



PCA-HNT-205

ÓLEOS E GORDURAS



PROF ELIZABETH TORRES
EATORRES@USP.BR

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 a_w propicia maior exposição do lipídeo
- alta atividade de água, maior mobilidade dos agentes que iniciam a oxidação e dos peróxidos formados

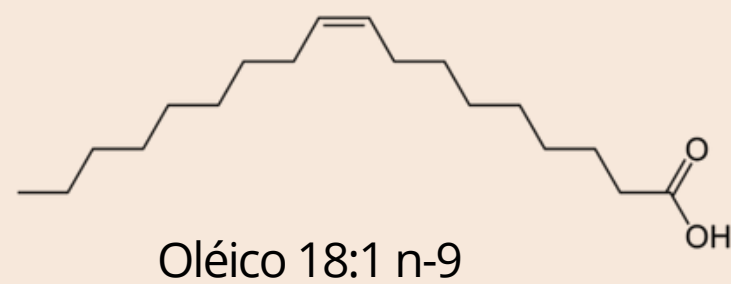
4. Íons metálicos (Cu^{2+} , Fe^{2+}) – radicais livres

5. **Oxigênio** – outros fatores como superfície de contato e temperatura influenciam na taxa de oxidação, baixo O_2 baixa taxa

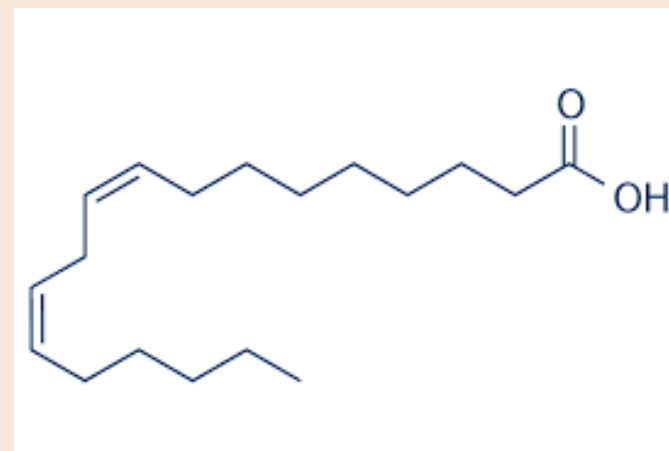
6. **Luz** - fótons transferem energia aos elétrons da dupla ligação facilitando o início da oxidação.

Oxidação Lipídica

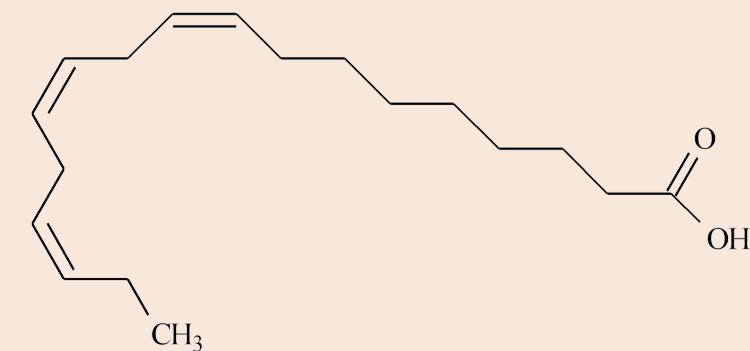
- Os mais envolvidos em reações de oxidação são os ácidos graxos insaturados como o oléico, linoléico, e linolênico.
- A taxa de oxidação destes ácidos graxos aumenta com o grau de insaturação.
 - Oléico < Linoléico < Linolênico



Oléico 18:1 n-9



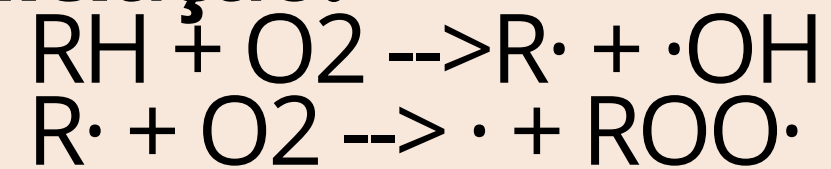
Linoléico 18:2 n-6
(ômega-6)



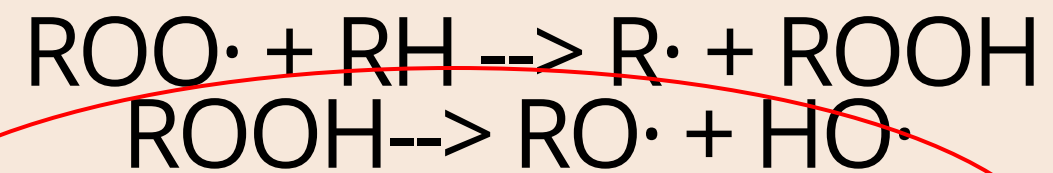
Linolênico 18:3 n-3
(ômega-3)

Oxidação Lipídica

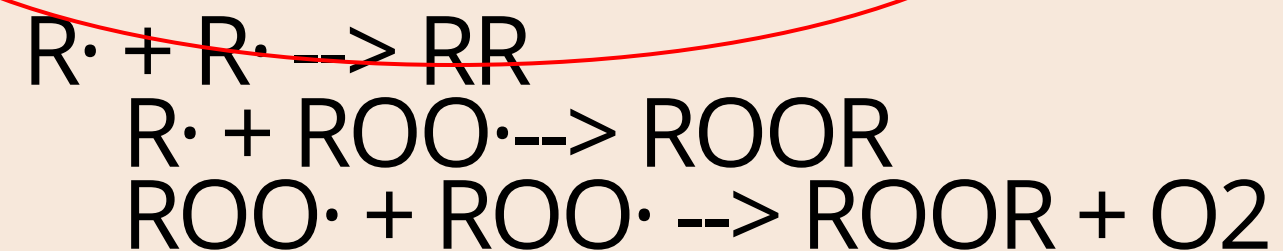
- **Iniciação:**



- **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 – medido por TBARs

Oxidação Lipídica

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

Rico em:

Monoinsaturados
(aprox. 65% C18:1)



Azeite de oliva

Mono e Polinsaturados
(aprox 90% de
C18:1+C18:2
+C18:3)



Óleo de canola

Polinsaturados
(aprox. 60% de
C20:5+C22:6)



Óleo de peixe

-

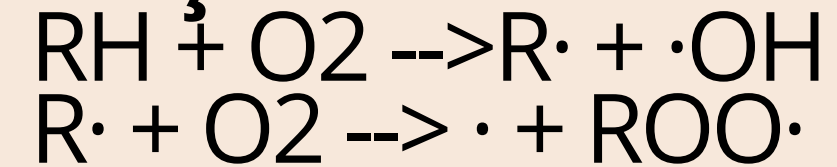
Oxidação
lipídica

+

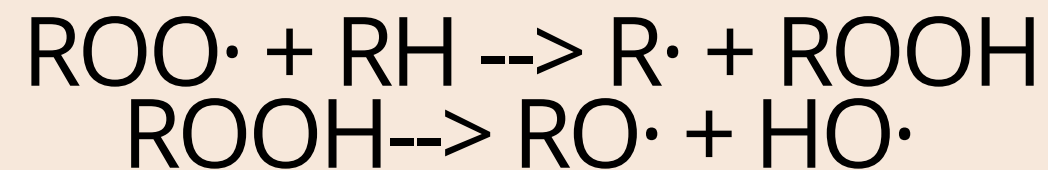
- Apesar da porcentagem de insaturados no óleo de peixe ser menor que a canola, o número de insaturações no EPA e DHA os tornam altamente suscetíveis a oxidação.
- Óleos ricos em ácidos graxos saturados são mais estáveis a alta temperatura

Oxidação Lipídica

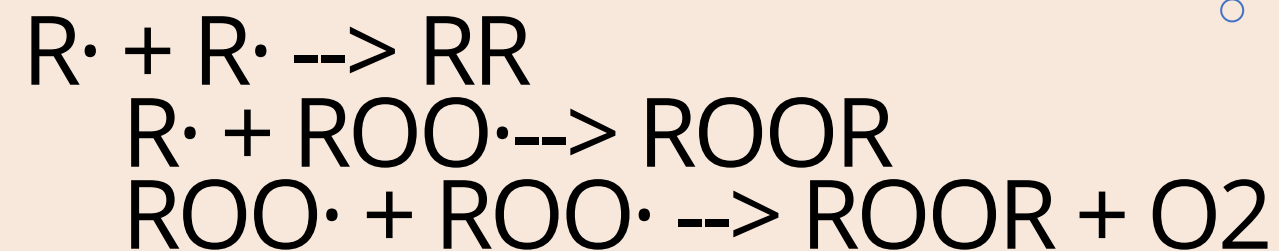
- **Iniciação:**



- **Propagação:**



- **Terminação:**

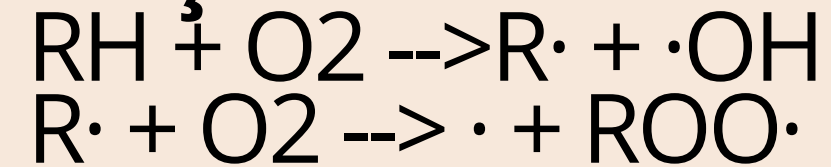


- Onde:

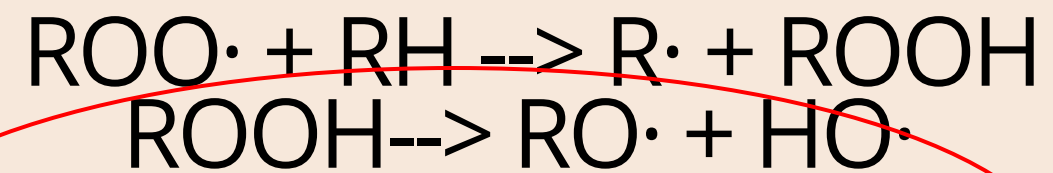
- RH é um ácido graxo insaturado;
- R· é um radical livre formado pela remoção de um hidrogênio de um carbono adjacente a uma dupla ligação
- ROOH é um hidroperóxido, produto majoritário inicial da oxidação que se decompõe para formar outros compostos responsáveis por odores estranhos ao óleo ou gordura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

Oxidação Lipídica

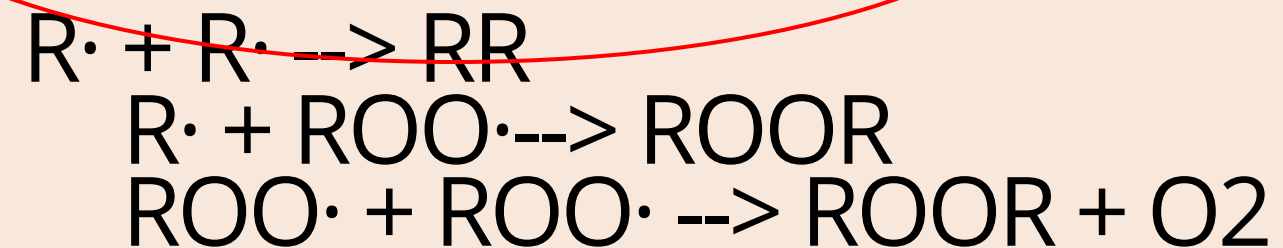
- **Iniciação:**



- **Propagação:**



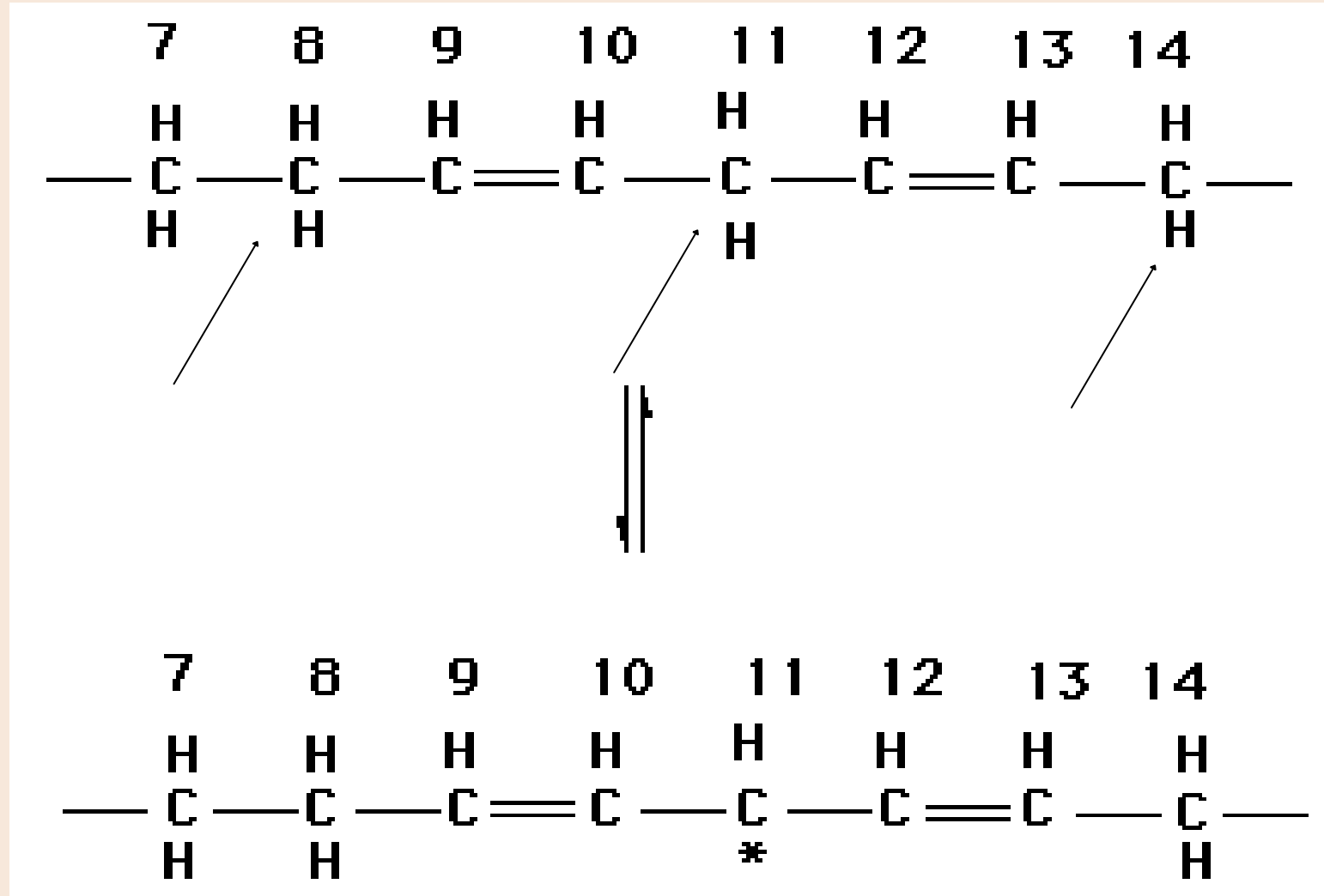
- **Terminação:**



- **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 – medido por TBARs

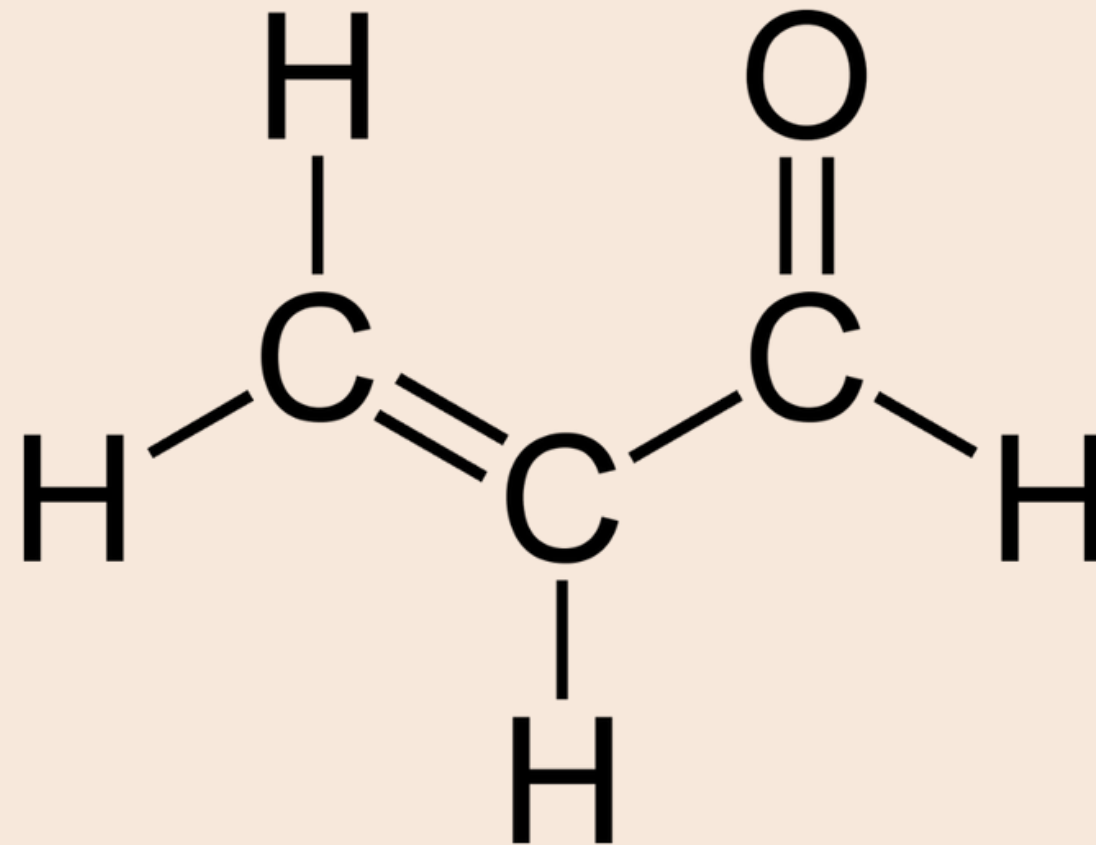
Oxidação Lipídica de um ácido com duas insaturações



- 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.

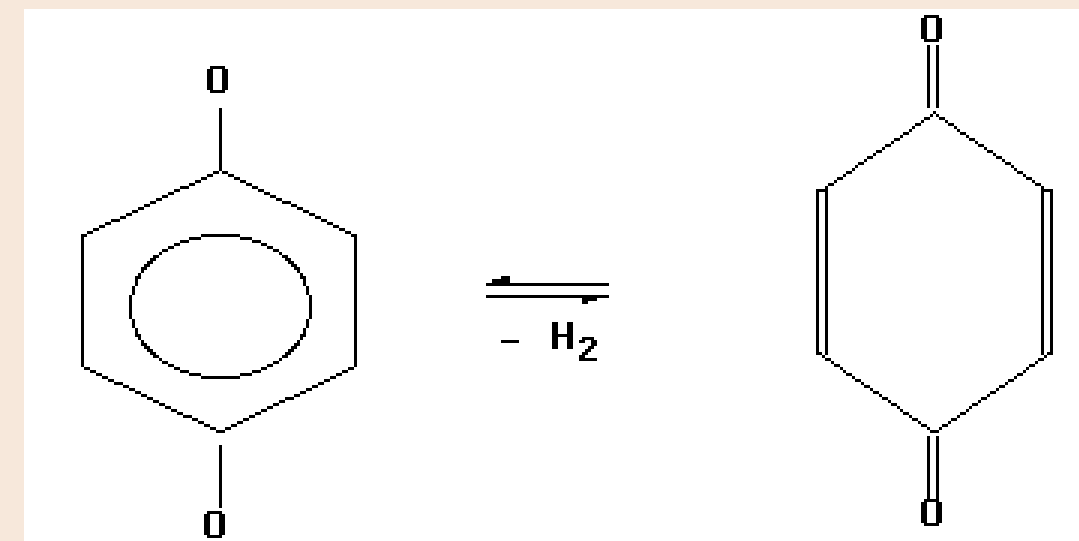
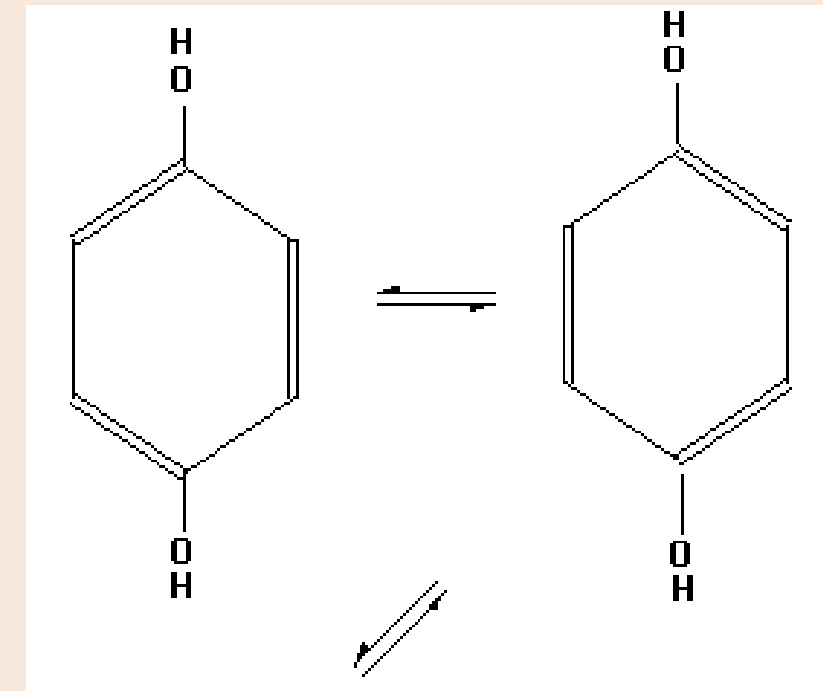
Acroleína

- 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

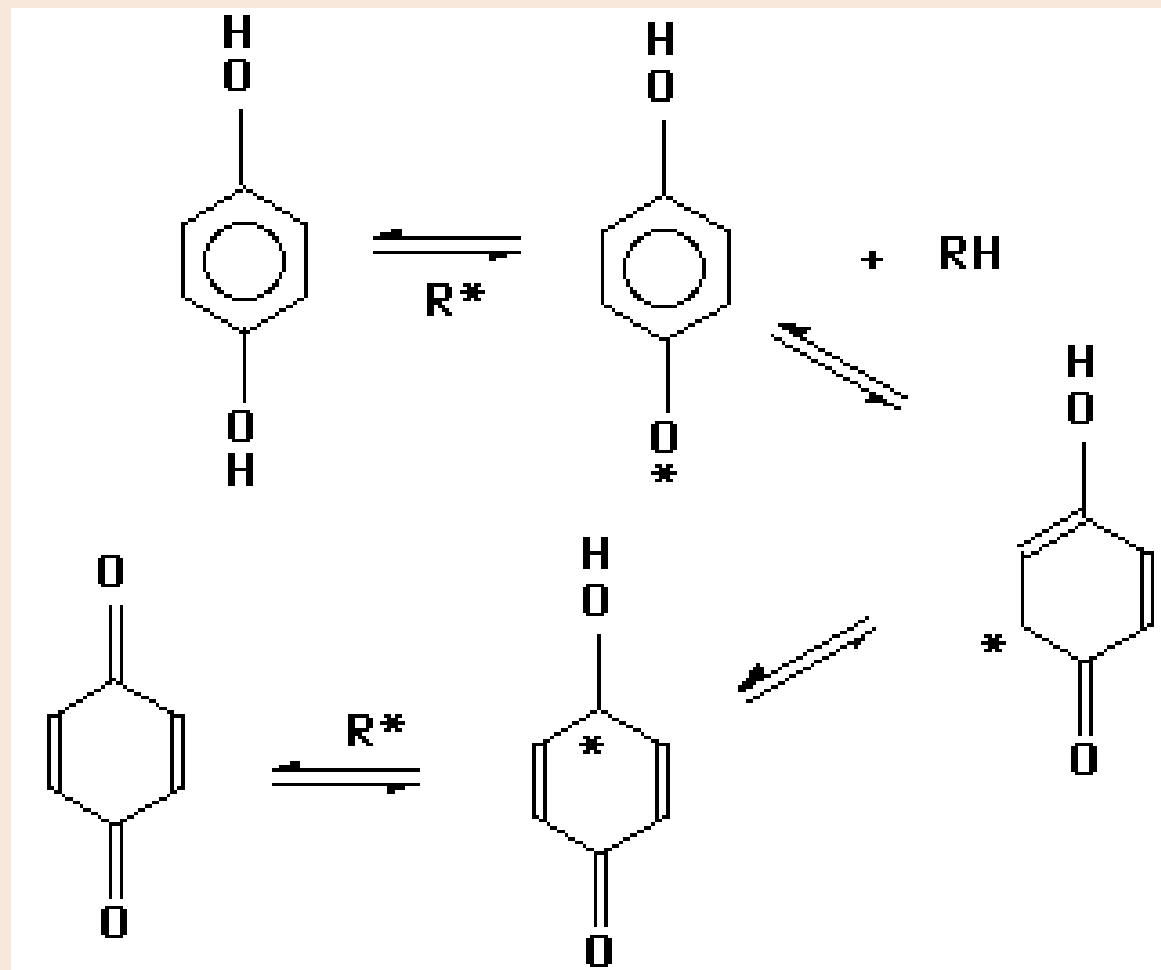
- Antioxidantes funcionam por interferir com reação em cadeia de propagação da oxidação.
- Mantendo o nível de radicais livres baixo o suficiente, a reação de oxidação não ocorre
- No modelo (ao lado), o composto doa os H⁺ para inativar um radical livre formado



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:

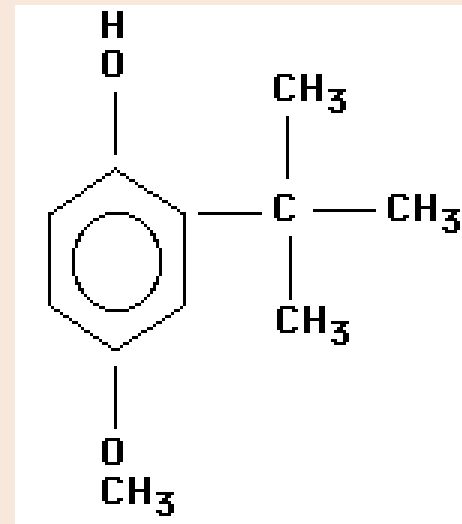


Alternativas aos Antioxidante

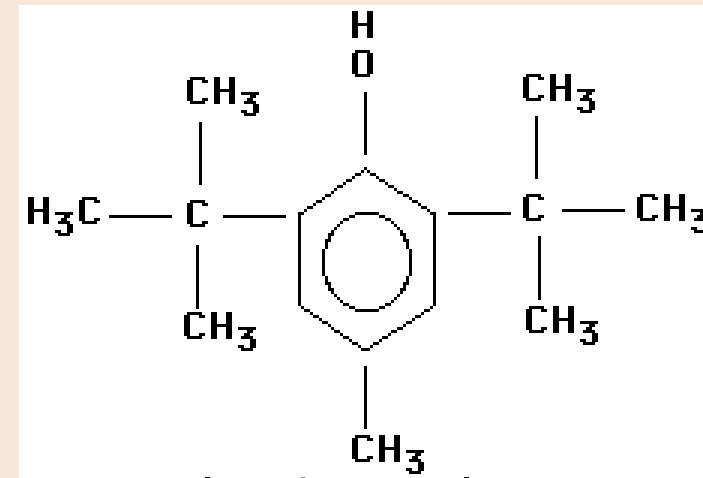


- Eliminação de oxigênio
 - Embalagem com nitrogênio;
 - Embalagem à vácuo;
 - Embalagem com substância que sequestra oxigênio do ar.
- Eliminação do substrato mais sensível (quando possível)
 - Substituição de óleos polinsaturados por óleos menos insaturados, como azeite de oliva e óleo de palma, que 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

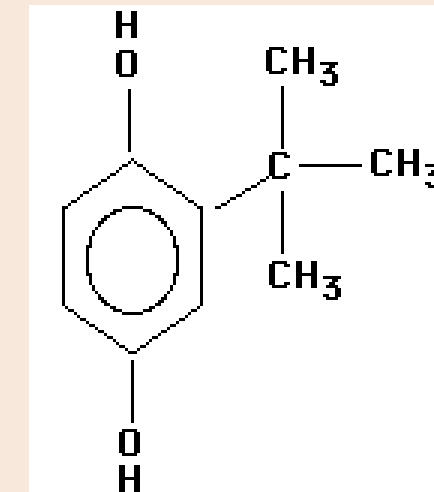
Antioxidantes



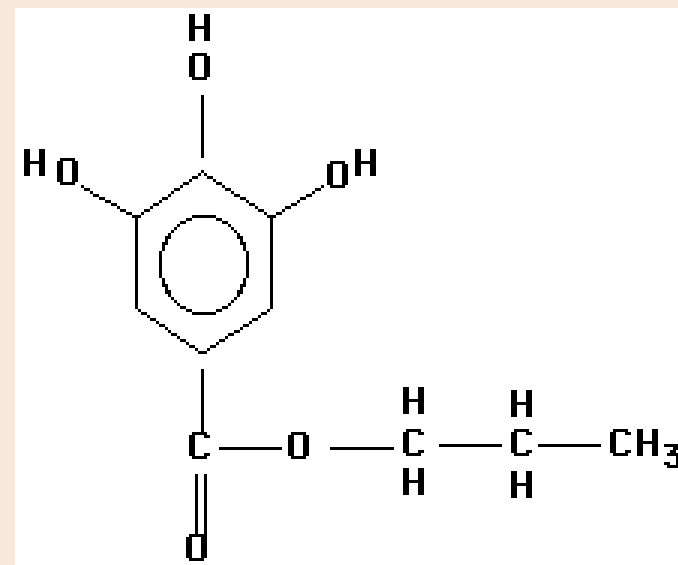
Butil Hidroxi Anisol (BHA)



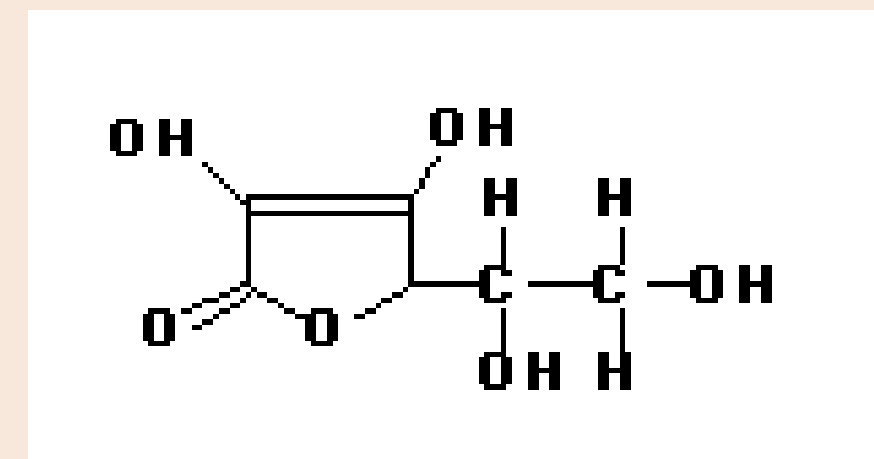
Butil HidroxiTolueno (BHT)



Tert Butil Hidroxi Quinolina (TBHQ)



Propil Galato (PG)



Ácido ascórbico

Antioxidantes

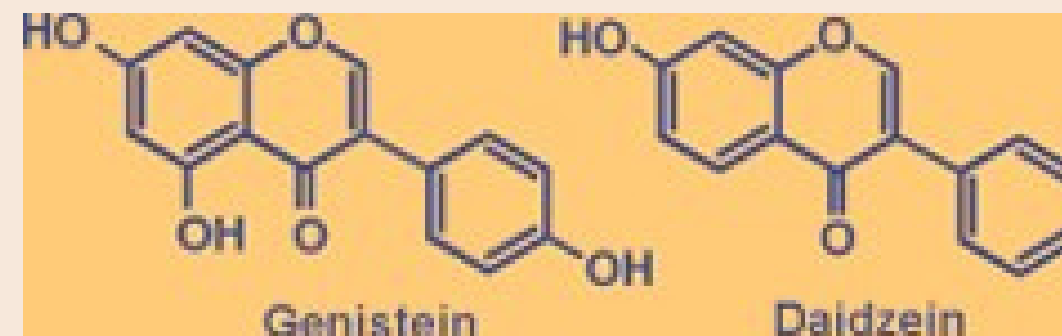
- Razões para o uso em combinações
 1. Vantajoso por usar compostos com diferentes propriedades
 1. Permitem melhor controle na quantidade
 1. Podem apresentar efeitos sinérgicos, o que resulta em uso de quantidades menores
 1. Combinações podem ser melhor distribuídas nos alimentos
 1. Manuseio mais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

Antioxidantes

Antioxidantes Naturais

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

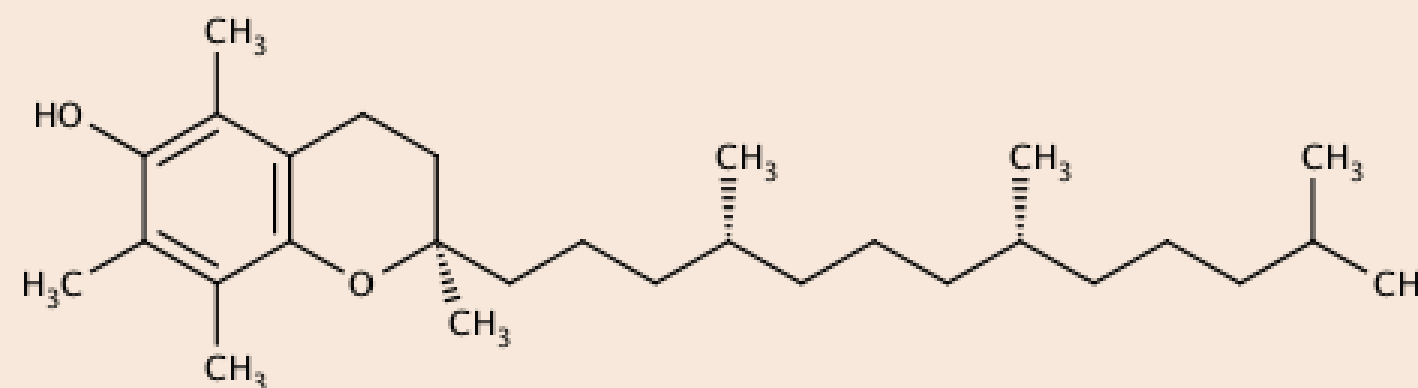
Antioxidantes Naturais



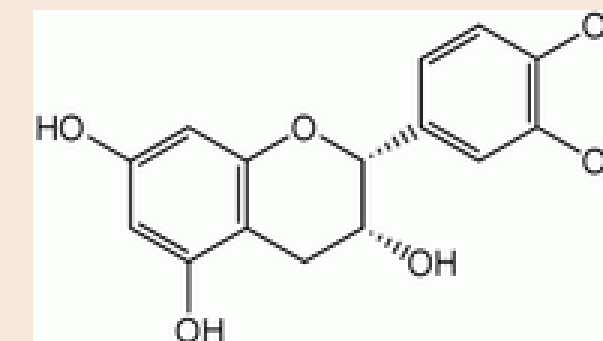
Genistein

Daidzein

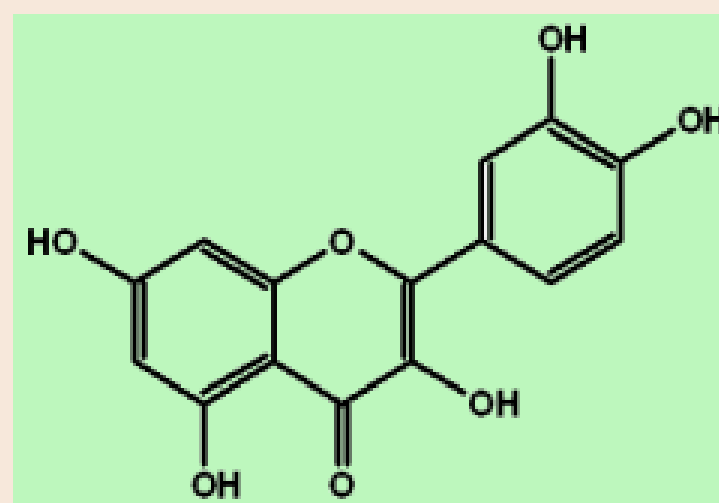
Tocoferol (Vit. E)



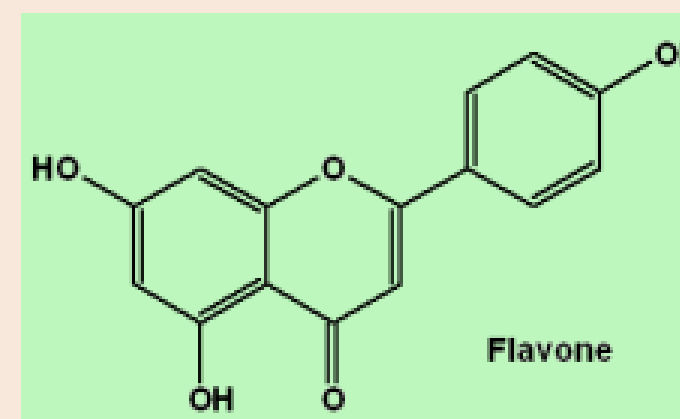
Isoflavona (soja)



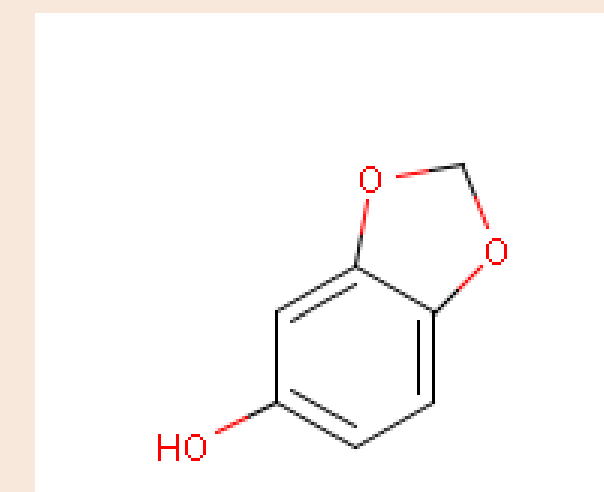
Epicatequina (chá verde)



Quercetina (maioria dos vegetais)



Flavona (frutas)



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

Obrigada!!!

eatorres@usp.br

