



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

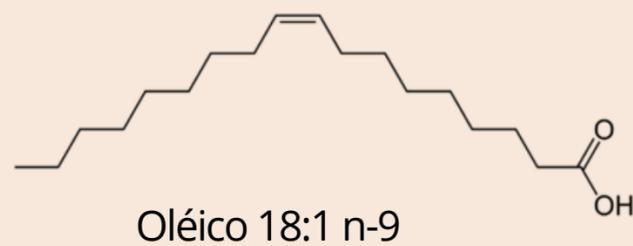
4. Íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) – radicais livres

5. **Oxigênio** – outros fatores como superfície de contato e temperatura influenciam na taxa de oxidação, baixo  $\text{O}_2$  baixa taxa

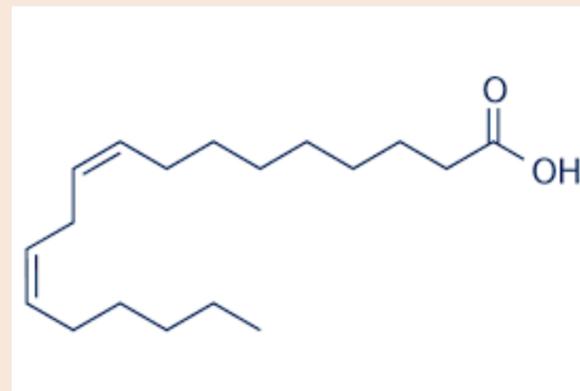
6. **Luz** - fótons transferem energia aos elétrons da dupla ligação facilitando o início da oxidação.

# Oxidação Lipídica

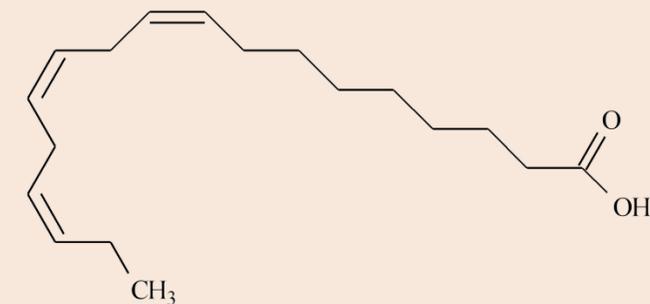
- Os mais envolvidos em reações de oxidação são os ácidos graxos insaturados como o oléico, linoléico, e linolênico.
- A taxa de oxidação destes ácidos graxos aumenta com o grau de insaturação.
  - Oléico < Linoléico < Linolênico



Oléico 18:1 n-9



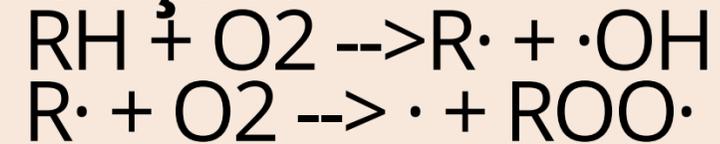
Linoléico 18:2 n-6  
(ômega-6)



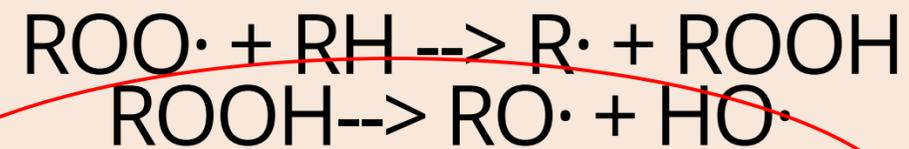
Linolênico 18:3 n-3  
(ômega-3)

# Oxidação Lipídica

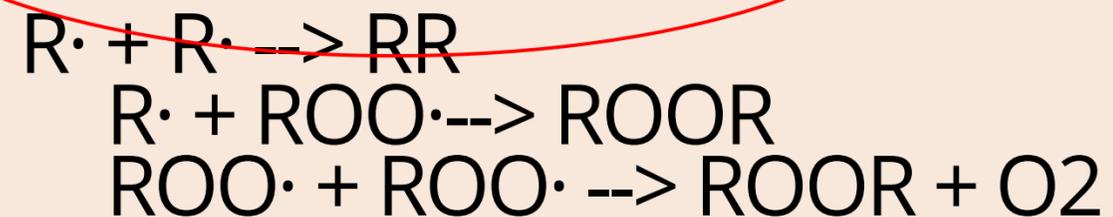
- **Iniciação:**



- **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

-

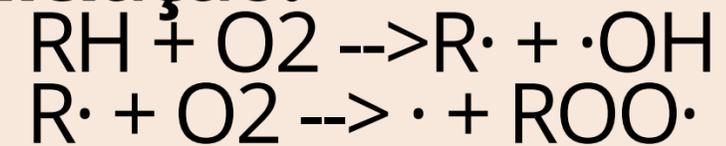
Oxidação  
lipídica

+

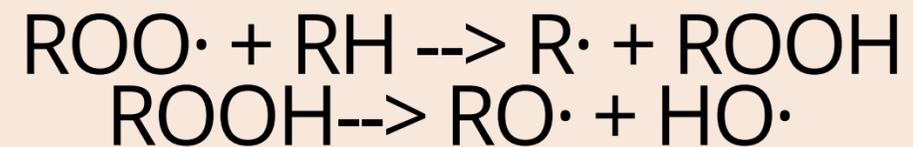
- Apesar da porcentagem de insaturados no óleo de peixe ser menor que a canola, o número de insaturações no EPA e DHA os tornam altamente suscetíveis a oxidação.
- Óleos ricos em ácidos graxos saturados são mais estáveis a alta temperatura

# Oxidação Lipídica

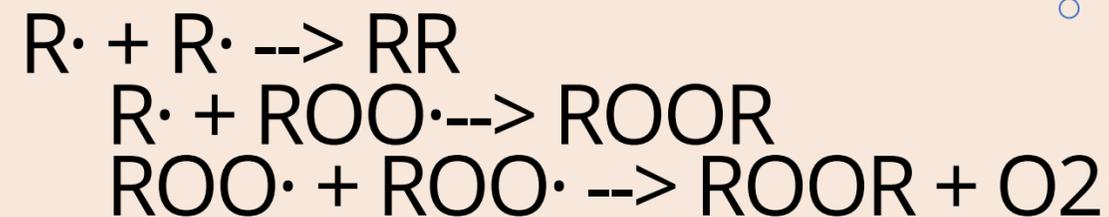
- **Iniciação:**



- **Propagação:**



- **Terminação:**

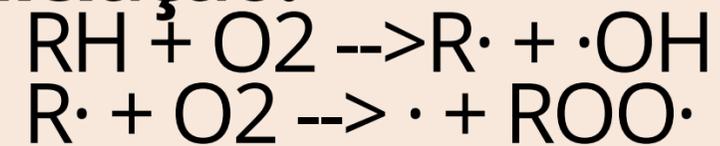


- Onde:

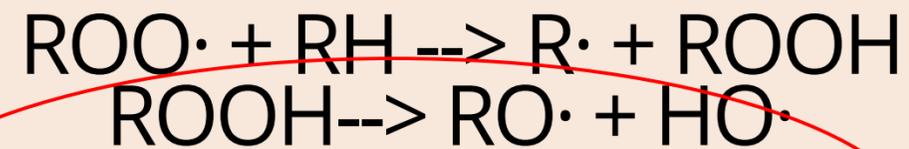
- RH é um ácido graxo insaturado;
- R· é um radical livre formado pela remoção de um hidrogênio de um carbono adjacente a uma dupla ligação
- ROOH é um hidroperóxido, produto majoritário inicial da oxidação que se decompõe para formar outros compostos responsáveis por odores estranhos ao óleo ou gordura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

# Oxidação Lipídica

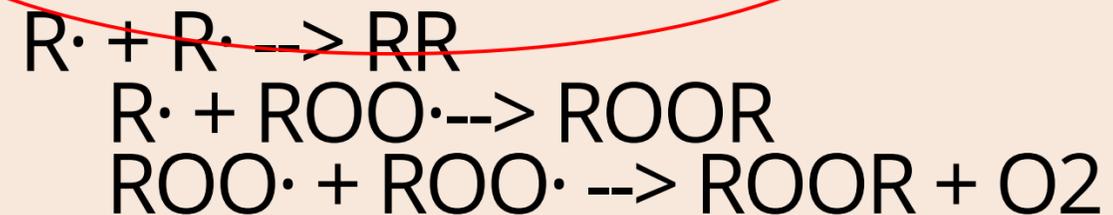
- **Iniciação:**



- **Propagação:**



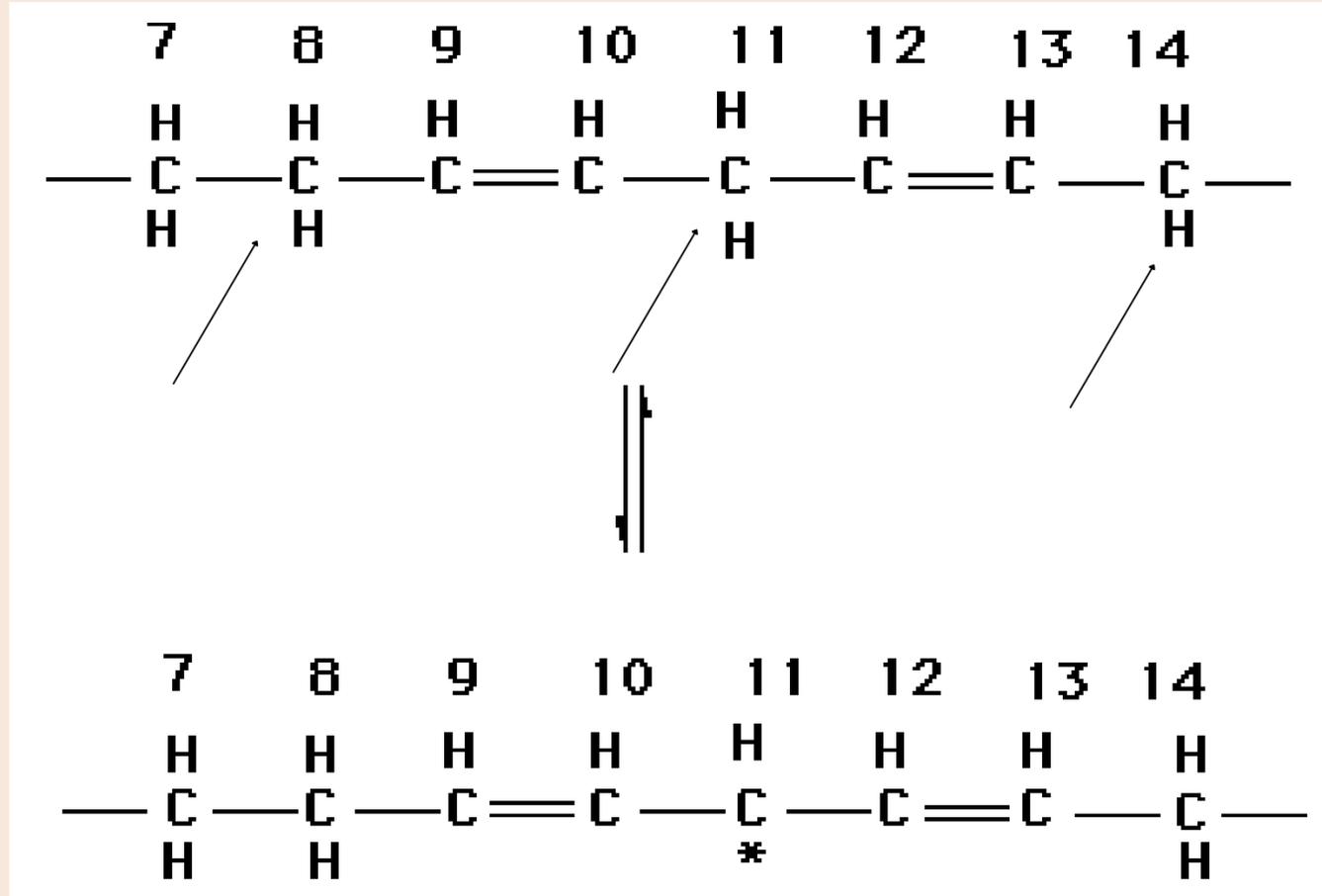
- **Terminação:**



- 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

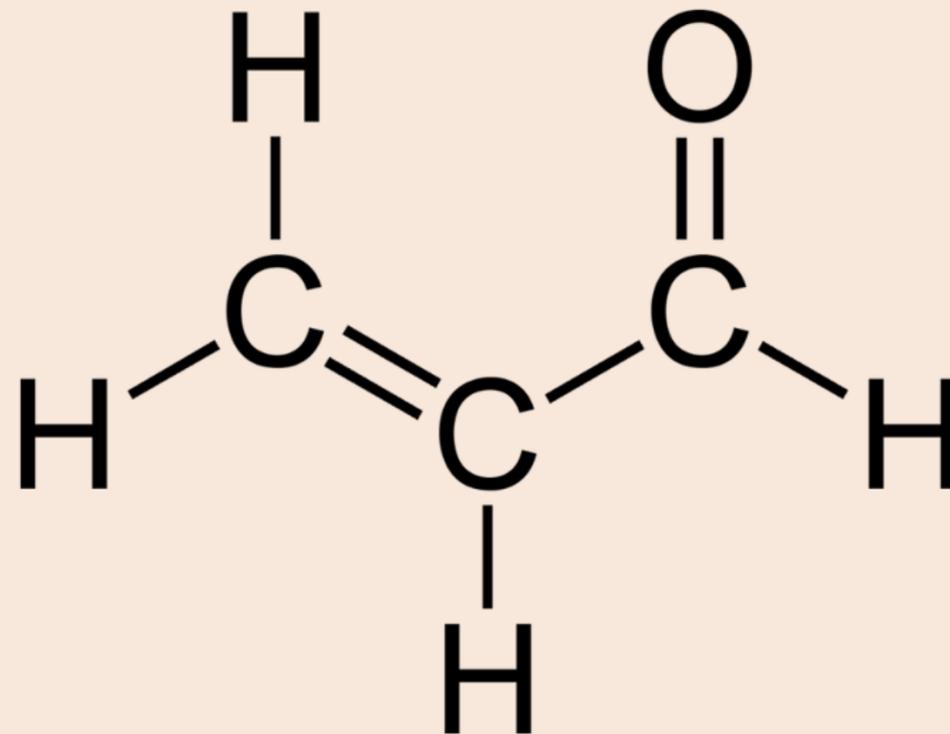
# Oxidação Lipídica de um ácido com duas insaturações



- 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.

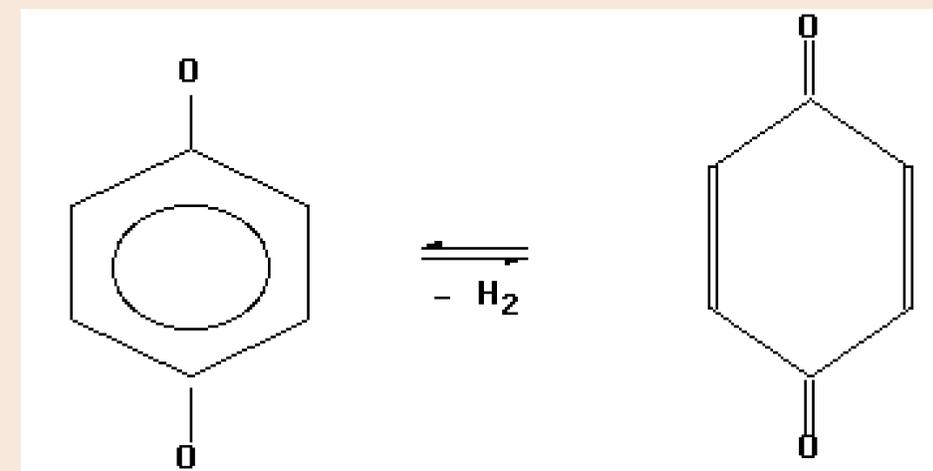
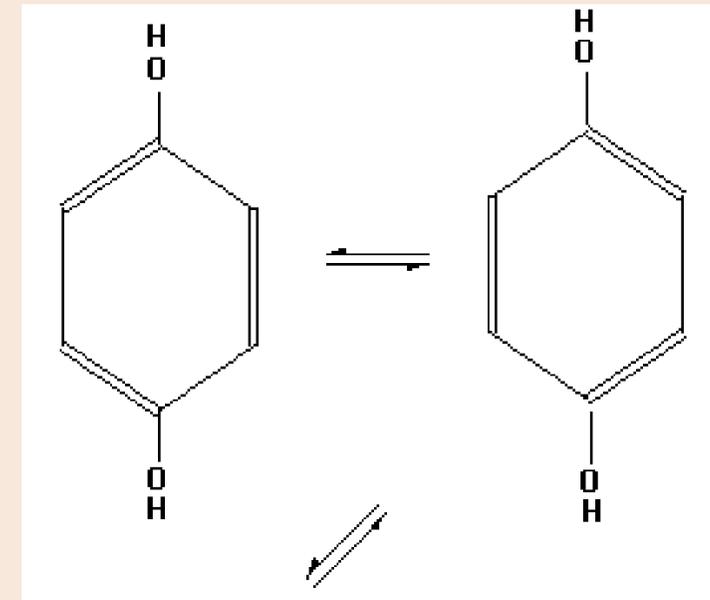
# Acroleína

- 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

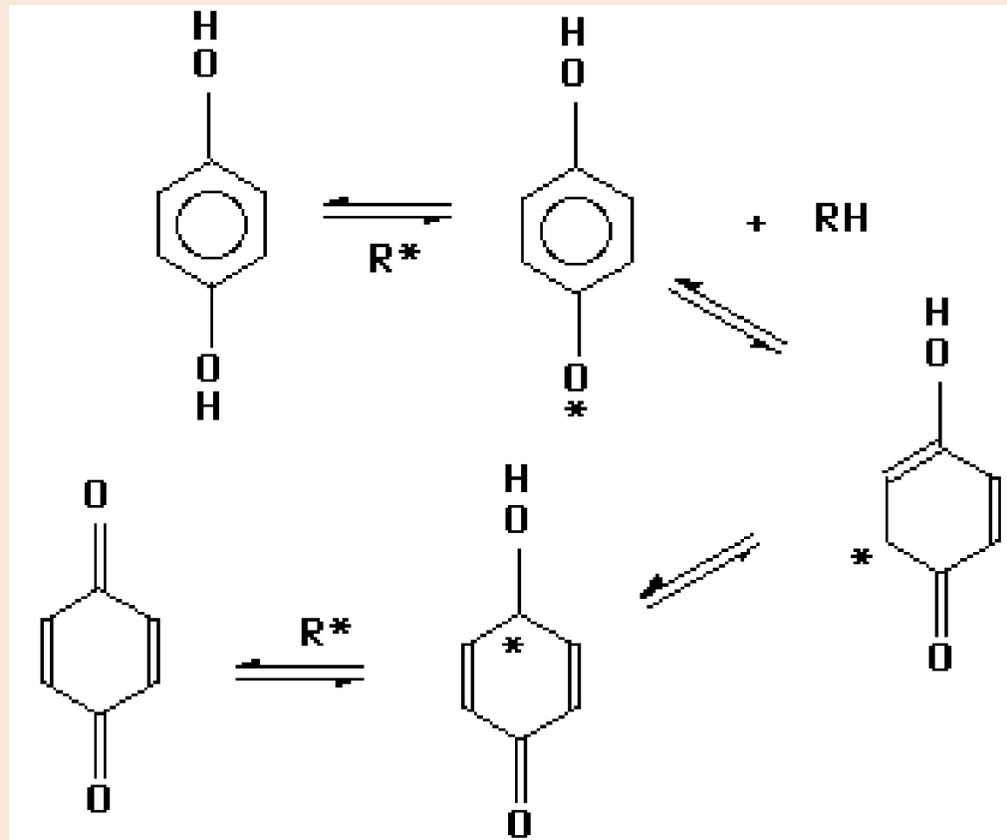
- Antioxidantes funcionam por interferir com reação em cadeia de propagação da oxidação.
- Mantendo o nível de radicais livres baixo o suficiente, a reação de oxidação não ocorre
- No modelo (ao lado), o composto doa os H<sup>+</sup> para inativar um radical livre formado



# 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:

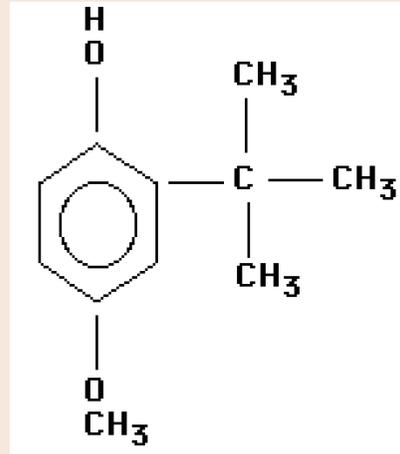


# Alternativas aos Antioxidante

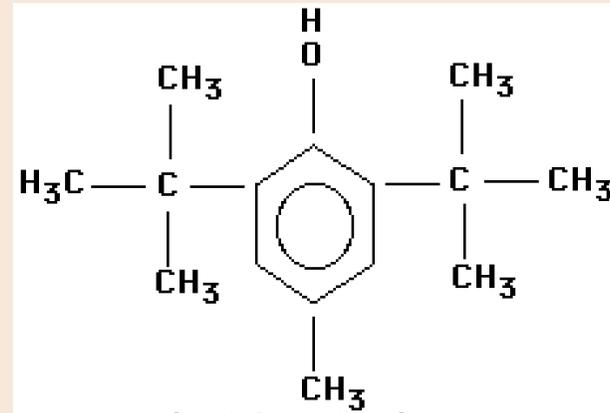


- Eliminação de oxigênio
  - Embalagem com nitrogênio;
  - Embalagem à vácuo;
  - Embalagem com substância que sequestra oxigênio do ar.
- Eliminação do substrato mais sensível (quando possível)
  - Substituição de óleos polinsaturados por óleos menos insaturados, como azeite de oliva e óleo de palma,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

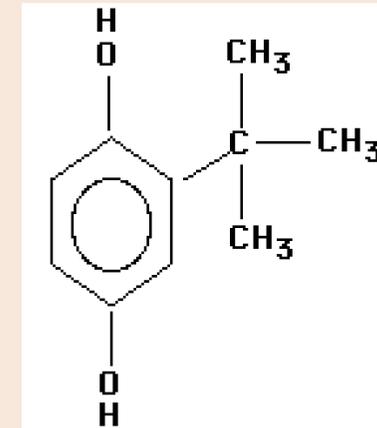
# Antioxidantes



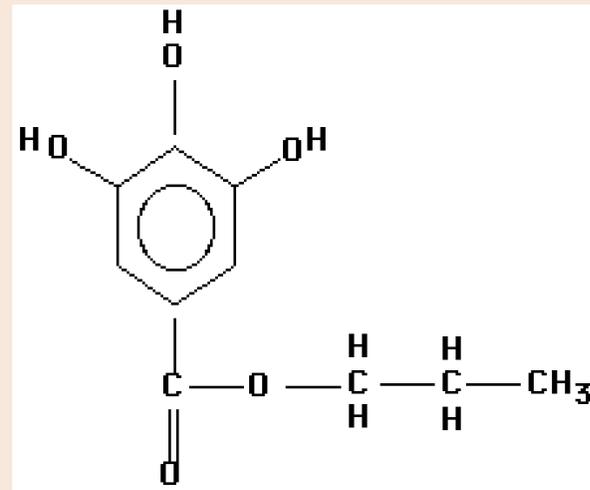
Butil Hidroxi Anisol (BHA)



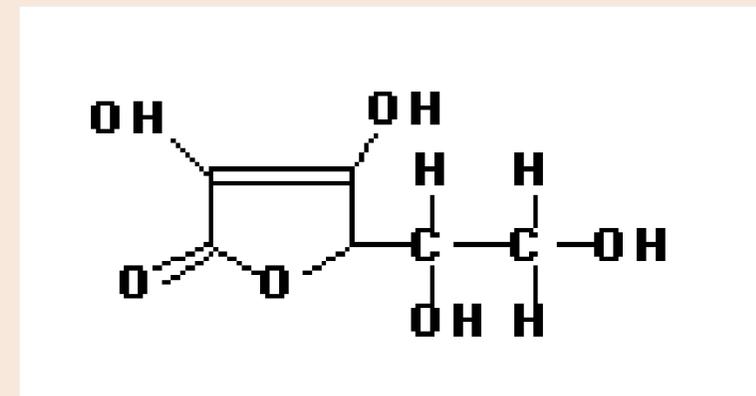
Butil HidroxiTolueno (BHT)



Tert Butil Hidroxi Quinolina (TBHQ)



Propil Galato (PG)



Ácido ascórbico

# Antioxidantes

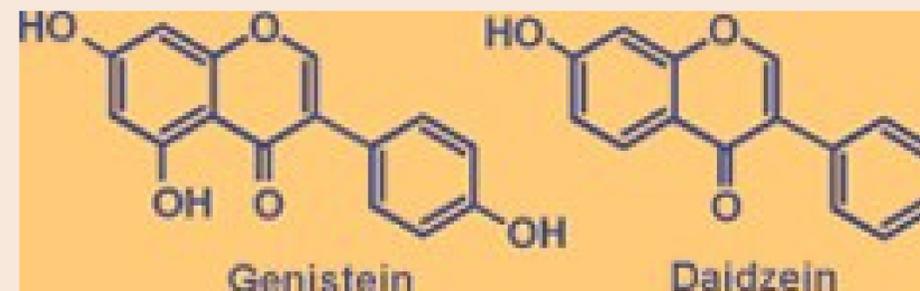
- Razões para o uso em combinações
  1. Vantajoso por usar compostos com diferentes propriedades
  1. Permitem melhor controle na quantidade
  1. Podem apresentar efeitos sinérgicos, o que resulta em uso de quantidades menores
  1. Combinações podem ser melhor distribuídas nos alimentos
  1. Manuseio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

# Antioxidantes

## Antioxidantes Naturais

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

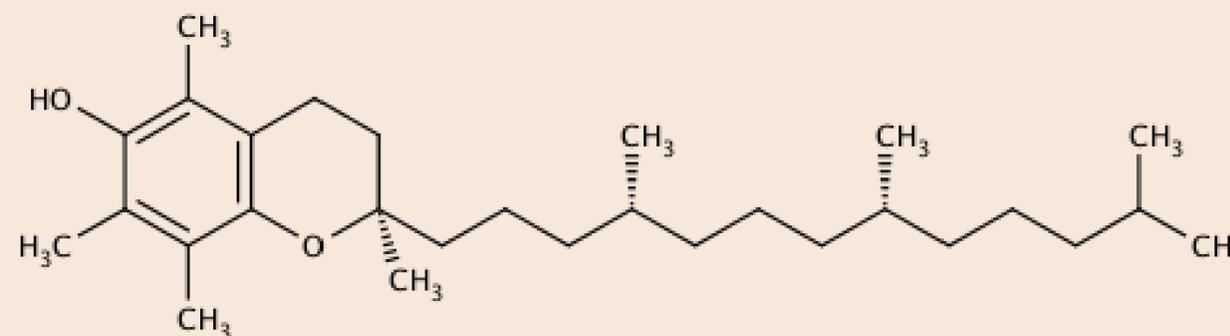
# Antioxidantes Naturais



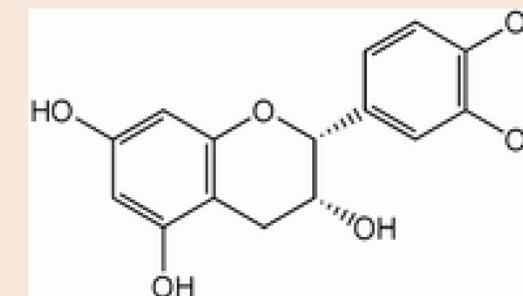
Genistein

Daidzein

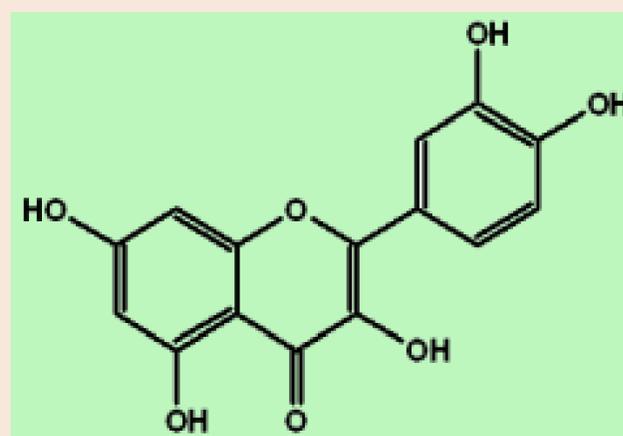
Tocoferol (Vit. E)



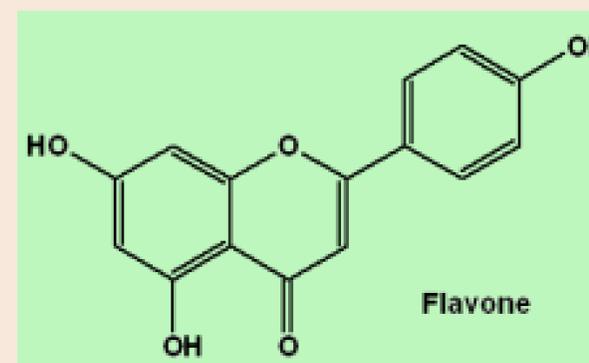
Isoflavona (soja)



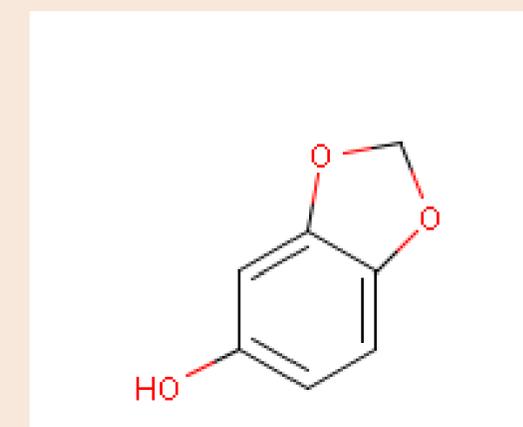
Epicatequina (chá verde)



Quercetina (maioria dos vegetais)



Flavona (frutas)



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

# Obrigada!!!

[eatorres@usp.br](mailto:eatorres@usp.br)

