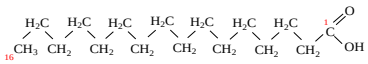
Universidade de São Paulo
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Química de Alimentos- FBA0413

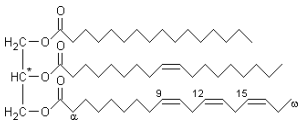
Lipídeos em Alimentos-2
Oxidação lípidica

Profa. Neuza Mariko A. Hassimotto
2/2022

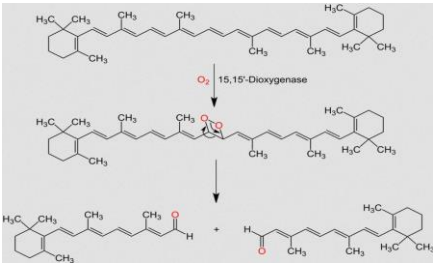
Componentes lipídicos

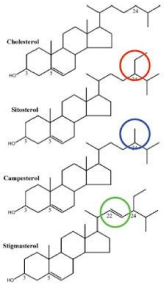


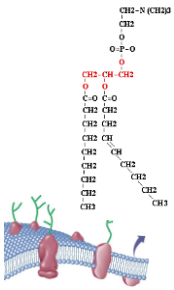
Ácido graxo



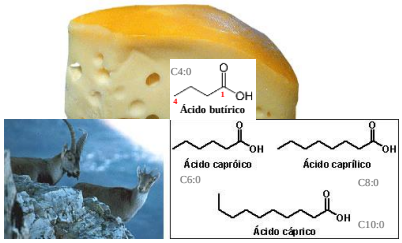
Triaciglicerol

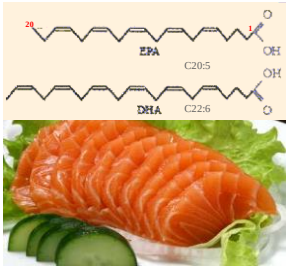




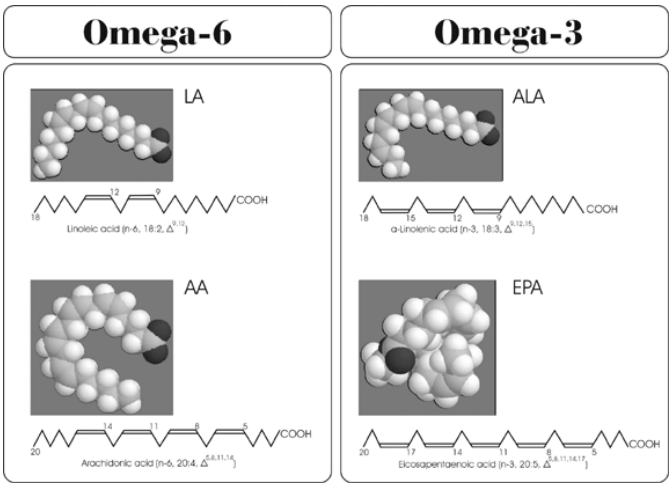


Ácidos graxos- classificação

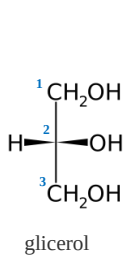




Ácidos graxos- Nomeclatura

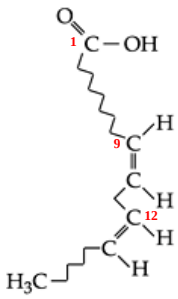


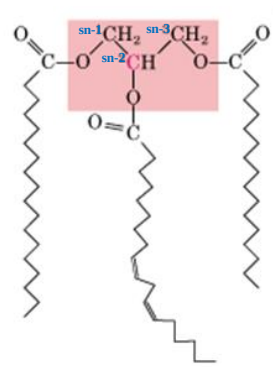
Triacilglicerol



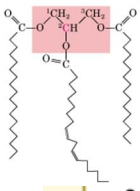
glicerol

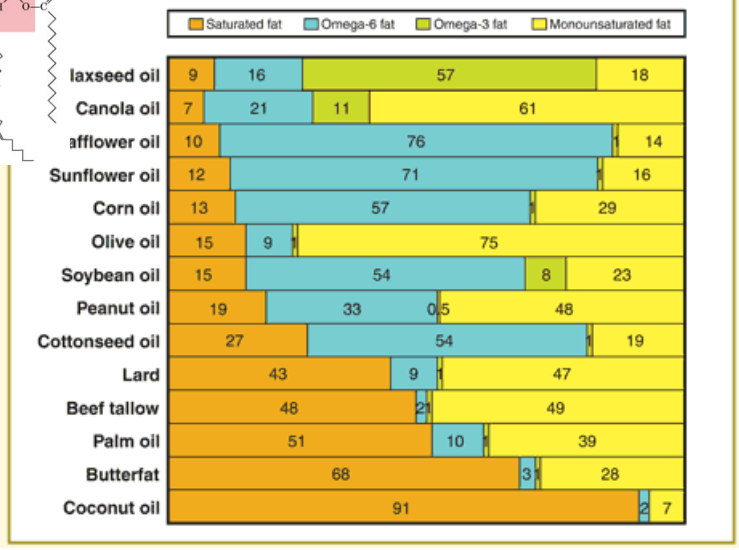
Ácido linoleico





Comparison of Dietary Fats and Oils





Óleo	AG saturado	AG monoinsat.	AG poliinsaturado			
			Ác. linoleico	Ác. linolênico	EPA	DHA
Canola	6 %	58 %	26 %	10 %		
Girassol	11 %	2 %	69 %	-		
Milho	13 %	25 %	61 %	1 %		
Oliva	14 %	77 %	8 %	<1 %		
soja	15 %	24 %	54 %	7 %		
salmão	23 %	6 %	1,1 %	0,6 %	1,9 %	11,9 %

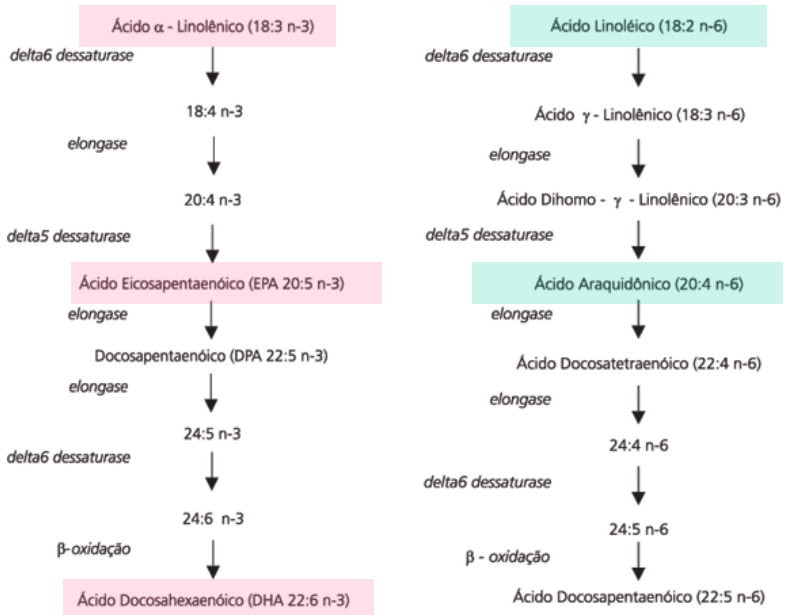


Figura 1. Metabolismo dos ácidos graxos essenciais. Adaptado de Leonard et al.[48].

Autoxidação de lipídeos

Iniciação

$$L_1H \rightarrow L_1\cdot$$

Propagação

Formação de peróxidos e hidroperóxidos

$$L_1\cdot + O_2 \leftrightarrow L_1OO\cdot$$

$$L_1OO\cdot + L_2H \rightarrow L_1OO\cdot$$

$$L_1OO\cdot + L_3H \rightarrow L_2OOH + L_2\cdot$$

$$L_2OO\cdot + L_3H \rightarrow L_2OOH + L_3\cdot \text{ etc.} \cdots \rightarrow L_nOOH$$

Decomposição dos hidroperóxidos e formação de novos radicais

$$L_nOOH \rightarrow L_nO\cdot + OH^-$$

$$L_nOOH \rightarrow L_nOO\cdot + H^+$$

$$L_nOOH \rightarrow L_nO\cdot + \cdot OH$$

$$\begin{cases} L_nO\cdot \\ L_nOO\cdot \\ HO\cdot \end{cases} + L_4H \rightarrow \begin{cases} L_nOH \\ L_nOOH \\ HOH \end{cases} L_nO\cdot + L_4\cdot$$

$$L_1OO\cdot + L_nOOH \rightarrow L_1OOH + L_nOO\cdot$$

$$L_1O\cdot + L_nOOH \rightarrow L_1OH + L_nOO\cdot$$

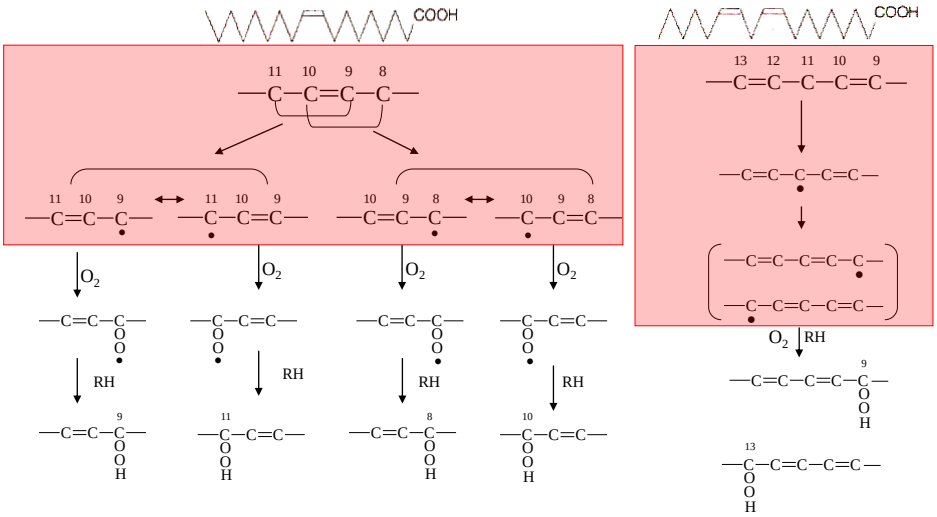
Terminação

Formação de produtos não radicalares

$$\begin{cases} L_n\cdot \\ L_nO\cdot \\ L_nOO\cdot \end{cases} + \begin{cases} L_n\cdot \\ L_nO\cdot \\ L_nOO\cdot \end{cases} \rightarrow \text{Polimeros, produtos não radicalares}$$

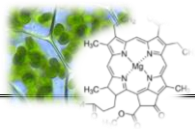
Shahidi, 2005

Autoxidação- Fase de iniciação



Pró-oxidantes

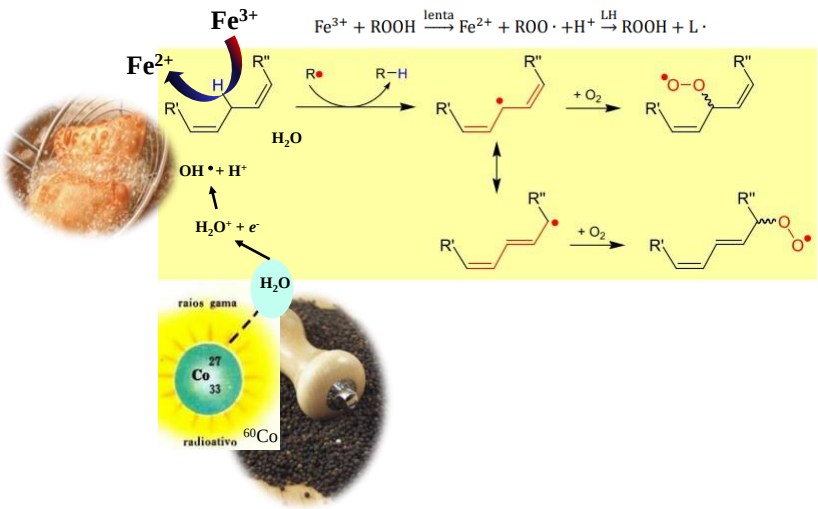
- Íons de metais (Fe, Cu e Cr oxidados)
  formação de radicais livres ou decomposição de peróxidos
- Radiações UV
  adição de energia às moléculas, promovendo a ruptura das ligações C-H ou decomposição de peróxidos
- Pigmentos fotossensíveis (clorofila e riboflavina)
  absorção de energia luminosa e transferência para as moléculas



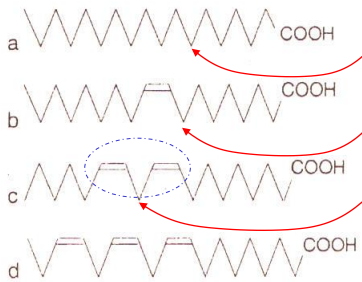
Autoxidação- Fase de Iniciação

$$Fe^{2+} + ROOH \xrightarrow{\text{Rápida}} Fe^{3+} + RO\cdot + OH^- \xrightarrow{LH} ROH + L\cdot$$

$$Fe^{3+} + ROOH \xrightarrow{\text{lenta}} Fe^{2+} + ROO\cdot + H^+ \xrightarrow{LH} ROOH + L\cdot$$



Autoxidação- Fase de iniciação



E $_{dissociação}$ C-H ➔ 98 Kcal/mol

E $_{dissociação}$ C-H ➔ 89 Kcal/mol

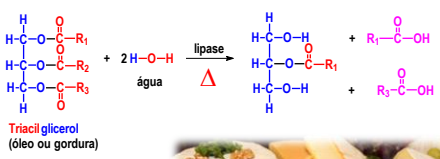
E $_{dissociação}$ C-H ➔ 80 Kcal/mol

PUFA
configuração pentadieno

Taxa relativa de oxidação

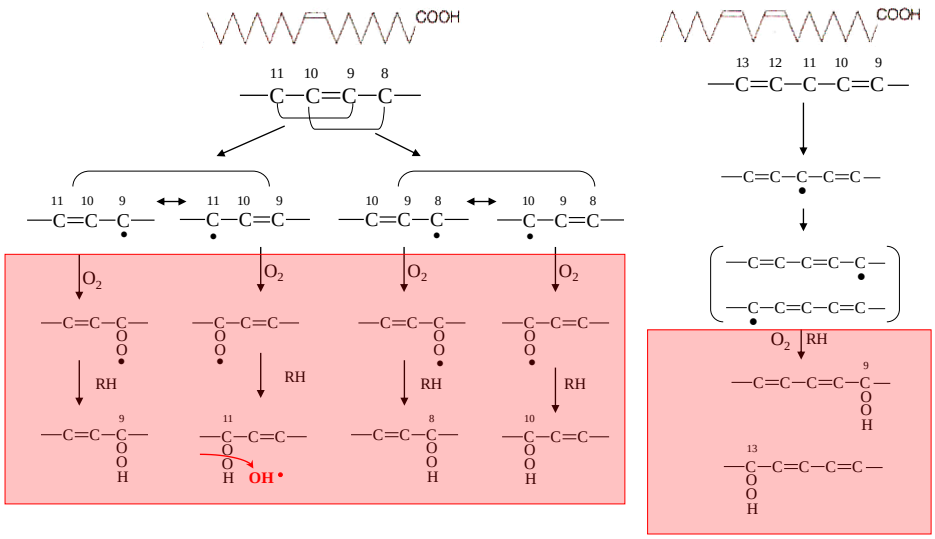
C18:1>C18:2>C18:3>C20:4 (1:10:20:40)

Hidrólise

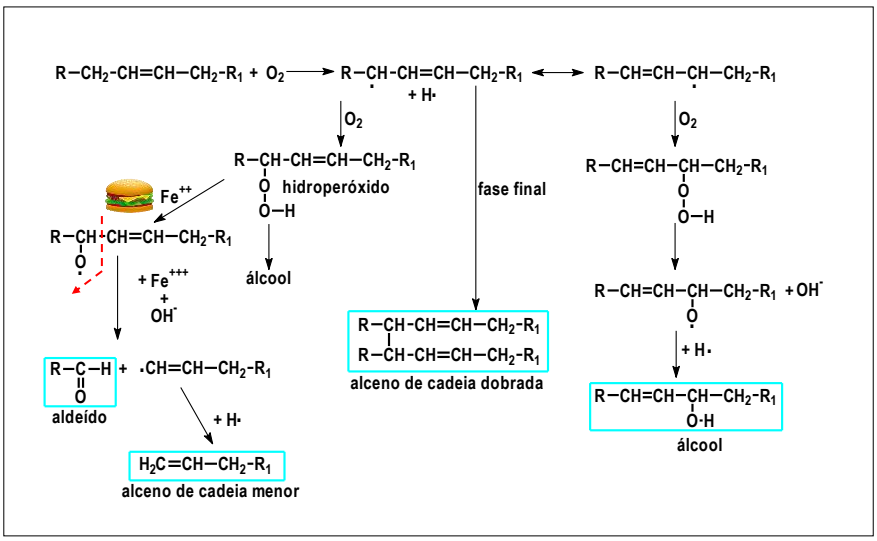


AG ↓PM:
- Ác. butírico C4:0
- Ác. valérico C5:0
- Ác. Capróico C6:0
- Ác. Láurico C12:0

Autoxidação- Fase de propagação



Autoxidação- Fase de término



Autoxidação de lipídeos

Iniciação

$$L_1H \rightarrow L_1\cdot$$

Propagação

Formação de peróxidos e hidroperóxidos

$$L_1\cdot + O_2 \leftrightarrow L_1OO\cdot$$

$$L_1OO\cdot + L_2H \rightarrow L_1OO\cdot$$

$$L_1OO\cdot + L_3H \rightarrow L_2OOH + L_2\cdot$$

$$L_2OO\cdot + L_3H \rightarrow L_2OOH + L_3\cdot \text{ etc.} \cdots \rightarrow L_nOOH$$

Decomposição dos hidroperóxidos e formação de novos radicais

$$L_nOOH \rightarrow L_nO\cdot + OH^-$$

$$L_nOOH \rightarrow L_nOO\cdot + H^+$$

$$L_nOOH \rightarrow L_nO\cdot + \cdot OH$$

$$\begin{cases} L_nO\cdot \\ L_nOO\cdot \\ HO\cdot \end{cases} + L_4H \rightarrow \begin{cases} L_nOH \\ L_nOOH \\ HOH \end{cases} L_nO\cdot + L_4\cdot$$

$$L_1OO\cdot + L_nOOH \rightarrow L_1OOH + L_nOO\cdot$$

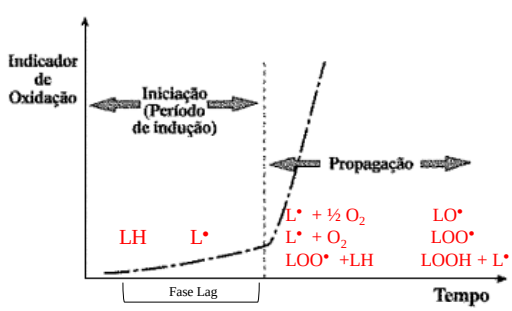
$$L_1O\cdot + L_nOOH \rightarrow L_1OH + L_nOO\cdot$$

Terminação

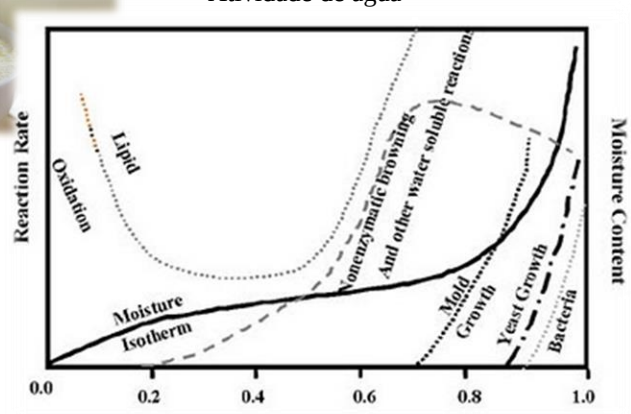
Formação de produtos não radicalares

$$\begin{cases} L_n\cdot \\ L_nO\cdot \\ L_nOO\cdot \end{cases} + \begin{cases} L_n\cdot \\ L_nO\cdot \\ L_nOO\cdot \end{cases} \rightarrow \text{Polímeros, produtos não radicalares}$$

Shahidi, 2005



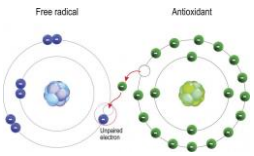
Atividade de água

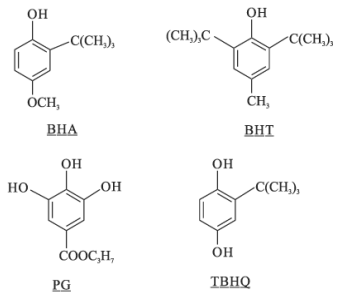


Antioxidantes primários

Sequestrantes de radicais livres

- Fenólicos sintéticos- BHT, BHA
- Vitamina C
- Tocoferol

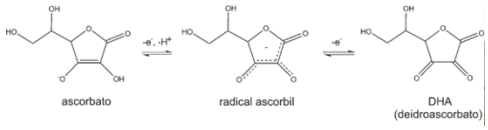




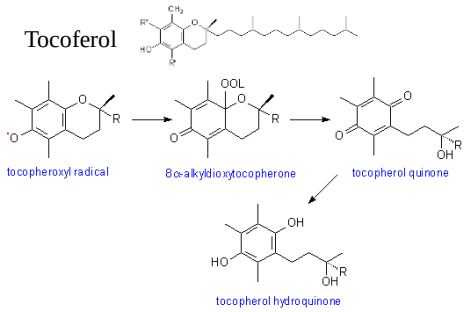
Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos

Antioxidantes primários

Vitamina C



Tocoferol



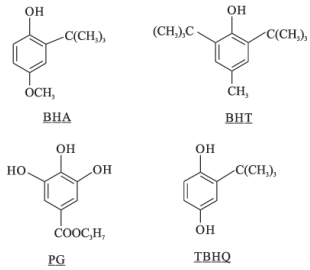
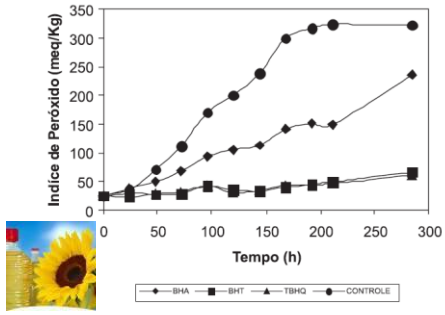
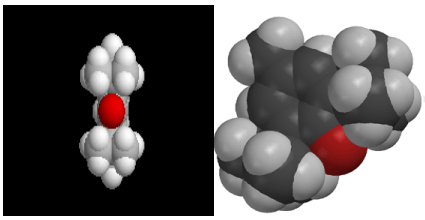
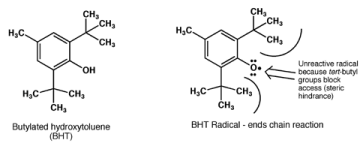


Figura 3. *Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos*

Variação do Índice de peróxido vs Tempo

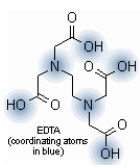


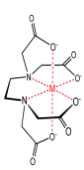




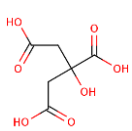
Antioxidantes secundários

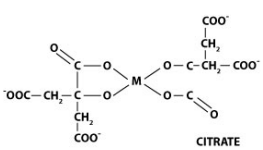
- EDTA



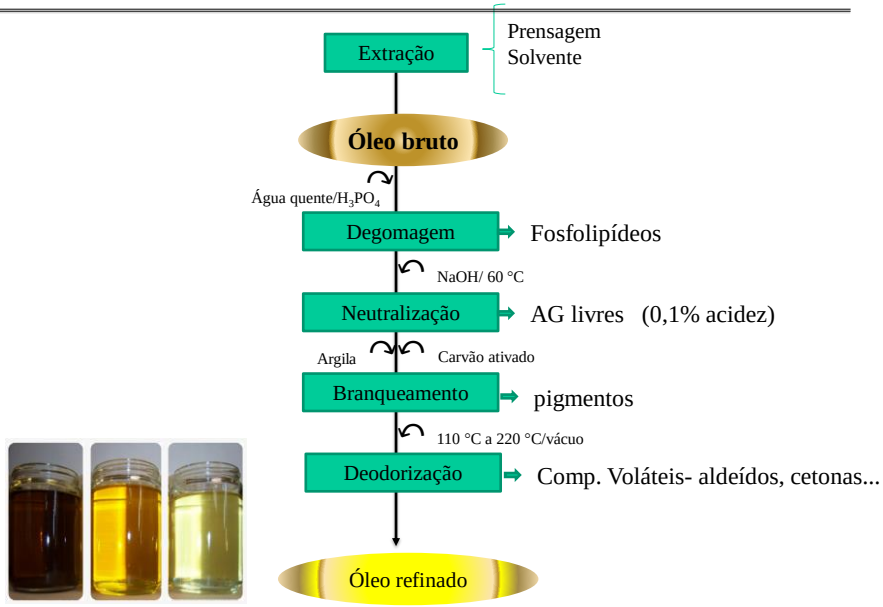


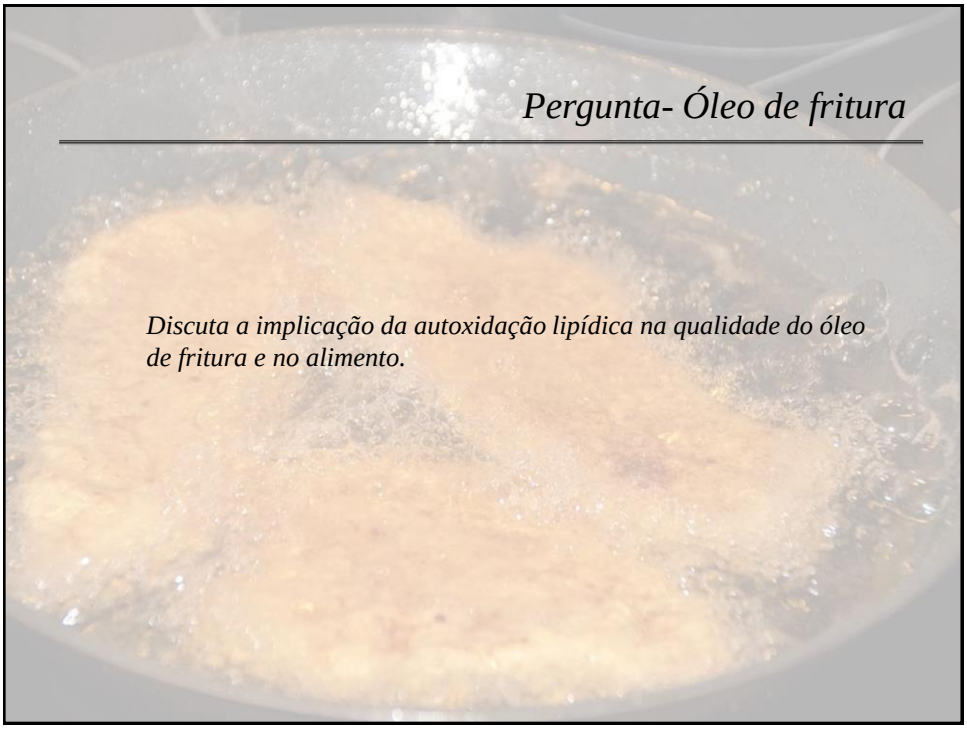
- Ácido cítrico





Refinamento de óleos vegetais- Processo básico





Pergunta- Óleo de fritura

Discuta a implicação da autoxidação lipídica na qualidade do óleo de fritura e no alimento.