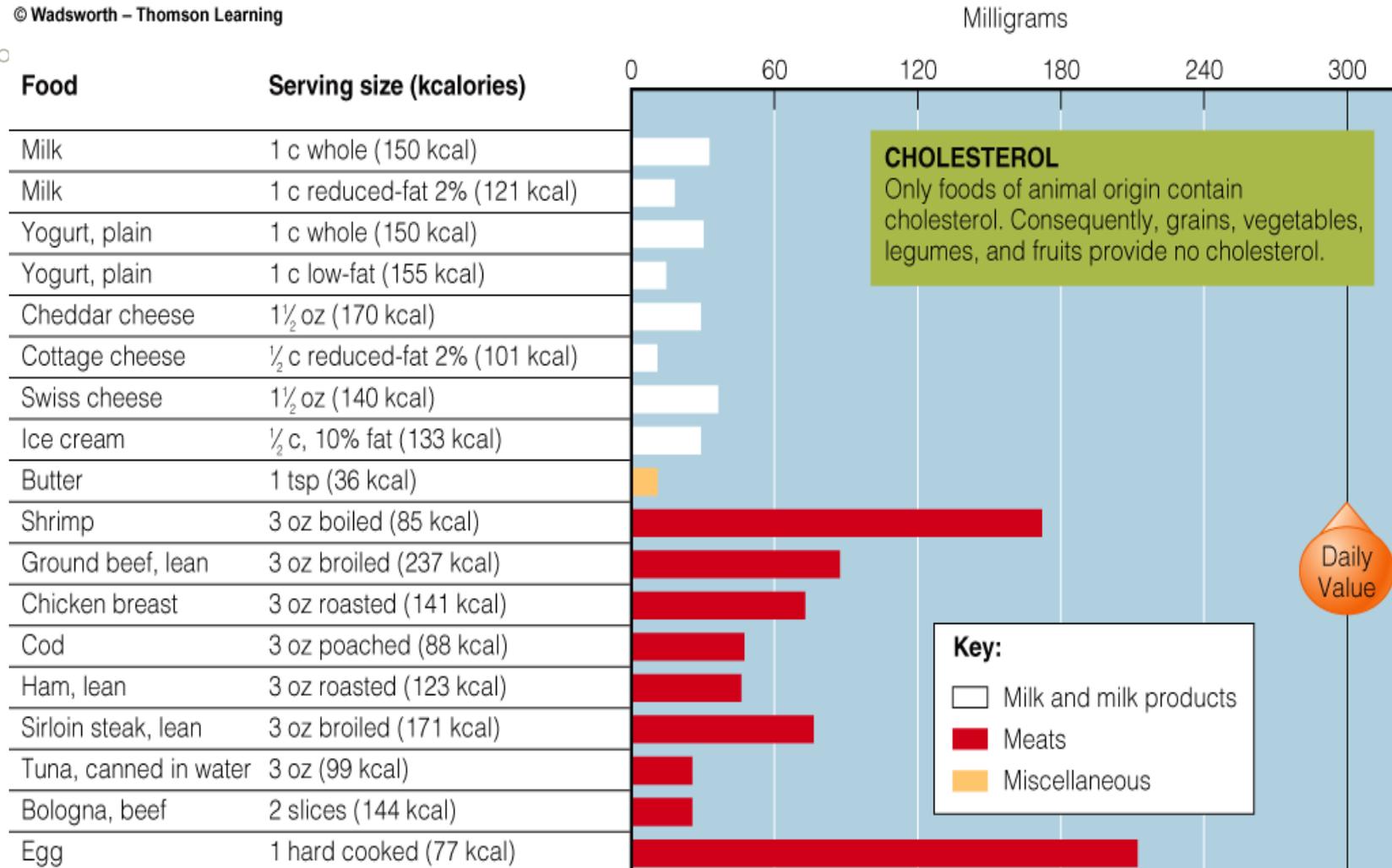
Campesterol



Stigmasterol

Colesterol nos alimentos

© Wadsworth – Thomson Learning

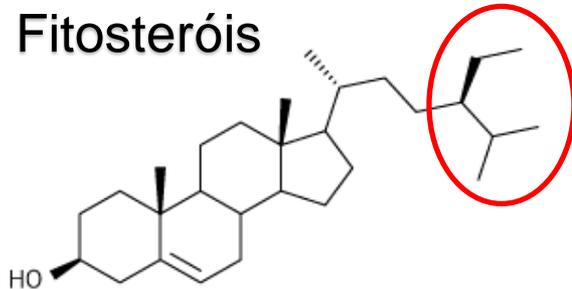




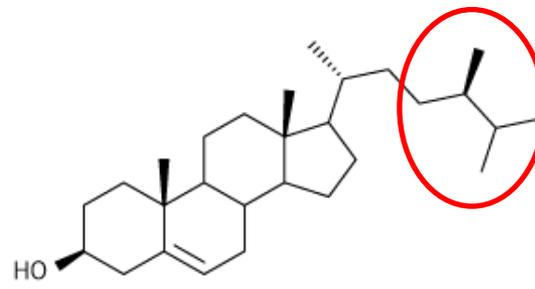
- **Colesterol alimentar**

- Meta-análise mostrou que o colesterol alimentar exerce pouca influência na mortalidade cardiovascular, embora neste estudo tenha sido demonstrada linearidade entre o consumo de colesterol alimentar e a concentração plasmática de LDL-C.
- Já aumento do consumo de ovos, em um contexto de dieta com baixo teor de gordura, manteve a relação LDL-c/HDL-c, tanto entre indivíduos que absorvem mais colesterol da dieta quanto nos hiporresponsivos.
- Em razão destes estudos mais recentes da literatura, as atuais diretrizes internacionais sobre prevenção cardiovascular mostram que não há evidências suficientes para estabelecimento de um valor de corte para o consumo de colesterol. Diretriz - 2017

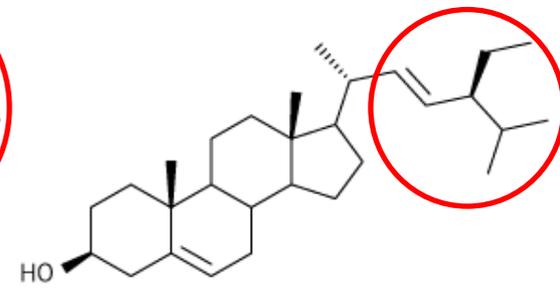
Fitosteróis



β -sitosterol



Campesterol



Stigmasterol

- O consumo de fitosteróis reduz a absorção de colesterol, principalmente por comprometimento da solubilização intraluminal (micelas), embora novos mecanismos também tenham sido propostos.
- Existe relação inversa entre o consumo habitual de fitoesteróis na dieta e os níveis séricos de colesterol ou de LDL-c. Já a suplementação de 2g ao dia de fitosteróis reduziu o Colesterol Total e o LDL-c em 8,2% e 9,3%, respectivamente, com reduções maiores em crianças e adolescentes (19%).
- Pode haver redução de TG de 6 a 20%. Considera-se que, em média, o consumo de 2g de fitoesteróis ao dia reduza em cerca de 10% o LDL-c, com diminuições maiores quando associado a uma dieta pobre em gorduras saturadas e colesterol. Diretriz – 2017

As melhores escolhas



© Wadsworth - Thomson Learning



© Wadsworth - Thomson Learning



© Wadsworth - Thomson Learning

Ácidos graxos **saturados** – Alimentos que os contêm em quantidades expressivas

Saturados	<i>trans</i>
Bacon	Frituras (em gordura hidrogenada)
Manteiga	Margarina (hidrogenada ou parcialmente hidrogenada)
Chocolate	Alguns bolos, donuts, cookies
Cream cheese	Snacks
Creme (chantilly)	
Banha	
Carne	
Leite integral	
Óleos (côco, palma)	
Gordura hidrogenada (<i>Shortening</i>)	
<i>Sour cream</i>	



Oxidação Lipídica

Oxidação Lipídica

- O mecanismo geral de oxidação lipídica consiste de três fases:
 - (1) iniciação, a formação de radicais livres;
 - (2) propagação, reação em cadeia de radicais livres;
 - (3) terminação, a formação de produtos não radicais.

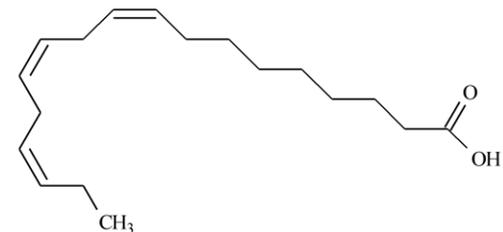
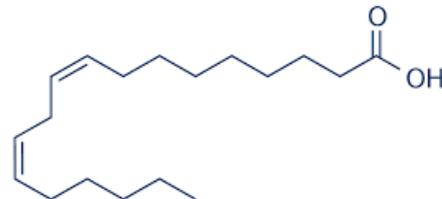
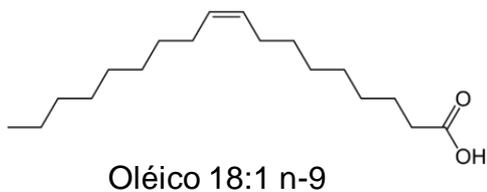


Fatores que afetam a taxa de oxidação lipídica

1. Composição dos ácidos graxos (% insaturados)
2. Temperatura
 - acelera a reação, transfere energia a dupla ligação facilitando o início da oxidação.
3. Atividade de água
 - baixa aw propicia maior exposição do lipídeo
 - alta atividade de água, maior mobilidade dos agentes que iniciam a oxidação e dos peróxidos formados
4. Íons metálicos (Cu^{2+} , Fe^{2+})
5. Oxigênio
6. Luz
 - fótons transferem energia aos elétrons da dupla ligação facilitando o início da oxidação.

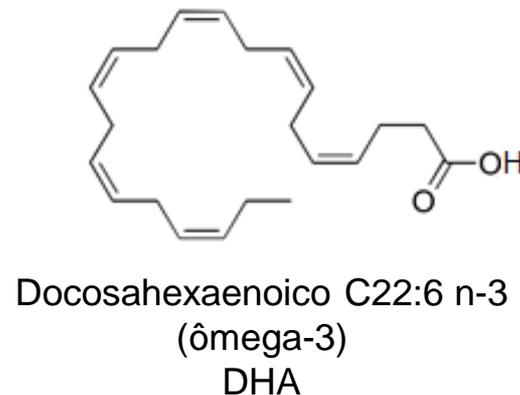
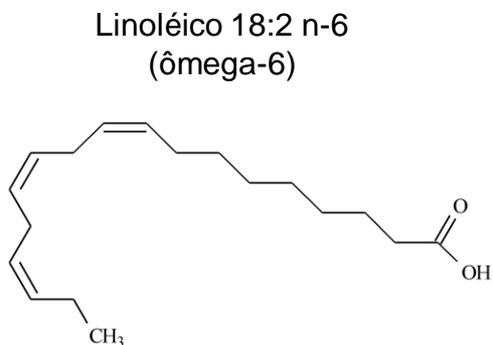
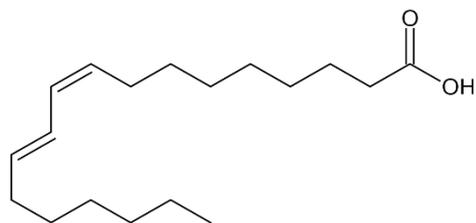
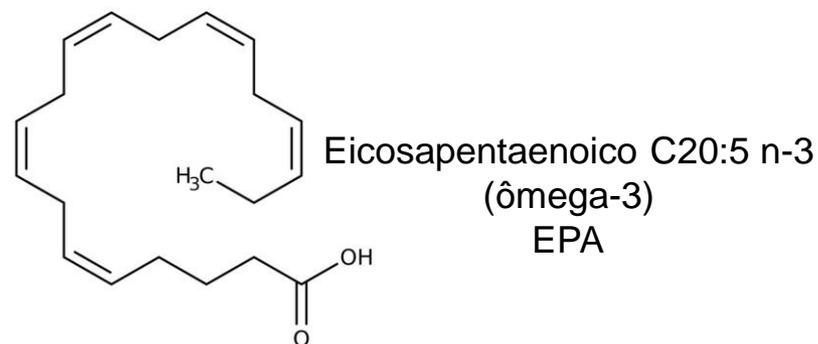
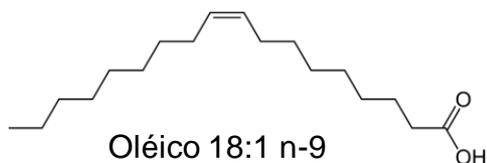
Oxidação Lipídica

- Os mais envolvidos em reações de oxidação são os ácidos graxos insaturados como o oléico, linoléico, e linolênico.
- A taxa de oxidação destes ácidos graxos aumenta com o grau de insaturação.
 - Oléico < Linoléico < Linolênico



Oxidação Lipídica

- Assim, quanto maior o número de insaturações em um ácido graxo, maior a sua susceptibilidade a oxidação lipídica



Oxidação Lipídica

- Do mesmo modo, óleos mais ricos em poli-insaturados serão mais susceptíveis a oxidação lipídica quando submetidos a alta temperatura

Rico em:

Monoinsaturados
(aprox. 65% C18:1)



Azeite de oliva

Mono e Poli-insaturados
(aprox 90% de C18:1+C18:2
+C18:3)



Óleo de canola

Poli-insaturados
(aprox. 60% de C20:5+C22:6)



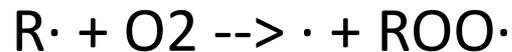
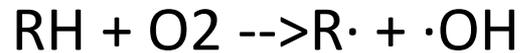
Óleo de peixe



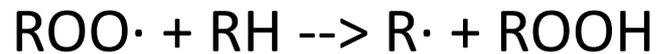
- Apesar da porcentagem de insaturados no óleo de peixe ser menor que a canola, o número de insaturações no EPA e DHA os tornam altamente suscetíveis a oxidação.
- Óleos ricos em ácidos graxos saturados são mais estáveis a alta temperatura

Oxidação Lipídica

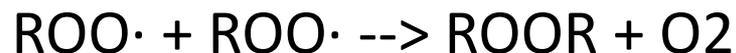
- **Iniciação:**



- **Propagação:**



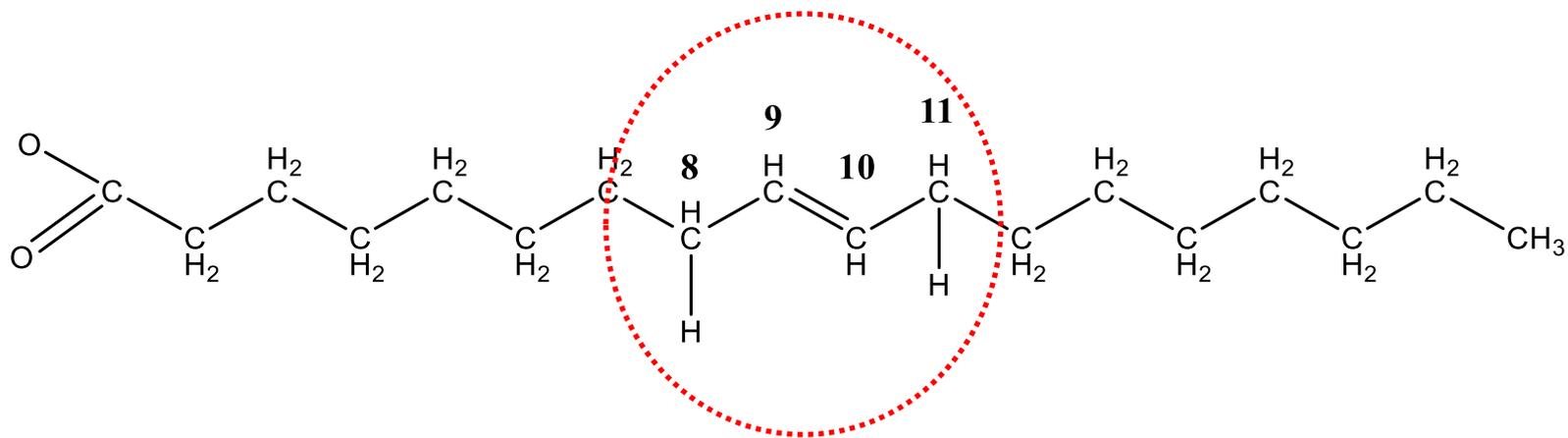
- **Terminação:**



- **Onde:**

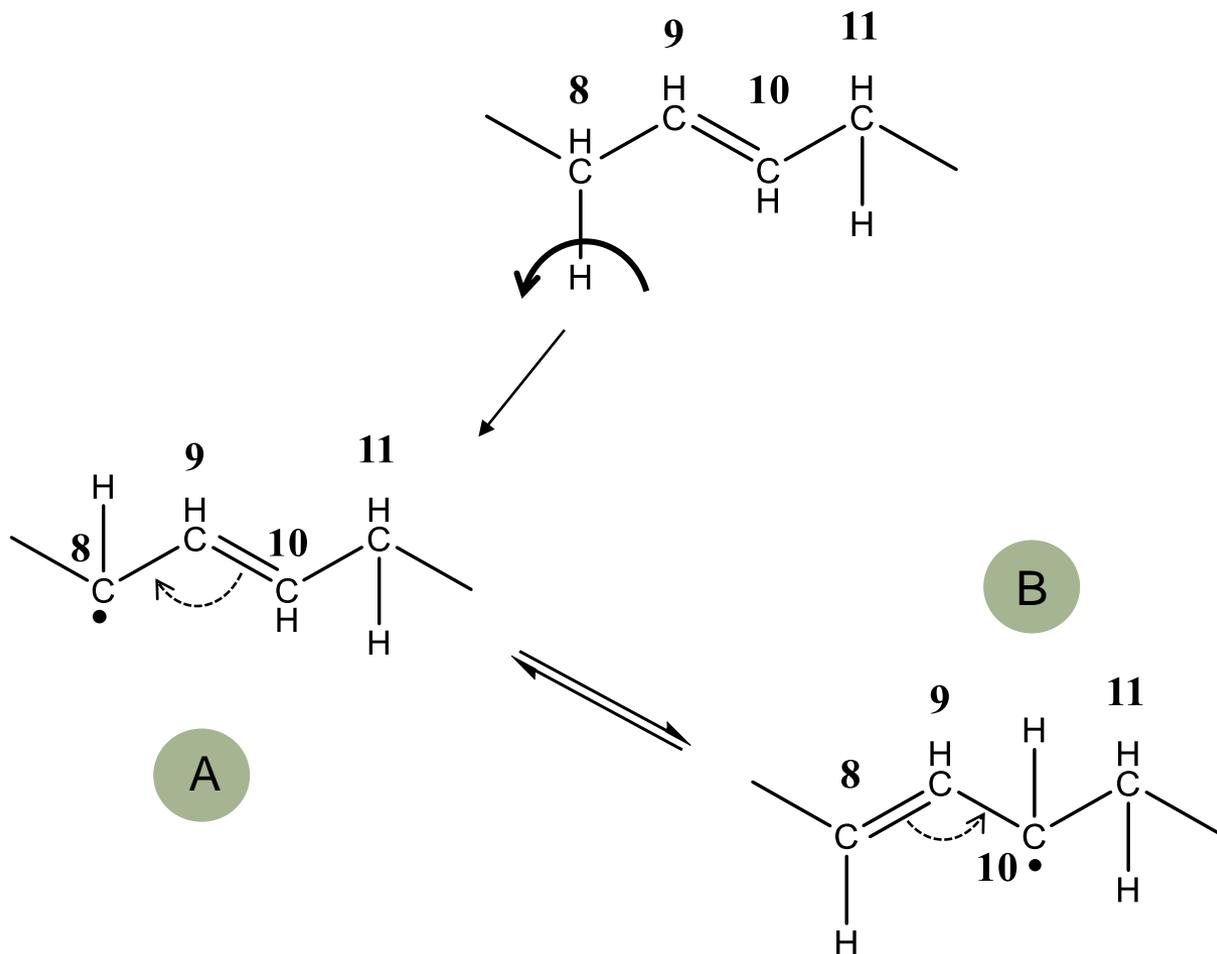
- RH é um ácido graxo insaturado;
- R· é um radical livre formado pela remoção de um hidrogênio de um carbon adjacente a uma dupla ligação
- ROOH é um hidroperóxido, produto majoritário inicial da oxidação que se decompõe para formar outros compostos responsáveis por odores estranhos ao óleo ou gordura (*off-flavors*).
- Tais produtos incluem o **hexanal**, **pentanal** e **malondialdeído (MDA)**.

Oxidação Lipídica de um ácido monoinsaturado



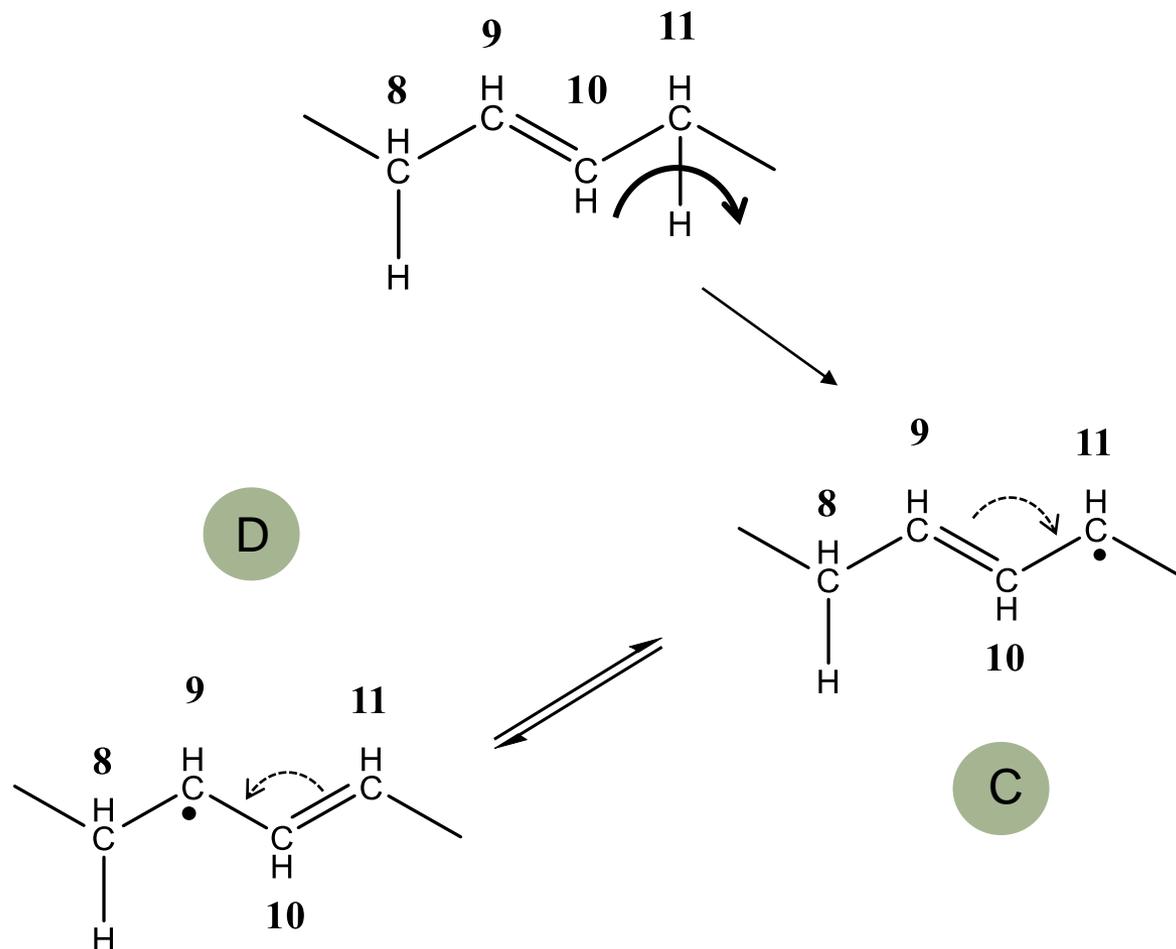
- Ácido oléico é um exemplo. Um átomo de hidrogênio pode ser removido dos carbonos nas posições C-8 ou C-11, adjacentes ao carbono da dupla ligação (9).

Oxidação Lipídica de um ácido monoinsaturado



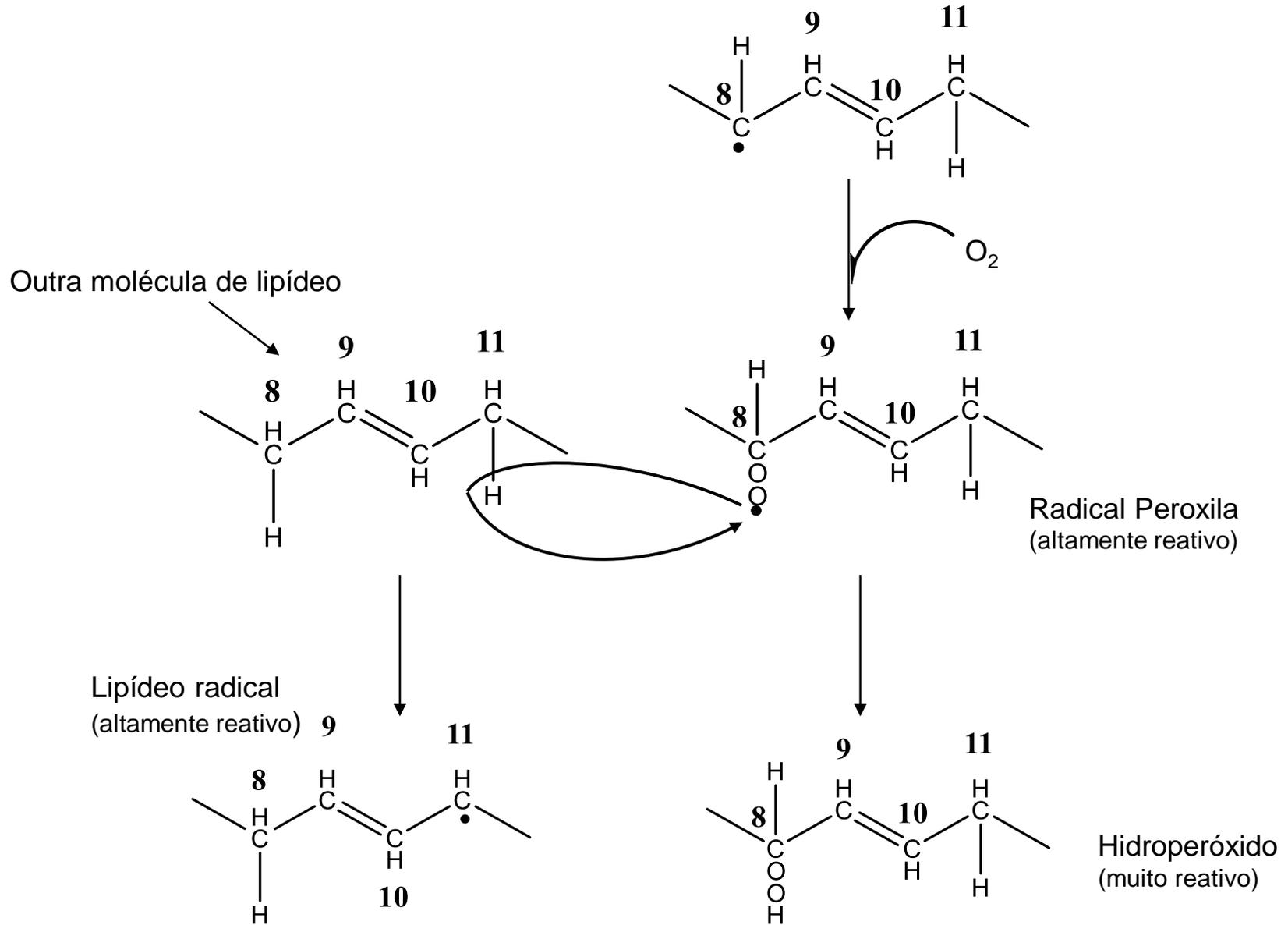
- A remoção do hidrogênio na posição 8 resulta em dois possíveis radicais (A e B) que se alternam por efeito de ressonância.

Oxidação Lipídica de um ácido monoinsaturado



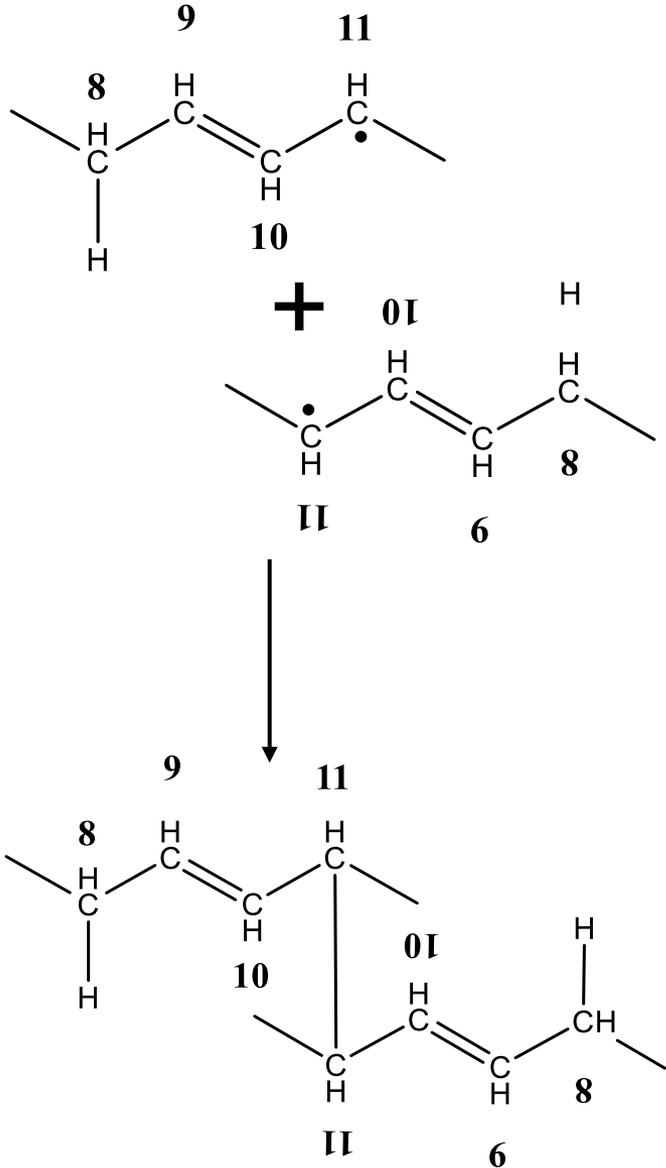
- A remoção do hidrogênio na posição 11 resulta em dois possíveis radicais (C e D) que se alternam por efeito de ressonância.

Oxidação Lipídica de um ácido monoinsaturado

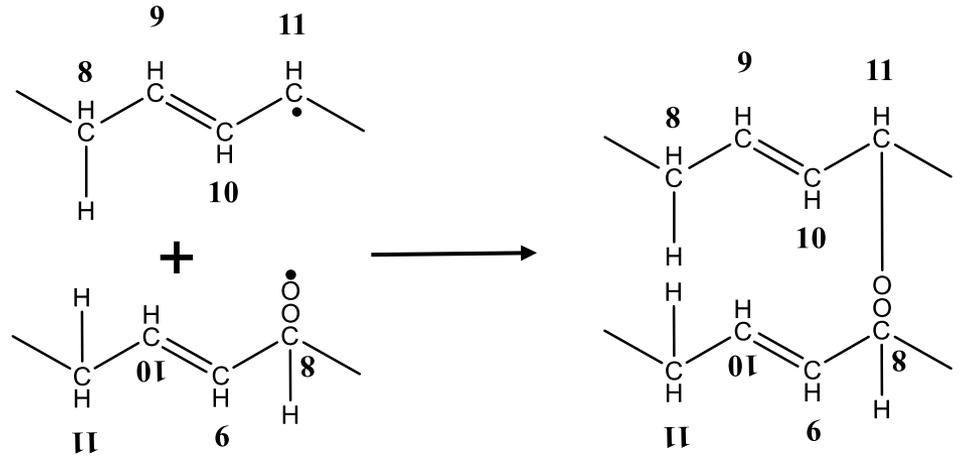


Alguns desfechos das reações:

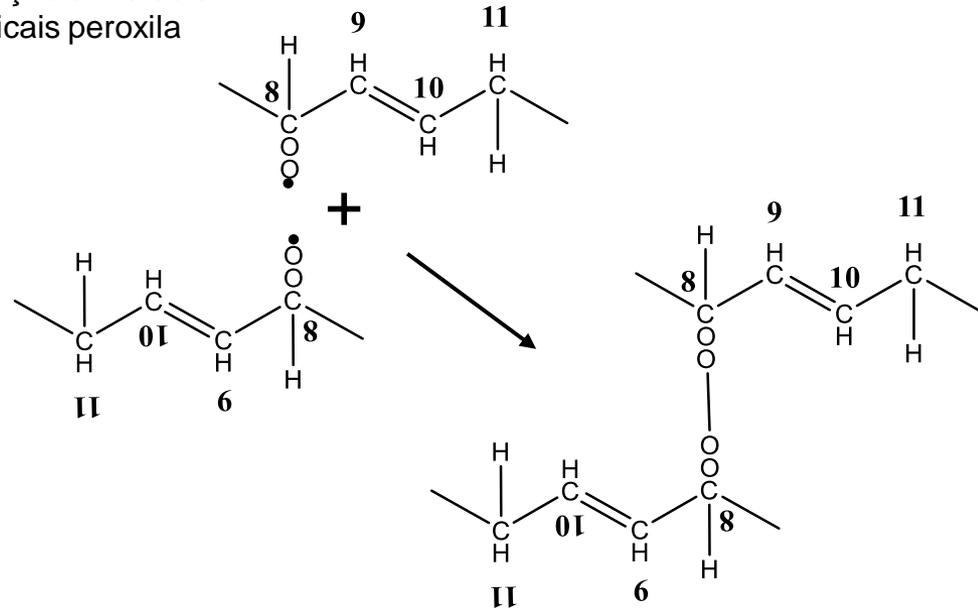
Reação entre dois lipídeos radicais



Reação entre um lipídeo radical e um radical peroxila

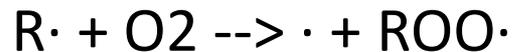
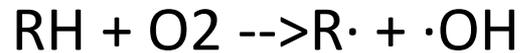


Reação entre dois radicais peroxila

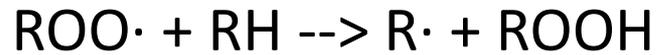


Oxidação Lipídica

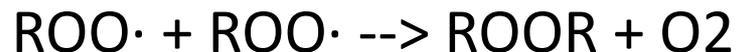
- **Iniciação:**



- **Propagação:**



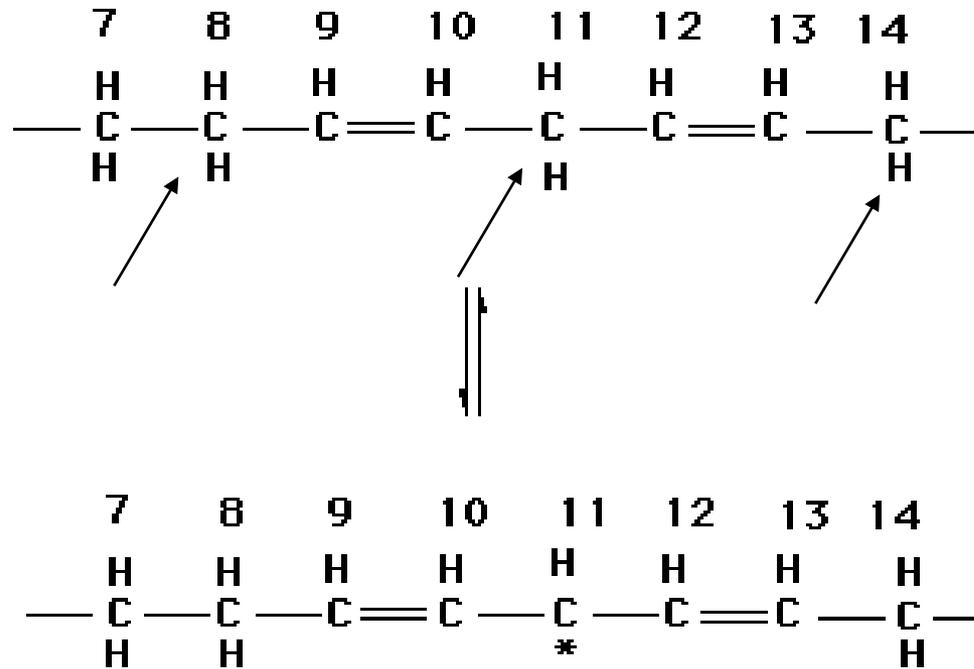
- **Terminação:**



- **Onde:**

- RH é um ácido graxo insaturado;
- R· é um radical livre formado pela remoção de um hidrogênio de um carbono adjacente a uma dupla ligação
- ROOH é um hidroperóxido, produto majoritário inicial da oxidação que se decompõe para formar outros compostos responsáveis por odores estranhos ao óleo ou gordura (*off-flavors*).
- Tais produtos incluem o hexanal, pentanal e malonaldeído.

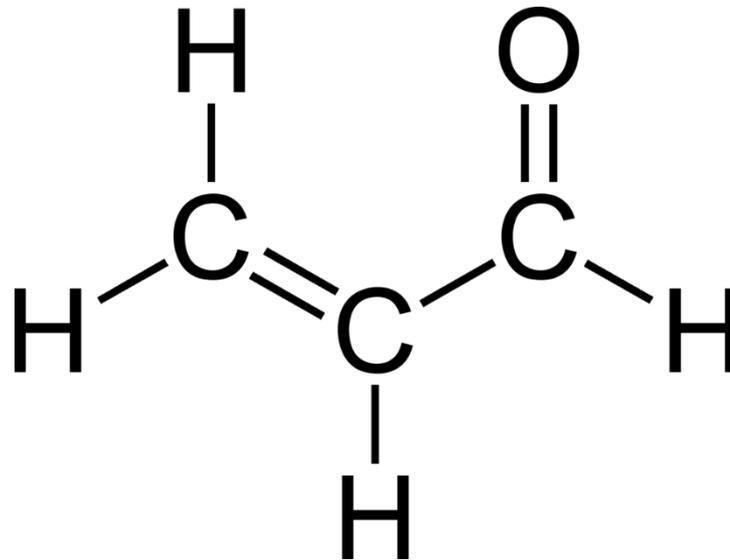
Oxidação Lipídica de um ácido com duas insaturações



- A situação com um ácido dienóico é um pouco diferente. Há mais posições possíveis para a retirada de hidrogênios. No exemplo acima, estão marcadas pelas setas. Ou seja, há uma a mais do que em um ácido monoinsaturado
- Por isso ácidos graxos polinsaturados tem maior taxa de formação de radicais livres. São mais susceptíveis à oxidação.

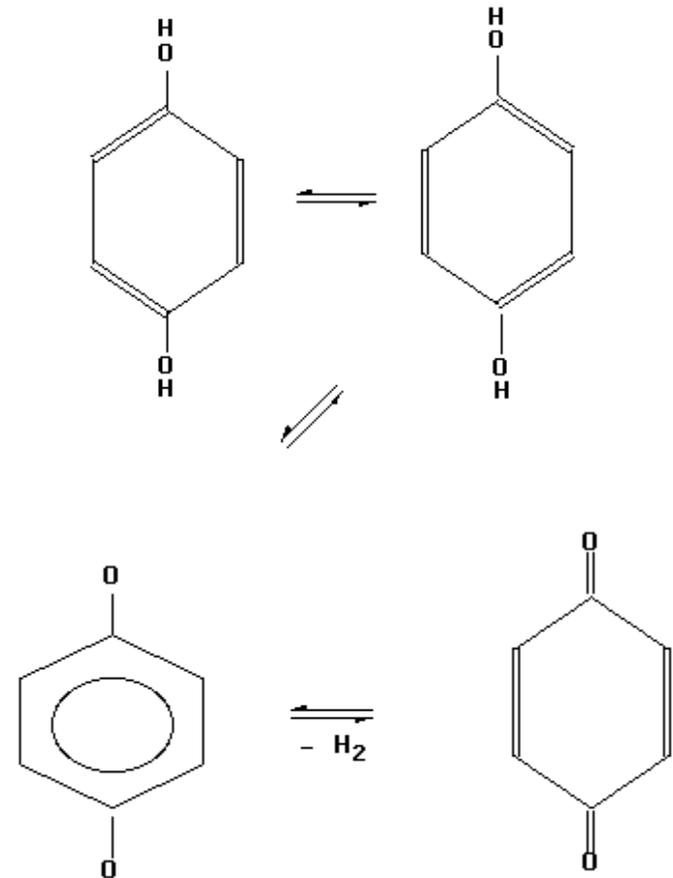
Acroleína

- Formado do aquecimento de óleos de gordura de frituras (glicerol) - 260 °C . Produto tóxico.
- Ingestão oral tolerável - 7,5 ug/dia/kg de peso corpóreo



Antioxidantes

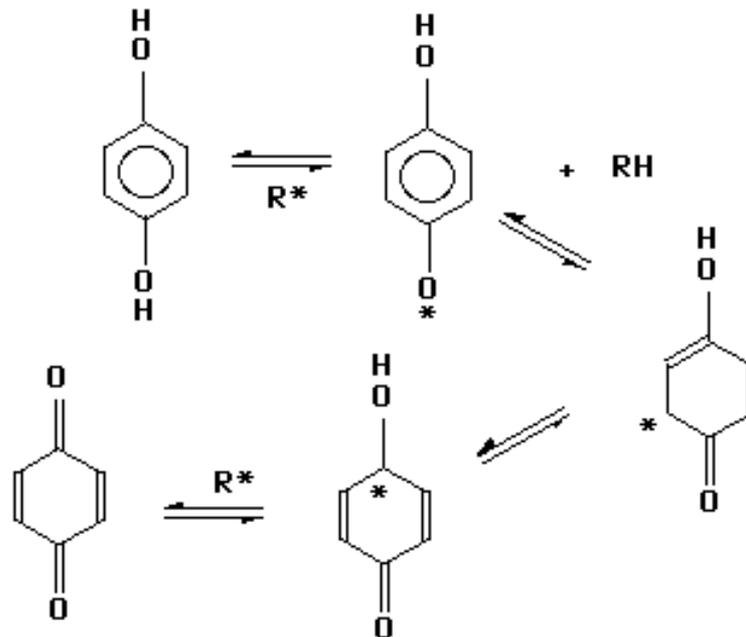
- Antioxidantes funcionam por interferir com reação em cadeia de propagação da oxidação.
- Mantendo o nível de radicais livres baixo o suficiente, a reação de oxidação não ocorre
- No modelo (ao lado), o composto doa os H⁺ para inativar um radical livre formado



Antioxidantes

- Para funcionar bem como um antioxidante a molécula deve:
- Reagir com radicais livres mais rapidamente do que um radical reage com um lipídeo.
- Os produtos da reação com radicais livres não podem ser pró-oxidantes, ou seja, produtos muito instáveis que gerem novas oxidações.
- A molécula precisa ser lipofílica.

Os radicais formados podem existir em vários tipos de formas:

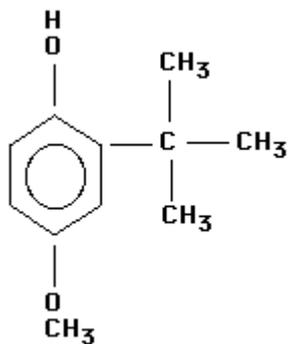


Alternativas aos Antioxidantes

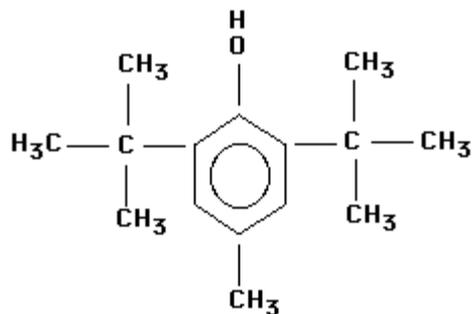
- Eliminação de oxigênio
 - Embalagem com nitrogênio;
 - Embalagem à vácuo;
 - Embalagem com substância que sequestra oxigênio do ar.
- Eliminação do substrato mais sensível (quando possível)
 - Substituição de óleos polinsaturados por óleos menos insaturados, como azeite de oliva e óleo de palma, que são mais estáveis
- Diminuição da taxa de oxidação
 - Armazenamento a baixa temperatura;
 - Armazenamento no escuro;
 - Uso de gorduras e óleos que contenham baixos níveis de promotores de oxidação (produtos oxidados, metais pesados, pigmentos);
 - Uso de ingredientes que sejam naturalmente ricos em antioxidantes



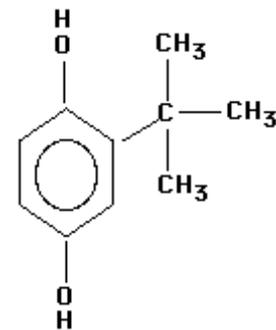
Antioxidantes



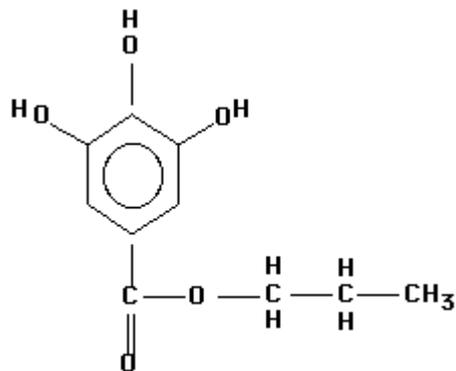
Butil Hidroxi Anisol
(BHA)



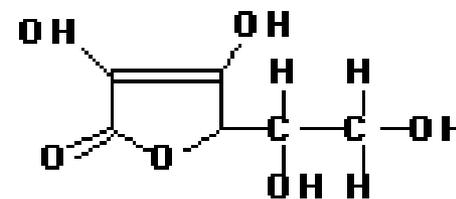
Butil HidroxiTolueno
(BHT)



Tert Butil Hidroxi
Quinolina (TBHQ)



Propil Galato (PG)



Ácido ascórbico

Antioxidantes

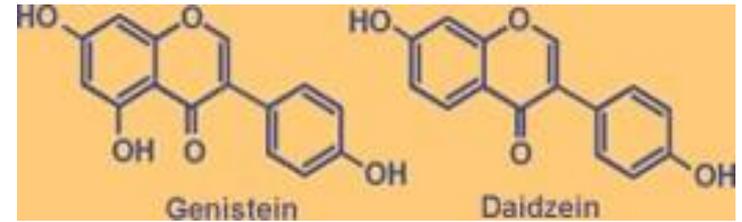
- Razões para o uso em combinações
 1. Vantajoso por usar compostos com diferentes propriedades
 2. Permitem melhor controle na quantidade
 3. Podem apresentar efeitos sinérgicos, o que resulta em uso de quantidades menores
 4. Combinações podem ser melhor distribuídas nos alimentos
 5. Manuseio mais conveniente

Antioxidantes

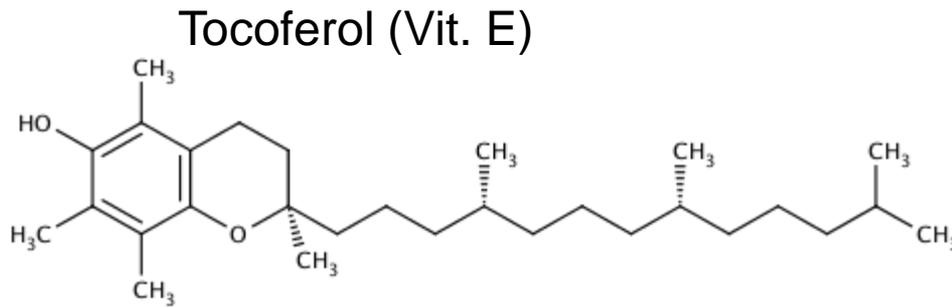
Antioxidantes Naturais

- Não devem ser coloridos ou apresentar aroma
- Devem ser solúveis em lípideos
- Não devem ser tóxicos
- Custo razoável

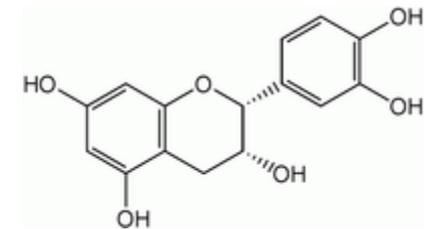
Antioxidantes Naturais



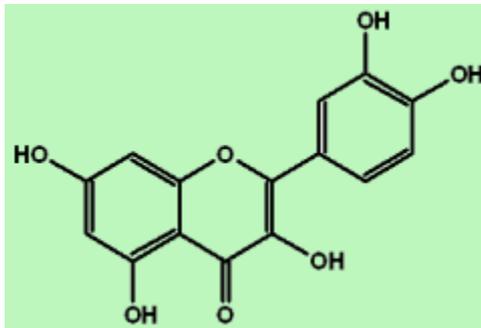
Isoflavona (soja)



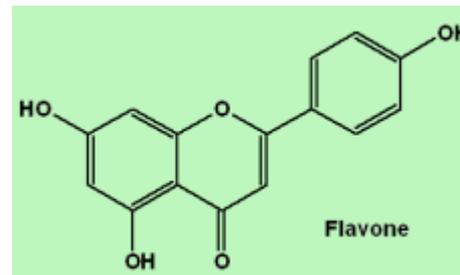
Tocoferol (Vit. E)



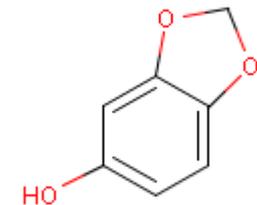
Epicatequina (chá verde)



Quercetina (maioria dos vegetais)



Flavona (frutas)



Sesamol (gergelim),
+ efetivo que BHA e BHT
em banha

Obrigado!!!

