

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMO-OXIDATIVA  
DAS SEMENTES DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)  
E DE SEUS ÓLEOS**

POLIANA SOUSA EPAMINONDAS

João Pessoa

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

POLIANA SOUSA EPAMINONDAS

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMO-OXIDATIVA  
DAS SEMENTES DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)  
E DE SEUS ÓLEOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção ao grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

João Pessoa

2009

E63c Epaminondas, Poliana Sousa.

Caracterização físico-química e termo-oxidativa das sementes de linhaça (*Linum Usitatissimum* L.) e de seus óleos / Poliana Sousa Epaminondas. - - João Pessoa: [s.n], 2009.  
100 f.: il.

Orientador: Antonio Gouveia de Souza.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT.

1.Tecnologia de alimentos. 2. Linhaça -Torrefação. 3.Óleo de Linhaça. 4.Ômega-3. 5. Estabilidade termo-oxidativa.

UFPB/BC


CDU: 664(043)

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMO-OXIDATIVA  
DAS SEMENTES DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)  
E DE SEUS ÓLEOS**

**POLIANA SOUSA EPAMINONDAS**


**Dissertação aprovada em 18/09/2009**

**BANCA EXAMINADORA**




---

**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza**  
**Orientador**



---

**Prof. Dr.ª. Rita de Cássia Ramos do Egypto Queiroga**  
**Membro Externo**



---

**Dr. Raul Rosenhaim**  
**Membro Externo**

**João Pessoa – PB**  
**2009**

***A Deus, por ser meu guia em mais uma  
etapa bem sucedida de minha vida!  
À minha família, por todo amor, carinho,  
dedicação, apoio e incentivo.  
Aos amigos, que souberam compreender  
minhas ausências.***

***Dedico.***

## AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de sabedoria, que me capacitou e viabilizou a execução de mais um trabalho bem sucedido, dando-me força de vontade e colocando em meu caminho pessoas maravilhosas, que contribuíram para o meu crescimento.

Aos meus pais, Ariosvaldo e Maria de Lourdes, pelo amor incondicional e incentivo constante aos estudos sem pressões, pela educação exemplar e pela preocupação em sempre oferecer o melhor para a família.

Ao meu irmão, Karlione, que, do seu jeitinho, torceu por mim e acreditou na minha capacidade.

A Carlos Christiano, por todo amor, carinho, cuidado e atenção dedicados a mim nesta fase tão importante, e pelos exemplos de força, coragem e motivação, que servem de incentivo para minha vida acadêmica e social.

Ao meu orientador, prof. Antonio Gouveia de Souza, por quem tenho grande admiração, pela competente orientação e por suas valiosas contribuições, pela estrutura física oferecida e apoio à pesquisa, pela oportunidade de mostrar o meu trabalho, além de toda confiança e credibilidade a mim atribuídas.

À profa. Rita de Cássia Ramos do Egypto Queiroga, pelas importantíssimas contribuições e pela disponibilidade, por todo apoio oferecido e pelas sugestões sempre proferidas de modo muito elegante e construtivo.

À Raul Rosenhaim, pelas valiosíssimas contribuições durante a execução e discussão das análises, por compartilhar seu vasto conhecimento quanto aos equipamentos e programas, por estar sempre presente e disposto a ajudar sem interesses, pelas sugestões também proferidas de modo elegante e construtivo, pela agradável convivência e por ter se tornado um grande amigo.

À profa. Iêda Maria Garcia dos Santos, por quem tenho um grande apreço, pela confiança, pelo apoio e incentivo, e por suas gentis e importantíssimas contribuições.

Ao prof. Francisco Sávio, pelas estimáveis sugestões, pelos esclarecimentos sobre análise térmica, pela gentileza na tradução do artigo e por sempre mostrar-se prestativo e disposto a ajudar.

Ao prof. José Rodrigues, pela gentil ajuda na tradução do resumo e à profa. Neide, pelas preciosas sugestões para melhoria da dissertação.

À profa. Marta Célia, que mesmo à distância, contribuiu com suas valiosas ideias, com seus conhecimentos e com sua doce motivação.

Aos professores Regis Botelho, Soledade, Antonia Lúcia e Marta Maria, por estarem sempre dispostos a contribuir com seus conhecimentos.

A Cassandra Gadelha, por sua valiosa amizade, por ter acreditado em minha capacidade, contribuindo para que eu adquirisse confiança e segurança na execução dos experimentos, e por estar sempre na torcida pela minha vitória.

A Alline Souza, minha grande amiga, que soube compreender minhas ausências e que, em todos os momentos, esteve disposta a ajudar, sempre oferecendo uma palavra amiga de conforto, torcendo pelas minhas conquistas e confiando em minha capacidade e amizade.

Aos amigos que fizeram e fazem parte do Lacom: secretárias Adriana e Juciana, técnicos Lúcia e Rogério, D. Maria, Sr. Edvaldo, aos pesquisadores Cassandra, Alline, Jaqueline, Ângela, Andrea, Alcilene, Adriano Tavares, Rosa Medeiros (Rosinha), André, Jefferson (Jeff), Danielly, Vasconcelos (Vascão), Manoel (Calixto), Luzenir, Rebeca, Nataly, Anderson Reis (Andinho), Geórgia Soares (Georgiandra), Fagner, Natan, Arnayra, Gibran, Hebert, Glauco, Rodrigo, Jailson, Felipe Diego, Gabriel, Evaneide, Carlos Roberto, Lécia, Andrea Suami, Geuza, Rosa Virgínia, Marco Aurélio e Andrea, Anderson Eduardo, Marileide, Marcos, Edson, Marden, Danilo, Verônica, Marília Gabriela, Sarah, e demais, muito obrigada pela amizade e incentivo.

À Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade concedida para a realização do Mestrado.

Aos Laboratórios de Biologia Molecular (DBM), de Bromatologia (DN), de Bioquímica (DTQA), e em especial, ao Laboratório de Combustíveis e Materias (Lacom – DQ), pela estrutura física e pelos materiais cedidos à pesquisa.

Ao amigo Carlos Eduardo Vasconcelos, pela ajuda nos tratamentos estatísticos dos resultados.

Aos colegas de turma do Mestrado, Elieidy, Cybelle, Gabriele, Josilene, June, Julianne, Adriana, Thayse, Thiago, Zilmara, agradeço a força e o companheirismo.

Ao Sr. Severino, pelo grande incentivo, e a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para mais essa conquista.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.



**Título: Caracterização físico-química e termo-oxidativa das sementes de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e de seus óleos**

**Autora:** Poliana Sousa Epaminondas

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

**RESUMO**

Diante da tendência de supervalorização nutricional da linhaça dourada em detrimento da marrom e considerando-se que a torrefação das sementes para inativação de fatores antinutricionais seja um fator agravante para a termo-oxidação dos ácidos graxos constituintes, buscou-se caracterizar as sementes e os óleos das variedades marrom e dourada de linhaça quanto aos aspectos nutricionais, físico-químicos e de estabilidade termo-oxidativa, e avaliou-se a influência da torrefação sobre tal estabilidade, utilizando-se métodos de composição química (determinação de umidade, cinzas, lipídios, proteínas, carboidratos solúveis totais e fibras), métodos físico-químicos (índices de iodo, acidez, saponificação, peróxido, refração, percentual de ácidos graxos livres, densidade e viscosidade), espectroscópicos (UV-visível e infravermelho), cromatográficos (GC/MS) e de análise térmica (TG e DSC). As sementes de ambas as variedades foram divididas em dois lotes, sendo o primeiro constituído pelas sementes cruas e o segundo pelas sementes torradas a 160 °C/ 15 minutos. Em ambos os lotes, parte das sementes foram submetidas à trituração e outra parte à extração do óleo por prensagem a frio, com proporção de sementes de 1:1. As sementes cruas de linhaça apresentaram semelhanças quanto à composição química e ao perfil lipídico, apesar do maior teor de proteínas, açúcares solúveis totais, lipídios totais e AG poli-insaturados das sementes douradas. Por outro lado, as sementes marrons foram superiores quanto ao teor de cinzas, fibras totais e AG monoinsaturados. As sementes cruas de ambas as variedades apresentaram estabilidade térmica e oxidativa superior a 2 horas, sob isoterma de 160 °C, indicando que a torrefação não provoca alterações termo-oxidativas nas sementes, devido à presença de antioxidantes naturais. A aplicação de novos tratamentos térmicos, porém, torna os compostos orgânicos contidos nas sementes torradas, em especial os AG, sensibilizados e susceptíveis à oxidação. Essa ideia foi corroborada pelas análises físico-químicas, espectroscópicas e térmica, por meio das quais demonstrou-se a maior estabilidade térmica e oxidativa dos produtos de degradação das sementes torradas e dos óleos degradados das sementes torradas (OIT<sub>i</sub> = 23 e 33 minutos, para OLDT e OLMT, respectivamente) em relação às sementes cruas e seus óleos (OIT<sub>i</sub> = 20 minutos, para ambas as variedades).

**Palavras-chave:** Linhaça, *Linum usitatissimum* L., torrefação, óleo de linhaça, ômega-3, estabilidade termo-oxidativa.

**Title: Physico-chemical and thermo-oxidative characterization of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) and their oils.**

**Author:** Poliana Sousa Epaminondas

**Advisor:** Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

## **ABSTRACT**

Overestimating nutritional tendency of the golden flaxseed instead of the brown one and considering that the roasting of seeds to deactivate antinutritional factors as an aggravating factor to the thermo-oxidation of fatty acid constituents, we aimed to characterize the seeds and oils of golden and brown varieties of flaxseed regarding nutrition, physical-chemical and thermo-oxidative stability. The influence of roasting on stability properties was evaluated by using chemical composition methods (humidity, ash, lipids, proteins, carbohydrates and soluble fibers), physical-chemical methods (iodine, acidity, saponification, peroxide, refractive index, percentage of free fatty acids, density and viscosity), spectroscopic methods (UV-visible and infrared), chromatographic (GC/ MS) and thermal analysis (TG and DSC). The seeds of both varieties were divided into two lots, the first was composed of raw seeds and the second was composed of roasted seeds at 160 ° C/ 15 minutes. The lots were equally divided and half was crushed and half was pressed to extraction of the oil. The raw flaxseeds showed similar chemical composition, however the golden seeds presented a higher content of protein, soluble sugars, lipid and polyunsaturated fatty acid contents. On the other hand, the brown seeds were higher on the ash, dietary fiber and monounsaturated fatty acid contents. The raw seeds of both varieties showed thermal and oxidative stability higher than 2 hours under 160 °C isotherm, indicating that the roasting does not cause thermo-oxidative changes in the seeds due to the presence of natural antioxidants. The applications of new thermic treatments, however, convert the organic compounds contained in roasted seeds, especially the fatty acid, susceptible to oxidation. Physical-chemical, spectroscopic and thermal data corroborate the results, which showed the highest thermal and oxidative stability of the degradation products of roasted seeds and toasted seed oils (OIT<sub>i</sub> = 23 and 33 minutes for golden roasted seed oil and brown roasted seed oil, respectively) compared to the raw seeds and their oils (OIT<sub>i</sub> = 20 minutes, for both varieties).

**Keywords:** flaxseed or linseed, *Linum usitatissimum* L., roasting, flaxseed oil, omega-3, thermal-oxidative stability.

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b>	Comparação entre as variedades marrom e dourada quanto ao teor de nutrientes .....	22
<b>Quadro 2</b>	Composição de aminoácidos da linhaça e da soja, em g 100 g <sup>-1</sup> .	24
<b>Quadro 3</b>	Programação de temperatura (°C) para as análises cromatográficas de óleos de linhaça .....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Linho seccionado: destaque para flores, caule, cachopas e sementes.....	20
<b>Figura 2</b>	Linhaça marrom (A) e linhaça dourada (B).....	21
<b>Figura 3</b>	Conversão das ligninas vegetais em lignanas mamíferas por bactérias do cólon.....	26
<b>Figura 4</b>	Ação das lignanas mamíferas como fitoestrogênios.....	27
<b>Figura 5</b>	Ácidos graxos essenciais ALA (n-3) e AL (n-6) e suas conformações <i>cis</i> .....	30
<b>Figura 6</b>	Ciclo metabólico dos AG n-3 e n-6.....	32
<b>Figura 7</b>	Ação anti-inflamatória do EPA.....	33
<b>Figura 8</b>	Composição de ácidos graxos do óleo de linhaça.....	34
<b>Figura 9</b>	Efeitos conformacionais das ligações duplas dos tipos <i>trans</i> e <i>cis</i> .....	35
<b>Figura 10</b>	Etapas das reações de rancidez oxidativa.....	37
<b>Figura 11</b>	Delineamento experimental com sementes e óleos de linhaça marrom e dourada.....	46
<b>Figura 12</b>	Extração do óleo de linhaça por prensagem a frio.....	47
<b>Figura 13</b>	Armazenamento dos óleos obtidos em vidros âmbar.....	48
<b>Figura 14</b>	Curvas DTG (a), TG (b) e DTA (c) das sementes de linhaça, em atmosfera oxidante (ar sintético).....	62
<b>Figura 15</b>	Curvas TG (a) e DSC (b) em isoterma de 160 °C, sob atmosfera oxidante (ar sintético).....	63
<b>Figura 16</b>	Curvas DSC das sementes de linhaça, em atmosfera oxidante (ar sintético).....	64
<b>Figura 17</b>	Cromatogramas dos óleos de linhaça.....	69
<b>Figura 18</b>	Espectros de absorção dos óleos de linhaça no UV/Vis.....	73
<b>Figura 19</b>	Deconvoluções referentes aos espectros de absorção na região do UV-visível, para os óleos de linhaça.....	74
<b>Figura 20</b>	Espectros de absorção dos óleos de linhaça na região do infravermelho.....	77

<b>Figura 21</b>	Curvas DSC dos óleos de linhaça, pelo método não-isotérmico.....	78
<b>Figura 22</b>	Curvas DSC dos óleos de linhaça, pelo método isotérmico.....	79
<b>Figura 23</b>	Curvas DTG (a), TG (b) e DTA (c) dos óleos extraídos das sementes de linhaça, em atmosfera oxidante (ar sintético).....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Composição química percentual das sementes marrons e douradas de linhaça.....	58
<b>Tabela 2</b>	Dados termogravimétricos das amostras de semente de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético).....	61
<b>Tabela 3</b>	Composição percentual de ácidos graxos dos óleos de linhaça.....	68
<b>Tabela 4</b>	Valores médios das variáveis físico-químicas dos óleos de semente de linhaça.....	71
<b>Tabela 5</b>	Bandas características dos espectros de UV-vis dos óleos de linhaça e suas respectivas atribuições.....	75
<b>Tabela 6</b>	Intensidades relativas de absorvância na região do infravermelho dos óleos de linhaça dourada e marrom, crua e torrada.....	76
<b>Tabela 7</b>	Dados calorimétricos (DSC) dos óleos de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético), pelo método não-isotérmico ( $OT_i$ e $OT_{onset}$ ) e isotérmico a 110 °C (OIT).....	79
<b>Tabela 8</b>	Dados termogravimétricos das amostras de óleo de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético).....	83

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AA	Ácido araquidônico
ALA	Ácido alfa-linolênico
AG	Ácidos graxos
AGE	Ácido graxo essencial
AGL	Ácidos graxos livres
% AGL	Percentual de ácidos graxos livres
AL	Ácido linoléico
CG	Cromatografia gasosa
COX	Ciclooxigenase
DHA	Ácido docosahexaenóico
DM	<i>Diabetes Mellitus</i>
DP	Desvio padrão
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EPA	Ácido eicosapentaenóico
FAP	Fator ativador de plaquetas
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
IL-1 $\beta$	Interleucina-1 $\beta$
LD	Linhaça dourada
LES	Lupus eritematoso sistêmico
LM	Linhaça marrom
LOX	Lipoxigenase
LT	Leucotrienos
LT B4 e 5	Leucotrienos B4 e 5
n-3	Ômega-3
n-6	Ômega-6
<sup>1</sup> O <sub>2</sub>	Oxigênio singlete
<sup>3</sup> O <sub>2</sub>	Oxigênio triplete
OIT	Tempo de indução oxidativa
OIT <sub>i</sub>	Tempo de indução oxidativa inicial

OIT <sub>onset</sub>	Tempo de indução oxidativa (propagação)
OLDC	Óleo de linhaça dourada crua
OLDT	Óleo de linhaça dourada torrada
OLMC	Óleo de linhaça marrom crua
OLMT	Óleo de linhaça marrom torrada
OSI	<i>Oil Stability Index</i>
OT <sub>i</sub>	Temperatura inicial de oxidação
OT <sub>onset</sub>	Temperatura de oxidação onset
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
PG	Prostaglandinas
PGE2 e E3	Prostaglandinas E2 e E3
PUFA	Ácidos graxos poli-insaturados
RL	Radicais livres
RMF	Resíduo Mineral Fixo
SDG	Secoisolariciresinol diglicosídeo
SLDC	Semente de linhaça dourada crua
SLDT	Semente de linhaça dourada torrada
SLMC	Semente de linhaça marrom crua
SLMT	Semente de linhaça marrom torrada
SNC	Sistema nervoso central
SPSS	<i>Statistical Package for the Social Sciences</i>
TG	Termogravimetria
TNF- $\alpha$	Fator de necrose tumoral alfa
UV-vis	Ultravioleta-visível
TX	Tromboxanos



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	19
3.1 Aspectos históricos.....	19
3.2 Caracterização da linhaça.....	20
3.3 Linhaça como alimento funcional.....	23
3.4 Comportamento dos lipídios presentes nos alimentos.....	34
3.5 Degradação lipídica.....	35
3.6 Estabilidade oxidativa de óleos e gorduras.....	38
3.7 Estabilidade oxidativa dos lipídios da linhaça.....	41
3.8 Os subprodutos da linhaça: sugestões de consumo e conservação.....	42
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
4.1 Amostragem, condições gerais de análise e delineamento experimental.....	45
4.2 Caracterização química e termo-oxidativa das sementes de linhaça.....	48
4.3 Caracterização físico-química e termo-oxidativa dos óleos de linhaça.....	51
4.4 Análise dos resultados.....	57
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	58
5.1 Caracterização das sementes de linhaça.....	58
5.2 Caracterização dos óleos de linhaça.....	67
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	84
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	85
<b>APÊNDICES</b> .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

Inúmeros estudos têm mostrado que a linhaça (*Linum usitatissimum* L.), além de nutrir o organismo humano com seus nutrientes básicos, pode trazer-lhe benefícios por agir na redução do risco de várias enfermidades crônico-degenerativas, como as doenças cardiovasculares, o câncer, as doenças auto-imunes, dentre outras. Tais benefícios são ocasionados pela presença de substâncias bioativas, conhecidas como fitoquímicos, que fazem da linhaça um alimento funcional.

Duas variedades são conhecidas e consumidas no Brasil: a linhaça marrom e a linhaça dourada. A qualidade nutricional e funcional de ambas as variedades tem sido questionadas, havendo uma tendência à supervalorização das sementes douradas em detrimento das marrons. Isto deve-se ao fato de os grandes centros de pesquisa sobre a linhaça encontrarem-se nos países do hemisfério norte, de clima frio, onde é favorável o desenvolvimento da linhaça dourada, sendo esta, portanto mais estudada.

Assim, a grande diferença entre estas duas variedades de linhaça estaria no preço de aquisição, sendo as sementes douradas cerca de cinco a dez vezes mais caras que as marrons, pelo fato de serem importadas, apesar de o Brasil já estar produzindo sementes douradas em pequena escala.

Outro ponto de discussão tem sido a vulnerabilidade dos ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 (n-3) e ômega-6 (n-6), abundantes em ambas as variedades, aos processos termo-oxidativos, principalmente diante de processamentos simples como a trituração e a torrefação, que, segundo Antoniassi (2001), expõem tais ácidos graxos à ação do oxigênio e do calor, dentre outros fatores, que aceleram o processo de oxidação lipídica.

Diante desses questionamentos, tem-se procurado delinear estudos científicos que demonstrem a possível equivalência nutricional, a provável semelhança de estabilidade termo-oxidativa, para ambas as variedades de linhaça e seus respectivos óleos e as possíveis consequências da torrefação para tal estabilidade.

Realizou-se, assim, uma série de estudos químicos, físico-químicos, espectroscópicos e térmicos, com o intuito de comparar o valor nutricional e a estabilidade termo-oxidativa das sementes e dos óleos de linhaça marrom e

dourada, a fim de esclarecer os questionamentos acerca destas sementes e, possivelmente, e de apontar a variedade marrom como uma opção viável de alimento funcional às populações de baixa renda.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar as sementes e os óleos das variedades marrom e dourada de linhaça (*L. usitatissimum* L.) quanto aos aspectos nutricionais, físico-químicos e quanto à estabilidade termo-oxidativa, além de avaliar a influência da torrefação sobre tal estabilidade.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a qualidade nutricional das sementes cruas de linhaça marrom e dourada, por determinação de composição química;
- Comparar os perfis lipídicos dos óleos de linhaça crua e torrada, de ambas as variedades, e verificar a influência da torrefação sobre a composição de seus ácidos graxos, por cromatografia gasosa, acoplada a espectrômetro de massas;
- Caracterizar os óleos das sementes de linhaça cruas e torradas por parâmetros físico-químicos e espectroscópicos;
- Avaliar o comportamento das sementes e dos óleos de linhaça crua e torrada quanto à estabilidade térmica e oxidativa, pelos métodos de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial;
- Determinar a temperatura de oxidação e o tempo de indução oxidativa dos óleos de linhaça crua e torrada, por Calorimetria Exploratória Diferencial;

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

Devido a suas excelentes propriedades funcionais e sua atuação na redução do risco de diversas enfermidades, a linhaça tem se destacado mundialmente como um importante alimento funcional. Os benefícios à saúde humana, ocasionados pelo consumo freqüente desta semente, se devem ao elevado teor de nutrientes, tais como proteínas, fibras, lipídios, em especial o ácido alfa-linolênico (ALA), um ácido graxo essencial (AGE) conhecido como n-3, além de fitoquímicos e outras substâncias. A disseminação do consumo desta semente historicamente conhecida tende a expandir-se ainda mais, à medida que forem sendo esclarecidas cientificamente algumas controvérsias a seu respeito (MORRIS, 2003).

#### 3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

O linho (*L. usitatissimum* L.) foi uma das primeiras plantas a serem domesticadas por humanos. Registros históricos têm mostrado que provavelmente o cultivo do linho e da linhaça silvestre tenha sido realizado desde 8000 a.C, na região do Crescente Fértil (Síria, Turquia e Irã). Em 5000 a.C., os egípcios já confeccionavam roupas de linho artesanalmente, sendo o processo de elaboração de linhas para tecelagem iniciado por volta de 2000 a.C. pelos babilônios e a fabricação do primeiro tecido de linho consolidado em 1400 a.C. pelos egípcios. Nesta época, os egípcios utilizavam o óleo de linhaça para embalsamar as múmias e o linho para atá-las. Os efeitos laxante e emoliente da linhaça já eram reconhecidos por Hipócrates, por volta de 500 a.C. No século XX, a partir de 1995, a linhaça emergiu como um importante alimento funcional, uma vez que estudos científicos a respeito da semente se intensificaram e novas técnicas de cultivo do linho se desenvolveram, havendo, assim, um maior incentivo à sua produção. Atualmente, os maiores produtores mundiais de linhaça são Canadá, Estados Unidos, Índia e China, sendo que, na América do Sul, destacam-se Argentina e Brasil (TRUCOM, 2006; VAISEY-GENSER, MORRIS, 2003).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA LINHAÇA

A linhaça é uma semente oleaginosa originada do linho (*L. usitatissimum* L.), planta herbácea pertencente à família das Lináceas. O linho apresenta caule ereto e fibroso, de onde se extraem as fibras para a fabricação de tecidos. Apresenta folhas alongadas e estreitas e flores de cor azul-clara. Os frutos apresentam-se em forma de cápsula esférica, chamados cachopas, que contém duas sementes em cada um dos cinco compartimentos, totalizando cerca de 10 sementes por cápsula (Figura 1), podendo haver variações de sete a 11 sementes em cada uma (COSKUNER, KARABABA, 2007; TRUCOM, 2006).



**Figura 1** – Linho seccionado: destaque para flores,caule, cachopas e sementes.  
 Fonte: <http://www.feitoria.com.pt/gca/index.php?id=24>.

As sementes são ovaladas, com uma das bordas pontiagudas, apresentando textura lisa e brilhante e sabor agradável, semelhante ao de nozes. São um pouco maiores que as sementes de gergelim, podendo haver variações no comprimento (4,27 - 4,64 mm), na largura (2,22 - 2,38 mm), na espessura (0,85 - 0,88 mm) e no diâmetro (2,45 - 2,63 mm), conforme o teor de umidade das sementes. No Brasil, a linhaça é conhecida popularmente pelas denominações linhaça marrom (LM) e linhaça dourada (LD), conforme a coloração da casca, a qual é definida de acordo com a quantidade de pigmentos da camada externa, que atuam como uma forma de proteção contra a irradiação solar, sendo a pigmentação tanto maior quanto mais intensa for tal irradiação (Figura 2). Dentre as sementes de cor marrom, citam-se os cultivares Norlin, NorMan, McGregor, Flanders, Bethune, Valour, Normandy, Taurus, Hanley, Linora, dentre outros, e dentre as douradas, destacam-se os cultivares Carter e Omega (BERGLUND, ZOLLINGER, 2007; COSKUNER, KARABABA, 2007; JACINTO, 2007; MORRIS, 2007; TRUCOM, 2006).



**Figura 2** – Linhaça marrom (A) e linhaça dourada (B).

Fonte: [http://alimentacaoviva.blogspot.com/2008\\_03\\_17\\_archive.html](http://alimentacaoviva.blogspot.com/2008_03_17_archive.html)

LM e LD apresentam algumas peculiaridades, principalmente quanto ao local de cultivo e dos custos para o consumidor. A produção da variedade marrom predomina em países de clima quente e úmido, como o Brasil, apresentando baixos preços comerciais, geralmente acessíveis à maior parte da população brasileira com baixo poder aquisitivo. A variedade dourada, apesar de já estar sendo produzida no Brasil desde 2006, continua sendo, em sua maior parte, importada de países de

clima frio, como o Canadá e Estados Unidos, sendo vendida a preços bem superiores (CAMPOS, 2007; TRUCOM, 2006).

Há muitos anos, a funcionalidade nutricional da semente marrom tem sido minimizada em relação à da dourada, sendo difundido na mídia que a linhaça marrom teria ligninas vegetais menos biodisponíveis, devido à sua casca mais endurecida, para se adaptar ao clima mais quente e evitar perda de água para o meio. Porém, até o momento, não se conhecem estudos clínicos que comprovem este fato.

Alguns estudos realizados no Canadá têm mostrado que, em termos nutricionais e terapêuticos, as duas variedades apresentam características semelhantes, com discreta vantagem para a variedade marrom, quanto ao teor de n-3, e para a semente dourada, quanto ao teor de proteínas (Quadro 1). O julgamento favorável à semente dourada deve-se, provavelmente, ao fato de que os grandes centros consumidores e pesquisadores da linhaça encontram-se no hemisfério norte, onde predomina a produção da variedade dourada, sendo a variedade marrom menos estudada (MORRIS, 2003; TRUCOM, 2006). Torna-se necessária a realização de novos estudos comparativos a respeito do valor nutricional das duas variedades de linhaça.

COMPONENTES	LINHAÇA MARROM	LINHAÇA DOURADA
	(g 100 g <sup>-1</sup> )	
Umidade	7,7	7,0
Proteínas	22,3	29,2
Lipídios totais	44,4	43,6
Ácidos graxos saturados	8,7	9,0
Ácidos graxos monoinsaturados	18,0	23,5
<b>Ácidos graxos poli-insaturados</b>		
Ácido alfa-linolênico (n-3)	58,2	50,9
Ácido linoleico (n-6)	14,6	15,8
Relação n-3:n-6	4,0	3,2

**Quadro 1** – Comparação entre as variedades marrom e dourada quanto ao teor de nutrientes.

Fonte: TRUCOM, 2006, p. 19.



### 3.3 LINHAÇA COMO ALIMENTO FUNCIONAL

O conceito de que alguns alimentos apresentam funções de promoção à saúde não é recente. Hipócrates já havia proclamado, há 2500 anos: “*Faça do seu alimento seu medicamento*”. Nos últimos anos, muitos estudiosos, fabricantes de alimentos e consumidores têm manifestado interesse pelos alimentos funcionais e suas substâncias bioativas, já que tem sido observada a atuação dos mesmos na promoção de saúde e de qualidade de vida, uma vez que atuam na redução do risco de doenças crônico-degenerativas, tais como diabetes, cardiopatias, cânceres e outras (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

Segundo Brasil (1999), “alimento funcional é todo aquele alimento ou ingrediente que, além das funções nutricionais básicas, quando consumidos na dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica”.

A linhaça pode ser considerada um alimento funcional por ser fonte natural de substâncias bioativas fitoquímicas, capazes de atuar sobre o organismo, promovendo melhorias no funcionamento digestivo, no controle da glicose e na redução do colesterol sanguíneo, além de apresentarem ações imunomoduladoras e anti-inflamatórias, importantes na redução do risco de várias doenças crônico-degenerativas, tais como cânceres, doenças cardiovasculares, Diabetes Mellitus (DM), obesidade, Mal de Alzheimer, Lupus Eritematoso Sistêmico (LES), dentre outras enfermidades (MACIEL, 2006; MORRIS, 2006; OOMAH, MAZZA, 1999).

#### 3.3.1 Substâncias bioativas presentes na linhaça

Dentre as substâncias que conferem tamanha excelência à linhaça estão as proteínas, os lipídios, as fibras dietéticas, as vitaminas e os minerais, além dos compostos fitoquímicos (lignanas, ácidos fenólicos, flavonóides).

##### 3.3.1.1 Proteínas

A linhaça é uma fonte proteica de origem vegetal de alto valor biológico, sendo considerada um alimento com o padrão de aminoácidos similar ou até superior ao da soja (Quadro 2). Assim, esta semente fornece, de forma equilibrada, todos os aminoácidos essenciais importantes para o crescimento (crianças e

jovens), para a reposição e manutenção muscular (atletas, adultos e idosos), bem como para a composição do sistema imunológico, destacando-se principalmente as proteínas albumina e globulina (MORRIS, 2003; TRUCOM, 2006).

Aminoácidos	Linhaça Marrom <sup>1</sup>	Linhaça Dourada <sup>1</sup>	Soja Integral Tostada <sup>2</sup>
	g 100 g <sup>-1</sup> de proteína		
Alanina	4,4	4,5	1,6
Arginina	9,2	9,4	2,7
Ácido Aspártico	9,3	9,7	4,4
Cistina	1,1	1,1	0,5
Ácido Glutâmico	19,6	19,7	7,1
Glicina	5,8	5,8	1,7
Histidina *	2,2	2,3	1,0
Isoleucina *	4,0	4,0	1,9
Leucina *	5,8	5,9	3,0
Lisina *	4,0	3,9	2,3
Metionina *	1,5	1,4	0,5
Fenilalanina *	4,6	4,7	2,0
Prolina	3,5	3,5	-
Serina	4,5	4,6	1,9
Treonina *	3,6	3,7	1,6
Triptofano *	1,8	-	-
Tirosina	2,3	2,3	1,3
Valina *	4,6	4,7	1,9

**Quadro 2** – Composição de aminoácidos da linhaça e da soja, em g 100 g<sup>-1</sup>.

Fonte: OOMAH; MAZZA, 1993 (adaptação)<sup>1</sup>; RODRIGUES *et al.*, 2002. (Adaptação)<sup>2</sup>

\*Aminoácidos essenciais.

A inclusão de sementes de linhaça na dieta de vegetarianos torna-se importante por auxiliar o suprimento das necessidades proteicas e promover o equilíbrio entre os ácidos graxos essenciais n-6 e n-3, que nos vegetarianos tendem a estar desregulados, com alta proporção de n-6 e baixa de n-3 (MORRIS, 2003).

### 3.3.1.2 Fibras

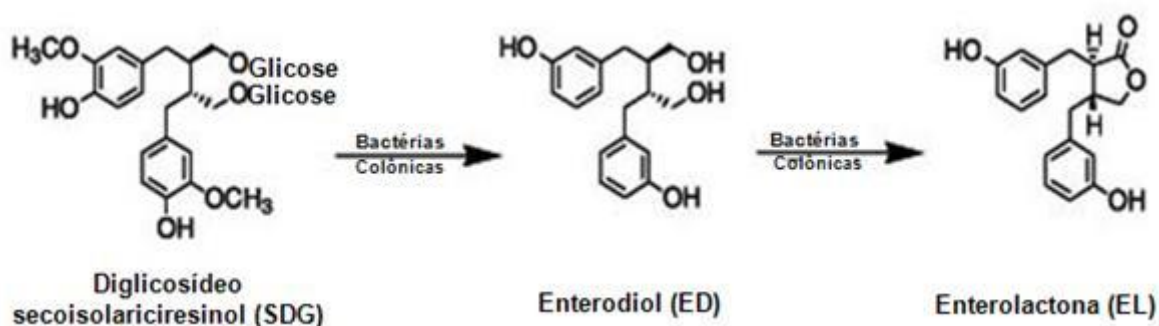
As fibras são definidas como substâncias de origem vegetal resistentes à hidrólise por ácidos e álcalis (digestão) e à absorção pelo intestino delgado de humanos. As fibras solúveis (mucilagens, gomas e pectinas) atuam captando água e formando géis, que aumentam a viscosidade do conteúdo gastrointestinal, contribuindo para o atraso do esvaziamento gástrico, aumento da saciedade,

diminuição da biodisponibilidade de carboidratos e lipídios, aumento do volume e da lubrificação das fezes, redução dos níveis sanguíneos de colesterol (por meio da captação de sais biliares e triglicerídeos no intestino delgado, dificultando a absorção de gorduras, colesterol e glicose e forçando o fígado a mobilizar colesterol de depósito para a produção de mais ácidos biliares) e eliminação de microrganismos produtores de substâncias cancerígenas (bactérias presentes no cólon intestinal fermentam as fibras solúveis, produzindo ácidos graxos de cadeia curta - propionato, butirato e acetato - que reduzem o pH intestinal). As fibras insolúveis (celulose e ligninas) aumentam o volume fecal e regulam os movimentos intestinais, reduzindo o tempo de contato de substâncias cancerígenas com as paredes do intestino. Quando consumida de modo regular, associada a uma dieta balanceada, a semente de linhaça, por meio de suas fibras solúveis e insolúveis, promove efeitos benéficos ao organismo, como a redução do risco de obesidade, de DM, de hipercolesterolemia e de doenças cardiovasculares, além de doenças do cólon, como constipação intestinal e diarreia, diverticulite e câncer colo-retal. As fibras alimentares correspondem a cerca de 28% do peso seco da linhaça, sendo cerca de 17 a 22% de fibras insolúveis e de 6 a 11% de fibras solúveis, podendo tais teores variar conforme o método utilizado para análise química e extração das fibras (CUPPARI, 2005; MACIEL, 2006; MORRIS, 2003; PIMENTEL, FRANCKI, GOLLÜCKE, 2005; TRUCOM, 2006).

#### 3.3.1.2.1 Ligninas

Apesar de serem consideradas fibras insolúveis, as ligninas vegetais são, quimicamente, compostos fenólicos complexos, que se apresentam associados aos carboidratos das paredes celulares das plantas, promovendo rigidez e impermeabilidade à água. As ligninas estão presentes na linhaça e em outros alimentos de origem vegetal sob forma de secoisolariciresinol diglicosídeo (SDG), matairesinol e piroresinol. Para atuarem como fitoestrógenos ou antioxidantes, as ligninas vegetais obtidas a partir da linhaça e outras plantas precisam estar biodisponíveis sob forma de lignanas mamíferas enterodiol e enterolactona. Bactérias intestinais presentes no cólon de humanos e outros mamíferos convertem tais ligninas nas lignanas mamíferas, por meio da quebra da ligação fito-hormônio/açúcar, conferindo-lhes, assim, biodisponibilidade (Figura 3). Quaisquer condições

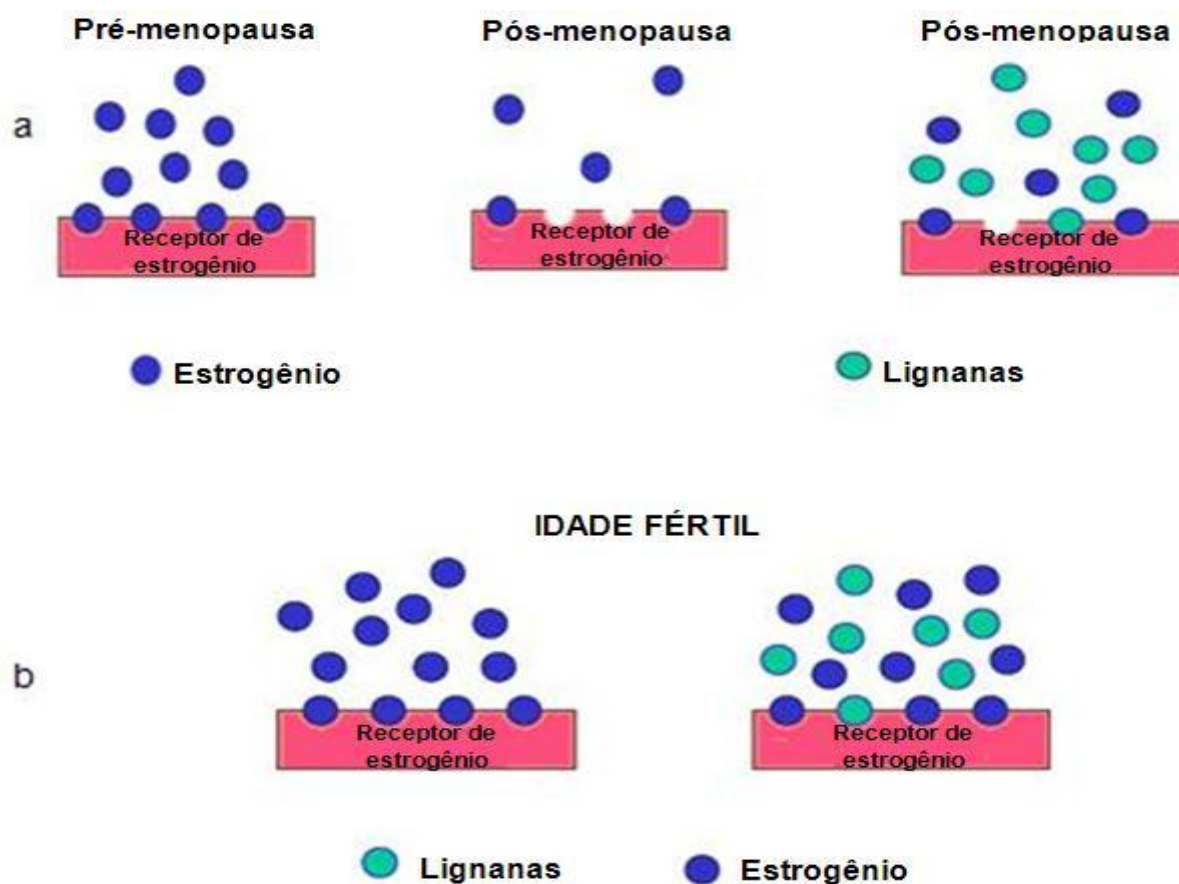
que altere o equilíbrio bacteriano do intestino, como o uso crônico de medicamentos antibióticos ou anti-inflamatórios, estresse, constipação intestinal, dentre outros, podem afetar a bioativação desses compostos, reduzindo, assim, sua eficácia (MORRIS, 2006; PIMENTEL, FRANCKI, GOLLÜCKE, 2005; TRUCOM, 2006).



**Figura 3** - Conversão das ligninas vegetais em lignanas mamíferas por bactérias do cólon.

Fonte: [http://farm1.static.flickr.com/15/19560200\\_b9b91a11c8\\_o.jpg](http://farm1.static.flickr.com/15/19560200_b9b91a11c8_o.jpg)

As lignanas mamíferas atuam no organismo como antioxidantes, neutralizando os radicais livres (RL) produzidos a partir do metabolismo das proteínas, dos ácidos graxos e outros compostos orgânicos para a produção de energia, sendo tal ação antioxidante superior à exercida pela vitamina E, também encontrada na linhaça. Além da função antioxidante, as lignanas podem ainda agir como fitoestrógenos nas terapias de reposição hormonal, aderindo-se aos receptores de estrógeno nas membranas das células e atuando de modo similar aos estrógenos endógenos, quando estes estão a baixos níveis no sangue, sendo uma alternativa viável para o tratamento dos sintomas da menopausa (Figura 4a). Mesmo quando os níveis de estrógenos endógenos é normal, como ocorre em mulheres em idade fértil, os fito-hormônios enterodiol e enterolactona exercem benefícios, uma vez que agem como antagônicos, bloqueando a ação dos estrógenos endógenos (Figura 4b), que podem influenciar no desencadeamento de processos tumorais (MORRIS, 2003, 2006; TRUCOM, 2006).



**Figura 4** – Ação das lignanas mamíferas como fitoestrogênios.  
 Fonte: MATHERN, 2005 (adaptação).

O enterodiol e a enterolactona, associados ao ALA e às fibras, também presentes na linhaça, podem ajudar na prevenção de cânceres relacionados a alterações hormonais, tais como o câncer de mama, de endométrio e de próstata, por meio da atuação no metabolismo das células sexuais (MORRIS, 2003). Para Oomah e Mazza (1999), as lignanas apresentam atividade antimitótica, ou seja, agem impedindo a mitose (divisão celular), atuando como agente anticâncer natural.

### 3.3.1.3 Vitaminas e Minerais

Por conterem uma grande porcentagem dos AG poli-insaturados, tais como os ácidos oleico, linoleico e linolênico, como ocorre em qualquer óleo vegetal, os lipídios contidos na linhaça são muito susceptíveis aos processos oxidativos.

Para proteger seus lipídios contra tais processos, a linhaça apresenta naturalmente em sua constituição substâncias antioxidantes, dentre as quais destaca-se a vitamina E, sob forma principalmente de  $\gamma$ -tocoferol. Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e sementes oleaginosas, sendo atualmente fabricados por síntese. A atividade antioxidante dos tocoferóis deve-se à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia. Em termos nutricionais, o  $\gamma$ -tocoferol protege as proteínas, os lipídios e o DNA das células contra os radicais livres, o que faz desta vitamina uma das responsáveis na prevenção de enfermidades crônicas (MORRIS, 2003; RAMALHO, JORGE, 2006; TRUCOM, 2006).

Quanto ao teor de minerais, a linhaça é rica em potássio, chegando a ser cerca de sete vezes superior ao da banana, além de fósforo e magnésio, os quais são benéficos para o bom funcionamento do sistema nervoso central (SNC) (TRUCOM, 2006).

#### 3.3.1.4 Fitosteróis

Os fitosteróis, também chamados esteróis vegetais, são compostos que apresentam estrutura química semelhante à do colesterol. Isto faz com que exerçam nas plantas a mesma função de manutenção da membrana celular que o colesterol exerce nos humanos. Quando presentes na dieta, os fitosteróis são convertidos a esteróis livres e ácidos graxos, introduzindo-se nas micelas e impedindo a incorporação do colesterol nas mesmas. Desta forma, uma alimentação rica em ésteres de fitosteróis contribui para a diminuição do colesterol sanguíneo, reduzindo o risco de doenças cardiovasculares, já que há uma redução na absorção do colesterol dietético, sendo o colesterol não absorvido eliminado por meio das fezes (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

Substâncias como os fitosteróis, o ALA e as lignanas mamíferas atuam favorecendo o sistema imunológico, por meio do bloqueio da produção de eicosanóides pró-inflamatórios, de citocinas, do fator de necrose tumoral alfa (TNF- $\alpha$ ) e da interleucina-1 $\beta$  (IL-1 $\beta$ ), além da detenção da resposta de hipersensibilidade tardia a certos antígenos e da minimização dos efeitos do fator ativador de plaquetas (FAP), responsável pela agregação plaquetária ocorrida nos processos

inflamatórios. Tais substâncias atuam conjuntamente de forma positiva no tratamento clínico de doenças auto-imunes, como esclerose múltipla, LES e suas conseqüentes inflamações renais e artrite reumatóide (MORRIS, 2003; OOMAH, MAZZA, 1999; TRUCOM, 2006).

### 3.3.1.5 Flavonóides

Os flavonóides são polifenóis que atuam como antioxidantes, quelando metais, como os íons ferro, cobre e zinco, interagindo com enzimas e transportadores hormonais, catalisando o transporte de elétrons e bloqueando a propagação da cadeia de radicais livres (RL). Tal ação antioxidante também contribui para a inibição da atividade de enzimas diretamente ligadas aos processos inflamatórios, evitando a oxidação do LDL-colesterol e reduzindo o risco de aterosclerose e outras doenças cardiovasculares. Além disso, os flavonóides atuam relaxando as células musculares do sistema cardiovascular, reduzindo a pressão arterial e melhorando a circulação sanguínea (HERRMANN, 2002; MORRIS, 2003; PIMENTEL, FRANCKI, GOLLÜCKE, 2005; TRUCOM, 2006).

É notória a eficiência da ação dos flavonóides e outros compostos fenólicos sobre o estágio inicial do desenvolvimento de cânceres, já que tais compostos protegem as células e seu material genético contra o ataque de substâncias carcinogênicas, reduzindo o risco de ocorrência de mutações (MAZZA; GIRARD, 1998).

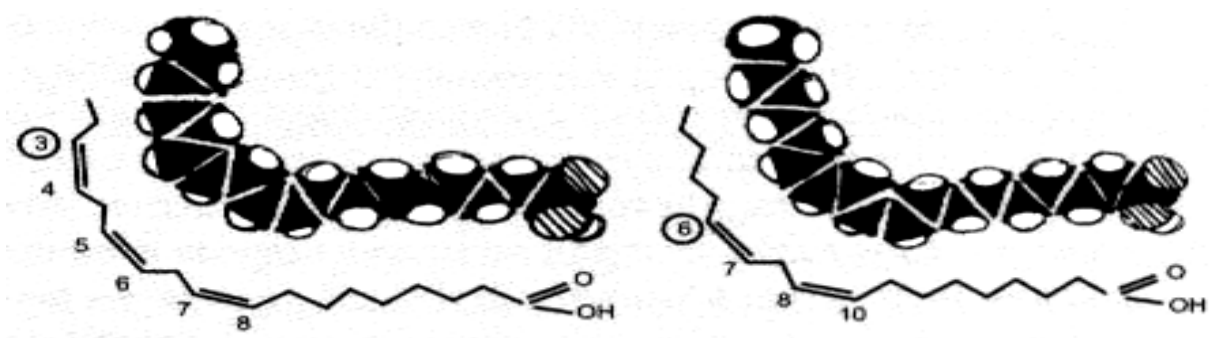
Os flavonóides estão presentes em frutas (uva, limão), hortaliças (couve), bebidas (vinho e chá) e sementes (linhaça e soja). Na linhaça, o conteúdo de flavonóides está em torno de 35 a 70 mg 100g<sup>-1</sup> (MORRIS, 2003).

### 3.3.1.6 Ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6

A qualidade nutricional dos alimentos está intimamente relacionada, dentre outros fatores, à qualidade dos lipídios que fazem parte de sua constituição química. A proporção entre os AG saturados, monoinsaturados e poli-insaturados, caracterizados por apresentarem, em sua cadeia, nenhuma, uma ou mais de uma insaturações, respectivamente, exerce influência sobre as propriedades físicas, químicas e nutricionais de um alimento, segundo seu perfil lipídico.

Assim, o consumo de sementes oleaginosas, leguminosas e peixes é recomendado, já que estes apresentam em sua composição um baixo teor de lipídios saturados e um alto teor de lipídios insaturados, principalmente os ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) n-3 e n-6 (DEFILIPPS; SPERLING, 2006).

Os AGE não podem ser biosintetizados pelo organismo humano, necessitando, desta forma, de serem adquiridos a partir da alimentação. Denominam-se n-3 e n-6 os AGE de cuja primeira dupla ligação, a partir do grupo metila terminal, encontra-se, respectivamente, entre o terceiro e o quarto e entre o sexto e o sétimo carbonos da cadeia lipídica (Figura 5). O ALA (C18:3 n-3) e ácido linoleico (C18:2 n-6) (AL) são AGE que podem passar por bioreações metabólicas de alongamento (aumento do número de carbonos) da cadeia carbônica e de desidrogenação ou dessaturação (aumento do número de duplas ligações), podendo ser alongados a cadeias de pelo menos 20 a 22 carbonos, sendo eles precursores de outros AGE, considerados de cadeia longa (Figura 6). Assim, o ALA é metabolizado em outros AG da série n-3, incluindo o ácido eicosapentaenóico (C20:5 n-3) (EPA) e o ácido docosahexaenóico (C22:6 n-3) (DHA), e o AL pode ser metabolizado em outros ácidos n-6, dentre eles os ácidos  $\gamma$ -linolênico (C18:3 n-6), dihomo- $\gamma$ -linolênico (C20:3 n-6) e araquidônico (C20:4 n-6) (AA) (GÓMEZ, 2003; MORETTO, FETT, 1998; PIMENTEL, FRANCKI, GOLLÜCKE, 2005; TRUCOM, 2006).



**Figura 5** – Ácidos graxos essenciais ALA (n-3) e AL (n-6) e suas conformações *cis*.  
Fonte: TRUCOM, 2006, p. 53.

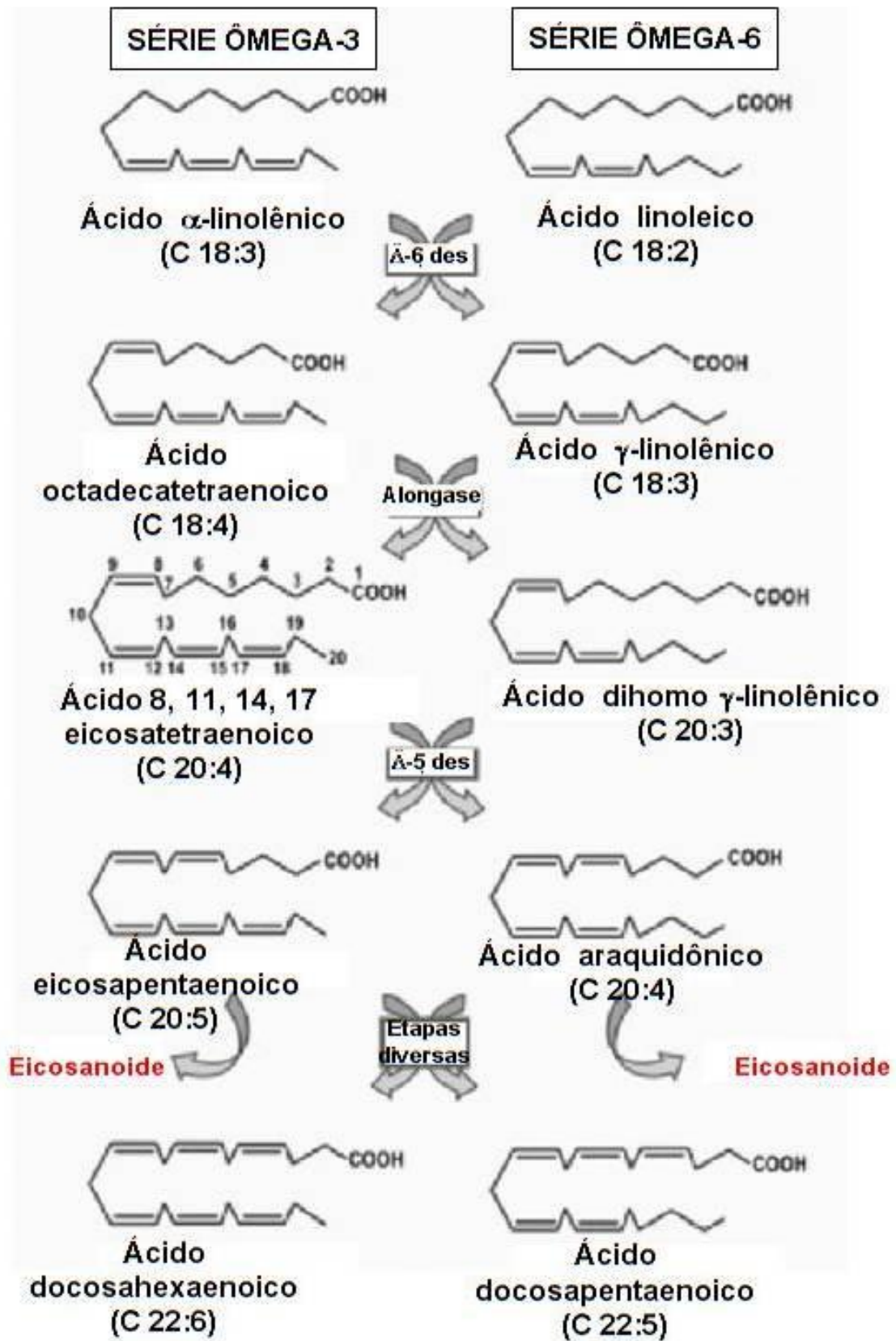
O processo metabólico de alongamento e dessaturação é mediado por enzimas alongases e dessaturases, que participam simultaneamente da formação dos PUFA n-3 e n-6, resultando em uma competição metabólica entre estes dois



grupos de AG, com maior afinidade pelos substratos mais insaturados e, portanto, maior probabilidade de síntese para os AG n-3 (GÓMEZ, 2003; MARTIN *et al.*, 2006; WAITZBERG, BORGES, 2002).

Os PUFA n-3 e n-6 atuam no organismo humano a partir da produção dos eicosanóides prostaglandinas (PG), leucotrienos (LT) e tromboxanos (TX). O AA, que encontra-se normalmente esterificado nos fosfolipídios das membrana celulares, ao ser liberado, é convertido a prostaciclina, PG (PG A<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, E<sub>2</sub> e F<sub>2</sub>) e TX (TX A<sub>2</sub>) por enzimas cicloxigenases (COX), e em LT (LT A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>, D<sub>4</sub> e E<sub>4</sub>) por enzimas lipoxigenases (LOX). Esses eicosanóides participam de várias etapas do processo inflamatório, estando em pequenas concentrações nos tecidos normais e em altas concentrações quando há lesões teciduais, o que contribui para a agregação plaquetária e consequente formação de trombos e ateromas, além de processos alérgicos e proliferação celular (PIMENTEL, FRANCKI, GOLLÜCKE, 2005; PRATES, MATEUS, 2002; VALENZUELA, SANHUEZA, NIETO, 2002; WAITZBERG, BORGES, 2002).

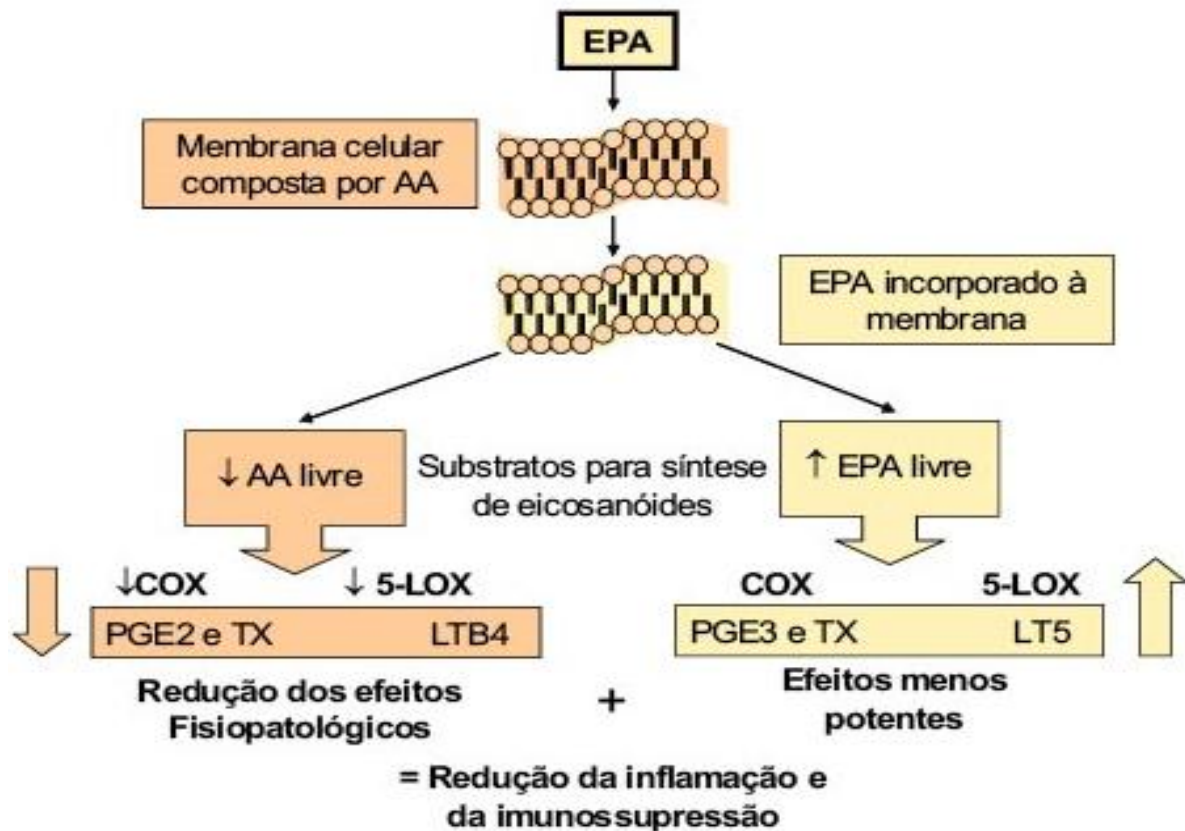
EPA e DHA competem com o AA nas vias enzimáticas COX e LOX, reduzindo a formação de mediadores pró-inflamatórios LT da série 4 e TX da série 2 e favorecendo a produção de LT das séries 3 e 5 (TX A<sub>3</sub>, PG G<sub>3</sub> e H<sub>3</sub>, LT B<sub>5</sub>) (Figura 7), que apresentam menor potencial inflamatório, com pouca ou nenhuma atividade biológica. Com isso, ocorre a inibição da agregação plaquetária e consequente melhora da circulação e da pressão sanguíneas, dilatação vascular, além da regulação da frequência cardíaca e das respostas imunológicas, sendo esses aspectos fundamentais para se entender os efeitos cardioprotetores dos n-3, bem como seus benefícios na redução do risco de cânceres, psoríase e problemas articulares (CAMPOS *et al.*, 2002; DEFILIPPS, SPERLING, 2006; MORRIS, 2006; NOVAZZI, MARANHÃO, 2001).



**Figura 6** – Ciclo metabólico dos AG n-3 e n-6.

Fonte: MARZA; LESA, 2006, p. 78 (adaptação).

Legenda:  $\Delta$ -6 des -  $\Delta$ -6 dessaturase;  $\Delta$ -5 des -  $\Delta$ -5 dessaturase.



**Figura 7** – Ação anti-inflamatória do EPA.

Fonte: <http://www.forticare.com.br/images/jpgs/figura4.jpg>

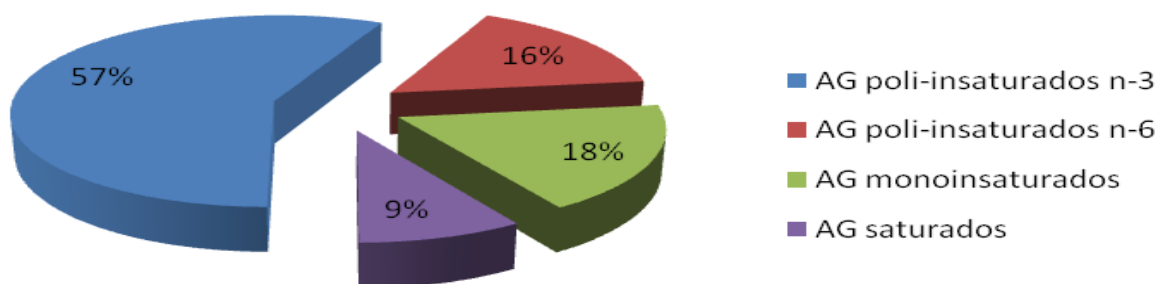
Legenda: Cox – Cicloxigenase; Lox – Lipoxigenase; PGE2 e E3 – Prostaglandinas E2 e E3; LTB4 e 5 – Leucotrienos B4 e 5; Tx – tromboxano.

A dieta típica do homem ocidental atual caracteriza-se por uma alta ingestão de AG n-6 e baixa ingestão de n-3, em decorrência dos hábitos alimentares baseados em carnes gordas, *fast foods*, frituras feitas com óleos vegetais, além da diminuição do consumo de frutas, verduras e espécies marinhas. O consumo exagerado de n-6 pode interferir na conversão do n-3 ALA em EPA e DHA, além de propiciar um aumento dos níveis de ácido araquidônico (AA) nos fosfolipídios das membranas que, a longo prazo, ocasionam um excesso de produção de eicosanóides pró-inflamatórios, e como consequência, o endurecimento e a contração dos vasos sanguíneos, o aumento da proliferação celular e da transmissão da dor e a depressão da resposta imunológica (MORRIS, 2003; TRUCOM, 2006).

Estima-se que a proporção de consumo atual de n-6: n-3 seja de 20:1 a 25:1, sendo o consumo recomendado em torno de 5:1 a 10:1. Devido ao alto teor de ALA

contido em seu conteúdo lipídico, o uso da linhaça na dieta contribui para uma proporção dietética equilibrada de AG n-6: n-3, já que nesta semente tal proporção é de cerca de 0,3:1 (DEFILIPPS; SPERLING, 2006; FAO, 1995; INSTITUTE OF MEDICINE, 2002; MORRIS, 2006).

A linhaça é considerada uma semente oleaginosa devido ao seu elevado teor de lipídios, que se encontra em torno de 36 a 42%. Aproximadamente 57% destes lipídios correspondem aos AGE n-3, cerca de 16% correspondem aos AGE n-6, aproximadamente 18% estão sob forma de AG monoinsaturados e apenas cerca de 9% encontra-se na forma de AG saturados (Figura 8). Tais lipídios, associados aos demais compostos presentes na linhaça, fazem desta semente um alimento funcional de alta qualidade nutricional (MORRIS, 2006; TRUCOM, 2006).



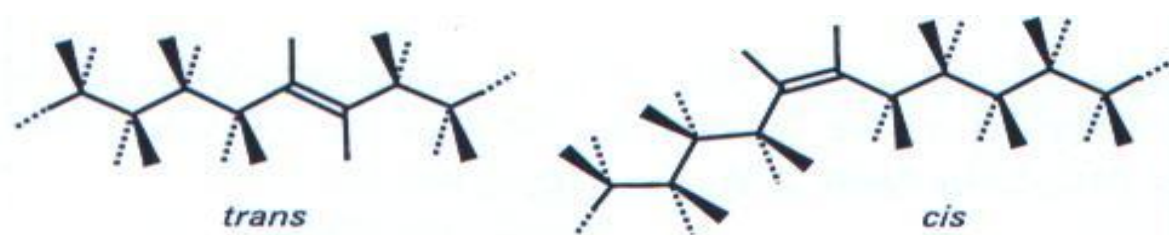
**Figura 8** – Composição de ácidos graxos do óleo de linhaça.  
Fonte: MORRIS, 2006, p. 1 (adaptação).

### 3.4 COMPORTAMENTO DOS LIPÍDIOS PRESENTES NOS ALIMENTOS

O tipo de AG constituintes das moléculas lipídicas dos alimentos influenciam amplamente o comportamento destes lipídios mediante as condições a que são submetidos.

A elevada proporção de AG poli-insaturados tem ampla relação com as baixas temperaturas de fusão que caracterizam os óleos extraídos de sementes oleaginosas, líquidos à temperatura ambiente, tais como a linhaça, o milho e a soja. Cada dupla ligação inserida sob configuração *cis* introduz uma dobra de aproximadamente 42° na cadeia hidrocarbonada (Figuras 9). Esta conformação espacial, associada ao número e às posições das insaturações, exerce influência no ponto de fusão dos AG. Desta forma, ao ser submetido a altas temperaturas, a

processos de rancidez oxidativa e a reações de hidrogenação catalítica, ocorre a modificação da conformação *cis* para *trans*, a qual é responsável pela alteração do ponto de fusão destes AG. Óleos constituídos por AG muito insaturados, como o ALA e o AL, presentes na semente de linhaça, apresentam menor estabilidade, quando comparados aos óleos formados por AG menos insaturados, estando aqueles mais susceptíveis à deterioração pelo processo de rancidez auto-oxidativa (COULTATE, 2004; MORETTO, FETT, 1998).



**Figura 9** – Efeitos conformacionais das ligações duplas dos tipos *trans* e *cis*.  
Fonte: COULTATE, 2004, p. 68.

### 3.5 DEGRADAÇÃO LIPÍDICA

A degradação lipídica envolve complexas reações químicas entre o oxigênio atmosférico e os AG insaturados constituintes dos lipídios dos alimentos, podendo ter sua origem durante a produção, processamento e armazenamento de óleos e sementes oleaginosas, resultando em alterações indesejáveis de cor, sabor, odor e consistência dos mesmos. Outras conseqüências da deterioração lipídica são a depreciação do produto, com perda de seu valor comercial, a redução em seu valor nutritivo, já que os peróxidos produzidos atuam oxidando proteínas e vitaminas e alterando suas funcionalidades, além do comprometimento da integridade e segurança dos alimentos, que podem trazer prejuízos à saúde do consumidor, devido à formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (ARAÚJO, 1999; BOBBIO, BOBBIO, 1992; MORETTO; FETT, 1998; RAMALHO; JORGE, 2006; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004; SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

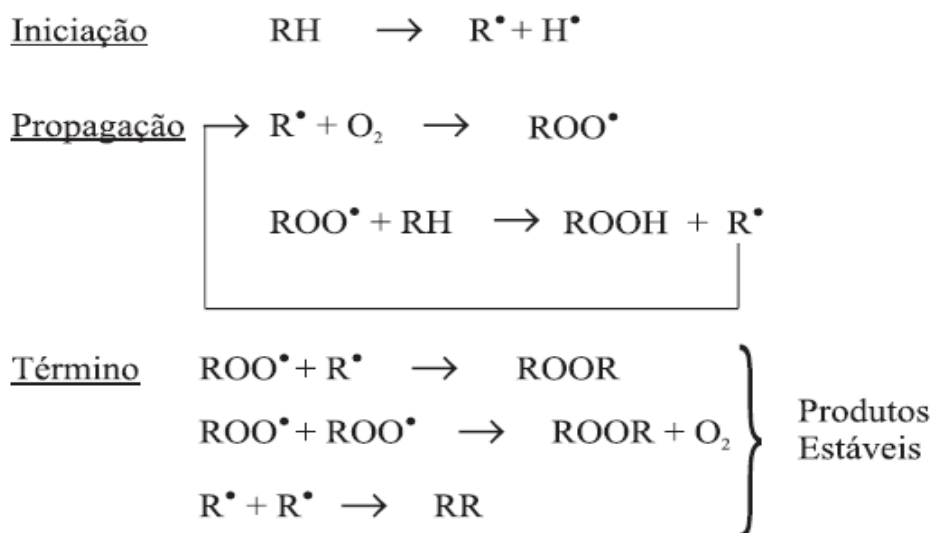
A degradação de lipídios contidos em alimentos pode ocorrer por várias vias, em função do meio e de agentes catalisadores. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação

nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de pró-oxidantes (como metais e pigmentos), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento (ANTONIASSI, 2001; ARAÚJO, 1999; MORETTO, FETT, 1998; RAMALHO, JORGE, 2006; SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

Destacam-se três vias de degradação de lipídios: a rancidez hidrolítica, a foto-oxidação e a auto-oxidação ou rancidez oxidativa. A rancidez hidrolítica ocorre por ação de enzimas lipases e lipoxigenases (presentes no alimento ou produzidas por microrganismos) que catalisam a reação do oxigênio com a cadeia poli-insaturada. A foto-oxidação ocorre por intermédio da radiação ultravioleta em presença de sensibilizadores, como pigmentos (clorofila, mioglobina, hemoglobina) e íons metálicos (como cobre, ferro e cromo), que absorvem a energia luminosa e a transferem para o oxigênio tripleto ( $^3\text{O}_2$ ), gerando o estado singleto ( $^1\text{O}_2$ ). Já a auto-oxidação ou rancidez oxidativa é um fenômeno puramente químico, que envolve reações de formação de RL, capazes de autopropagação, podendo ocorrer mesmo na ausência de agentes catalisadores, como a luz (ARAÚJO, 1999; MORETTO, FETT, 1998; RAMALHO, JORGE, 2006; SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

A rancidez oxidativa é o principal mecanismo de oxidação de óleos e gorduras, ocorrendo em três etapas principais: iniciação ou indução, propagação e terminação. Na etapa de iniciação ou indução, o processo oxidativo inicia-se mediante condições favoráveis de luz e calor, que estimulam o oxigênio no estado fundamental, de baixa energia, chamado oxigênio tripleto, a transformar-se em uma forma de oxigênio com alta energia, chamado oxigênio singleto. Esse oxigênio, altamente reativo, reage com a dupla ligação de um AG insaturado, ativando a mudança de sua configuração *cis* para *trans*, com a retirada de um átomo de hidrogênio do grupo  $\alpha$ -metileno, próximo à insaturação. Esse processo leva à formação de um RL ( $\text{R}\cdot$ ), molécula muito reativa que apresenta elétrons não-pareados. Esta etapa é caracterizada, assim, pela formação de RL, consumo pequeno e lento de oxigênio, baixo nível de peróxidos e inalteração de aroma e sabor do alimento. A etapa de propagação caracteriza-se pela ligação dos RL ao oxigênio atmosférico, formando radicais peróxidos ( $\text{ROO}\cdot$ ), extremamente reativos, os quais atuam retirando um hidrogênio de outras moléculas não-oxidadas de AG insaturados, formando novos RL, tais como os hidroperóxidos ( $\text{ROOH}$ ) e outros radicais  $\text{R}\cdot$ . Estes últimos podem prosseguir e repetir o processo, enquanto que os hidroperóxidos, por sua vez, são decompostos imediatamente após sua formação,

propagando as reações de oxidação, com formação de uma grande e variada quantidade de RL. Assim, esta etapa caracteriza-se pela reação em cadeia de RL, alto consumo de oxigênio, alto teor de peróxidos e início das alterações de aroma e sabor. A concentração de RL atinge um ponto em que estes começam a reagir entre si, formando produtos finais estáveis, característicos da fase de terminação. Os peróxidos e hidroperóxidos formados, por serem muito instáveis, podem sofrer ruptura, gerando uma grande variedade de compostos secundários, como cetonas, álcoois e, principalmente, aldeídos de baixo peso molecular, substâncias essas responsáveis, de fato, pelo sabor e odor desagradáveis do ranço, bem como pelo aumento da viscosidade e pela alteração da cor, devido à formação de polímeros de alto peso molecular. Esta etapa caracteriza-se pela redução da concentração de peróxidos e do consumo do oxigênio, bem como pelas alterações intensas de sabor, odor, cor e consistência dos lipídios (Figura 10) (ARAÚJO, 1999; COULTATE, 2004; MORETTO, FETT, 1998; RIBEIRO, SERAVALLI, 2004).



**Figura 10** – Etapas das reações de rancidez oxidativa.

Fonte: RAMALHO; JORGE, 2006, p. 755.

Legenda: RH – Ácido graxo insaturado;  $R^{\bullet}$  - Radical Livre;  $ROO^{\bullet}$  - Radical peróxido; ROOH – Hidroperóxido.



### 3.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras vegetais, muito utilizados pela indústria alimentícia e farmacêutica, estão sujeitos a tratamentos térmicos durante o processamento. Este fato tem exigido o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de avaliar se as condições de processamento são compatíveis com a estabilidade térmica e oxidativa, e conseqüentemente, com a qualidade destes óleos e gorduras (FARIA et al., 2002).

A estabilidade oxidativa de um óleo ou gordura é definida como a resistência da amostra à oxidação. Trata-se de um parâmetro global para avaliação de qualidade de óleos e gorduras, refletindo não só a composição química de matrizes lipídicas, mas também a qualidade da matéria-prima, as condições a que foi submetido o produto durante o processamento e as condições de estocagem. Ela é expressa pelo tempo de indução oxidativa (OIT), tempo entre o início da medição e o instante em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação, ou o tempo necessário para se atingir o ponto crítico de oxidação, caracterizando a duração da fase de iniciação da auto-oxidação. Vários métodos de determinação da estabilidade oxidativa surgiram na tentativa de prever a vida-de-prateleira de óleos e gorduras, já que o acompanhamento dos fenômenos naturais de oxidação seria incompatível com o controle de qualidade a nível industrial, uma vez que as alterações ocorridas nestes produtos nas condições de armazenamento é lento, podendo desenrolar-se ao longo de vários meses. Assim, para se avaliar sua suscetibilidade à oxidação, óleos e gorduras são submetidos a testes de oxidação acelerada, sob condições padronizadas, que incluem elevação de temperatura, adição de metais, oxigenação intensiva, estocagem sob luz e agitação, que permitem estimar de forma rápida a estabilidade oxidativa da matéria graxa (ANTONIASSI, 2001; ARAÚJO, 2007; SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa monitoram as alterações ocorridas na amostra mediante análises como: índice de peróxidos, análise sensorial, determinação de dienos conjugados, valor de carbonila, análise de voláteis, entre outras. O método padrão utilizado para a determinação da estabilidade oxidativa, que tem como inconveniente os longos tempos de análise, baseia-se no uso de equipamentos automáticos, sendo o Rancimat e o *Oil Stability*



*Index* (OSI) os mais conhecidos (ANTONIASSI, 2001; TAN et al., 2002; VELASCO, ANDERSEN, SKIBSTED, 2004).

A análise térmica vem sendo frequentemente utilizada para a caracterização e investigação da auto-oxidação de óleos e gorduras. Trata-se de um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto tal substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Estas técnicas são mais precisas e sensíveis que as convencionais, requerem menor quantidade de massa da amostra e os resultados são obtidos com maior rapidez, não sendo necessário o preparo prévio da amostra, além de ser possível a apresentação de vários resultados em um único gráfico. Dentre as desvantagens destes métodos estão a destruição da amostra e o alto custo dos equipamentos. A análise térmica tem grande aplicabilidade nas áreas alimentícia, farmacêutica, petroquímica, inorgânica, de catálise, de cerâmica, de engenharia civil, de polímeros, de vidros e outras (FARIA et al., 2002; MOTHÉ, AZEVEDO, 2002; RUDNIK et al., 2001; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2001; SOUZA et al., 2004).

Dentre as técnicas de análise térmica, merecem destaque a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) e a Termogravimetria (TG).

### **3.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial**

DSC constitui-se de uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material referência em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Assim, é possível acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, dentre outros (IONASHIRO, 2005; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2001).

Tem-se procurado por técnicas mais rápidas para a determinação do período de indução de óleos. Muitos estudos têm sido realizados utilizando DSC, uma vez

que a oxidação é um fenômeno exotérmico. O uso de DSC na determinação da estabilidade oxidativa reduz o tempo de análise em muitas horas, havendo relatos de diminuição de 14 dias, utilizando método convencional, para 4 horas, por DSC (TAN et al., 2002; VELASCO, ANDERSEN, SKIBSTED, 2004).

Outro método de análise térmica, atualmente utilizado para estimar a qualidade de óleos comestíveis por meio de parâmetros cinéticos e do período de indução oxidativo, é o PDSC, que surgiu da evolução do DSC, utilizando-se uma célula de pressão acoplada ao equipamento de análise. As altas pressões utilizadas pelo PDSC inibem a taxa de volatilização da amostra, elevando o seu ponto de ebulição e a saturação da fase líquida com o oxigênio. Isso permite o aumento da interação do gás oxidante com a amostra, possibilitando, assim, o uso de baixas temperaturas de teste ou tempos de testes mais curtos às mesmas temperaturas. Essa técnica tem se mostrado eficaz, tanto na sua modalidade não-isotérmica, em que se determina a temperatura de oxidação (OT) da amostra, quanto no modo isotérmico, quando se determina o OIT. Em ambos, mensura-se uma brusca variação de energia em relação à linha base do fluxo de calor (ARAÚJO, 2007; DUNN, 2000; HWANG et al., 2003; KODALI, 2005; QIU et al., 2006; SHARMA, STIPANOVIC, 2003; VASCONCELOS, 2009).

### **3.6.2 Termogravimetria**

Por meio da TG, a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é acompanhada em função do tempo (a uma temperatura constante) ou da temperatura, sendo possível determinar o teor de umidade, fração volátil e teor de cinzas ou resíduos da substância analisada, além de acompanhar a ocorrência de reações de desidratação, oxidação e decomposição (estabilidade térmica) de matérias orgânicas e inorgânicas (DANTAS, 2006a; MOURA et al., 2006).

Para melhor observar informações que nem sempre estão nitidamente visíveis por meio das curvas termogravimétricas, utiliza-se comumente a Termogravimetria Derivada (DTG), que corresponde à derivada primeira da curva TG. Por meio da curva DTG, são mostrados com mais clareza os pontos inicial e final da etapa de variação de massa, apresentando as informações de uma forma mais visualmente acessível, sendo os degraus (variação de massa) substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa (ALBUQUERQUE,

2006; DANTAS, 2006b; IONASHIRO, 2005; SILVA, 2005).

### 3.7 ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS LIPÍDIOS DA LINHAÇA

Como qualquer outro alimento rico em óleos constituídos por AG poli-insaturados, questiona-se a vulnerabilidade do óleo contido na linhaça aos processos térmicos e oxidativos, mediante as variações de temperatura e luminosidade a que são submetidas.

Em estudos de secagem (80 °C, por 8 horas) e degradação oxidativa realizados com óleo de linhaça, mediante os métodos de análise Infravermelho, TG e DSC, verificou-se a auto-oxidação dos ácidos graxos insaturados, com formação de insaturações conjugadas já na fase inicial do processo térmico (LAZZARI; CHIANTORE, 1999).

Scalarone, Lazzari e Chiantore (2001) observaram a formação de fragmentos oxidados, após a secagem e o fotoenvelhecimento acelerado de amostras de óleo de linhaça, com formação de ácido azelaico, composto marcador do processo de fotoenvelhecimento acelerado, encontrado semelhantemente em óleos naturalmente envelhecidos.

Rudnik et al. (2001) verificaram que amostras de óleo de linhaça não adicionadas de antioxidantes artificiais apresentaram temperaturas *onset* mais baixas, indicando terem menor estabilidade oxidativa, quando comparadas a amostras adicionadas de antioxidantes, em análises realizadas por TG e DSC.

Entretanto, alguns estudos realizados com as sementes inteiras e moídas, têm mostrado que o ALA pode resistir às alterações oxidativas durante o armazenamento, bem como às temperaturas de cozimento (MORRIS, 2003).

Chen, Ratnayake e Cunnane (1994) mediram o consumo de oxigênio em amostras de sementes íntegras e trituradas armazenadas em tubos fechados por aproximadamente 10 meses (280 dias) e verificaram uma baixa utilização de oxigênio, caracterizando um comportamento estável semelhante para ambas as formas de consumo.

Um estudo foi realizado com sementes moídas, armazenadas em pacotes plásticos fechados à temperatura de 23 °C, por cerca de quatro meses (128 dias), de modo que, a cada 30 dias, eram realizadas análises dos índices de peróxidos, AG livres e compostos voláteis, bem como análise sensorial por indivíduos treinados.

Constataram-se alterações oxidativas insignificantes, não se tendo percebido diferenças sensoriais entre algumas amostras e o controle em nenhum dos intervalos de tempo analisados (LINAZA, 1999).

Outro estudo comprovou que o aquecimento de amostras de linhaça inteira e moída a 100 °C ou a 350 °C por 60 minutos teria um efeito muito baixo sobre a composição de seus ácidos graxos e sua oxidação (RATNAYAKE; BEHRENS; FISCHER, 1992).

A maior estabilidade aos processos térmicos e oxidativos das sementes da linhaça em relação ao óleo isolado deve-se ao elevado teor substâncias antioxidantes existentes na semente, tais como o secoisolariciresinol (ligninas) e os flavonóides, que podem ter efeito protetor contra a oxidação superior ao da vitamina E contida no óleo (MORRIS, 2007).

### 3.8 OS SUBPRODUTOS DA LINHAÇA: SUGESTÕES DE CONSUMO E CONSERVAÇÃO

Para aproveitar ao máximo os benefícios trazidos pela linhaça, é importante escolher a melhor forma de consumo, bem como a forma mais adequada de armazenamento da mesma. A linhaça está disponível no mercado sob forma de sementes íntegras (grãos), óleo, cápsulas e farinha industrializada.

As sementes íntegras naturalmente apresentam uma cobertura externa que as protege das variações de temperatura, fazendo com que estas possam ser armazenadas por mais tempo sem sofrer alterações em seus constituintes. Porém, acredita-se que tal cobertura ofereça resistência à ação das enzimas digestivas, de modo que, ao serem ingeridas em sua forma íntegra, passam pelo trato gastrointestinal sem serem digeridas. Sugere-se, assim, que a semente de linhaça seja antes triturada, para uma melhor digestão e aproveitamento de seus nutrientes, devendo ser ingerida logo após a trituração ou armazenada em recipiente convenientemente fechado e opaco sob refrigeração ou congelamento por no máximo uma semana, já que a trituração aumenta a superfície de contato da linhaça com o oxigênio, suscetibilizando-a à oxidação de seus lipídios, sendo o processo oxidativo retardado pelo armazenamento a baixas temperaturas (CAMPOS, 2007; LINAZA, 1999; MORETTO, FETT, 1998; MORRIS, 2003; TRUCOM, 2006).

As sementes inteiras podem ser armazenadas em local limpo e seco, à temperatura ambiente e adequadamente embaladas, por até um ano (FLAX COUNCIL OF CANADA, 2005).

O óleo da linhaça, rico em ALA e outros AG importantes, é utilizado como complemento alimentício de AG n-3, apresentando-se comercialmente sob forma de cápsulas ou embalado a vácuo em garrafas opacas. O consumo do óleo isolado, apesar da concentração de n-3, apresenta como desvantagem a privação do consumo de outros importantes constituintes da linhaça, como as fibras e as proteínas. A validade do óleo de linhaça é geralmente de 6 meses, sendo recomendada a conservação sob refrigeração por até seis semanas, após aberta a embalagem (FLAX COUNCIL OF CANADA, 2005; MORRIS, 2003).

A farinha de linhaça é obtida a partir da torta resultante da extração do óleo das sementes oleaginosas, após moagem e torrefação. Devido ao reduzido teor de lipídios da farinha, torna-se mais interessante e vantajoso o consumo da linhaça triturada, uma vez que, além das fibras, proteínas e minerais, obtem-se também os benefícios do n-3 e demais AG constituintes de seus lipídios.

Alguns estudos sugerem que a semente de linhaça deve ser torrada antes de ser ingerida, para a inibição de fatores antinutricionais, tais como a linatina ou antivítamina B<sub>6</sub>, que reduz a biodisponibilidade da vitamina B<sub>6</sub> no organismo, o glicosídeo cianogênico, substância tóxica que atua no metabolismo do iodo, e ainda o ácido fítico, substância que dificulta a absorção de minerais como cálcio, ferro e zinco (MORRIS, 2003; WU et al., 2008). Trucom (2006) sugere a torrefação da linhaça na temperatura mínima de fornos domésticos convencionais (160 °C) por cerca de cinco minutos, quando as sementes exalam perfume semelhante ao de nozes. Outros estudos sugerem a torrefação também em forno baixo, porém por 15 minutos (PEREIRA, 2005). Entretanto, para Antoniassi (2001), a submissão de óleos a elevadas temperaturas pode acelerar o processo oxidativo, comprometendo a qualidade dos mesmos. É de consenso entre pesquisadores que o consumo diário de até 60 g, equivalente a cerca de cinco a seis colheres de sopa de semente, não é suficiente para causar intoxicações por parte do glicosídeo cianogênico, sendo recomendado o consumo de cerca de 12 g por dia, equivalente a uma colher de sopa, o que garante uma grande margem de segurança, sem que seja necessário submeter as sementes à torrefação (TRUCOM, 2006).

A melhor forma de aproveitar os benefícios trazidos pelos constituintes da linhaça é adquiri-la sob forma íntegra, triturando-a e ingerindo-a logo após a moagem, sem submetê-la à torrefação e sem exagerar na quantidade consumida, sendo recomendado o consumo seguro de uma colher de sopa ao dia. Desta forma, contribui-se para que seus nutrientes sejam adequadamente digeridos, bem como seus componentes funcionais sejam convenientemente absorvidos, sem que haja o risco de ocorrência de processos oxidativos, bem como de intoxicações decorrentes do consumo desta semente (TRUCOM, 2006).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

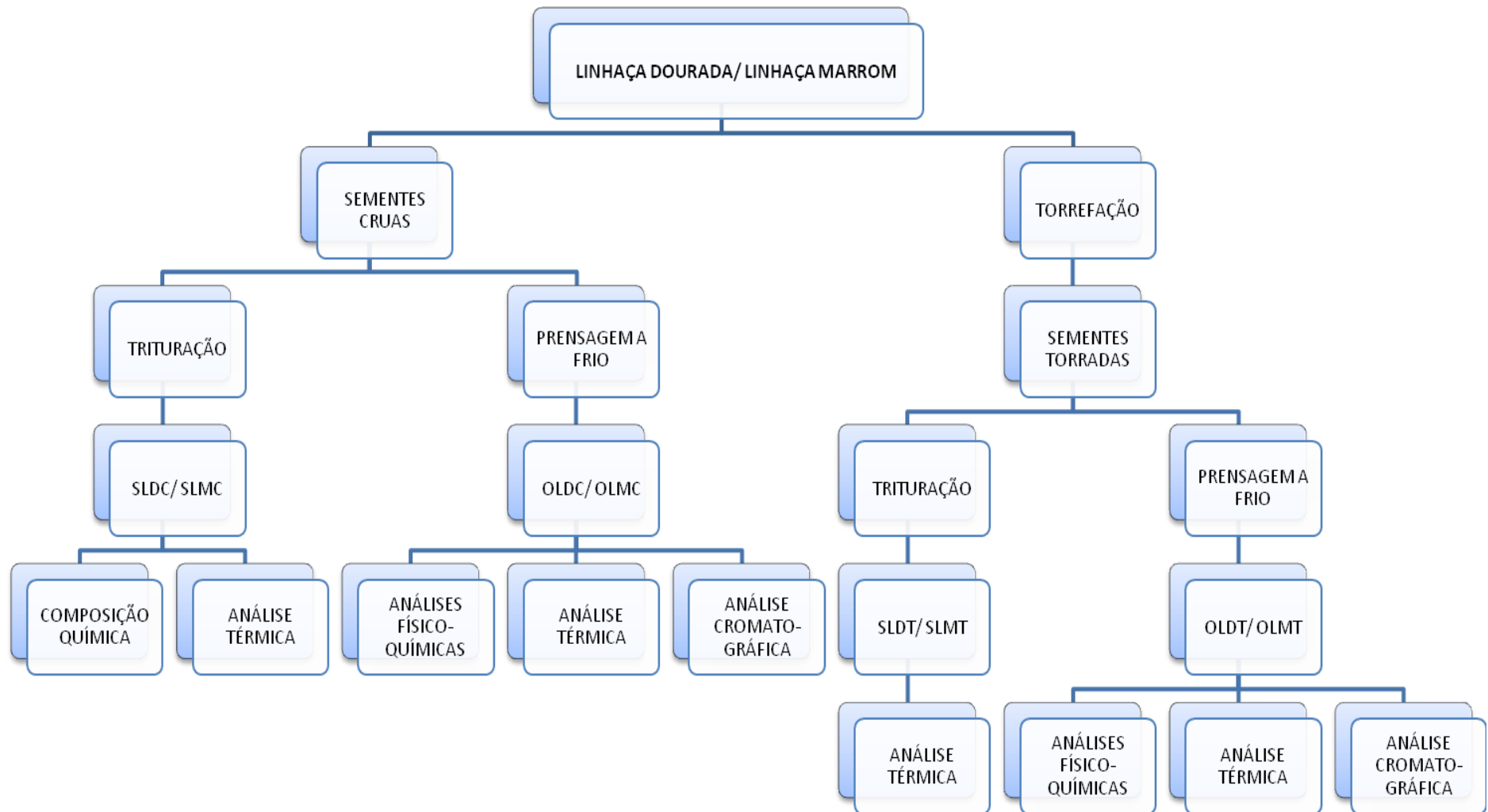
As análises experimentais desta pesquisa foram executadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom), do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (DQ/ CCEN), no Laboratório de Bromatologia, do Departamento de Nutrição do Centro de Ciências da Saúde (DN/ CCS) e no Laboratório de Bioquímica dos Alimentos, do Departamento de Tecnologia Química e de Alimentos do Centro de Tecnologia (DTQA/ CT), todos localizados no Campus I da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

### 4.1 AMOSTRAGEM, CONDIÇÕES GERAIS DE ANÁLISE E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Os grãos de linhaça das variedades marrom e dourada foram adquiridos da empresa Paroara Alimentos Naturais (Jaboatão dos Guararapes – PE).

Três lotes de sementes de cada variedade foram homogeneizados e submetidos à técnica de quarteamento (CECCHI, 2003), sendo posteriormente divididos em dois outros lotes, um em que as sementes foram mantidas cruas e outro em que as sementes foram submetidas à torrefação.

A torrefação das sementes foi realizada a 160 °C, correspondente à temperatura baixa de fornos domésticos convencionais, por 15 minutos (PEREIRA, 2005). Metade das sementes cruas e torradas foram submetidas à trituração em processador de alimentos, para obtenção das amostras de semente de linhaça marrom crua (SLMC), semente de linhaça marrom torrada (SLMT), semente de linhaça dourada crua (SLDC), semente de linhaça dourada torrada (SLDT). A outra parte foi submetida à extração por prensagem a frio (Figura 12), para obtenção das amostras de óleo de linhaça marrom crua (OLMC), óleo de linhaça marrom torrada (OLMT), óleo de linhaça dourada crua (OLDC) e óleo de linhaça dourada torrada (OLDT), conforme mostrado na Figura 11. As análises foram realizadas em triplicata, para cada amostra analisada.



**Figura 11** – Delineamento experimental com sementes e óleos de linhaça marrom e dourada.  
 Fonte: O autor (2009).



#### 4.1.1 Extração do óleo de linhaça por prensagem a frio

As sementes foram colocadas inteiras em uma prensa mecânica adaptada, marca Ribeiro (Figura 12), forrada com um tecido, evitando, assim, a perda de amostra pelos orifícios da prensa, sendo esse procedimento realizado separadamente para as sementes de ambas as variedades, cruas ou torradas. As sementes foram prensadas sem trituração, conforme Greiner, Hermes e Schneider (2003), para evitar o aumento da superfície de contato do óleo de linhaça com o oxigênio atmosférico e a ativação de enzimas celulares, como a lipase e a peroxidase, responsáveis pela degradação mais rápida do óleo (MORETTO; FETT, 1998). A prensagem foi realizada a frio (temperatura ambiente), com pressão máxima de aproximadamente 30 toneladas. Os óleos foram posteriormente filtrados à vácuo e acondicionados em vidros âmbar (Figura 13), sendo submetidos à temperatura de congelamento (cerca de - 18 °C), para sua maior conservação.



**Figura 12** – Extração do óleo de linhaça por prensagem a frio.



**Figura 13** – Armazenamento dos óleos de linhaça em vidros âmbar.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TERMO-OXIDATIVA DAS SEMENTES DE LINHAÇA

Os nutrientes básicos das sementes de linhaça marrom e dourada foram quantificados por análises de composição química, seguindo as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), com exceção de carboidratos totais (YEMN; WILLIS, 1954) e de fibras totais (diferença). A estabilidade termo-oxidativa das sementes foi caracterizada por análise térmica.

### 4.2.1 Determinação do teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade, utilizou-se o método de dessecação direta por secagem em estufa (marca Quimis) a 105 °C (IAL, 2008). Tal método baseia-se na quantificação da perda de peso, ocorrida devido à perda de água por evaporação (CECCHI, 2003).

#### **4.2.2 Determinação de cinzas**

As cinzas, também chamadas de Resíduo Mineral Fixo (RMF) foram determinadas por carbonização em manta aquecedora e incineração em forno mufla (550 °C), segundo IAL (2008).

#### **4.2.3 Determinação de proteínas**

As proteínas foram determinadas por quantificação do nitrogênio total pelo método de Micro-Kjeldahl, utilizando-se digestor e destilador (Tecnal) (IAL, 2008), sendo o fator de conversão adotado de 5,41, indicado para sementes oleaginosas (OOMAH; MAZZA, 1997).

#### **4.2.4 Determinação de lipídios**

O teor de lipídios foi determinado pelo método de extração a quente, utilizando-se o extrator de Soxhlet, com refluxo descontínuo de solvente hexano, por cerca de 6 horas (IAL, 2008).

#### **4.2.5 Determinação de carboidratos solúveis totais**

Os carboidratos solúveis totais foram determinados utilizando-se o método descrito por Yemn e Willis (1954), modificado por Passos (1996). O método consta da reação, em tubo de ensaio com tampa de rosca, de 1,0 mL do extrato etanólico da amostra (1,0 g da amostra dissolvida em 100 mL de etanol 80%, posteriormente filtrada, com retirada de uma alíquota de 10,0 mL, para 100 mL de solução, com água destilada), com 2,0 mL de solução de antrona (0,2 g de antrona em ácido sulfúrico concentrado, para 100 mL de solução), sendo submetido ao resfriamento em banho de gelo, seguido de aquecimento em banho-maria fervente, por 8 minutos, com posterior resfriamento em banho de gelo. A leitura da absorbância das amostras foi executada em espectrofotômetro UV-visível (UV-2550, Shimadzu) a 620 nm. A quantificação de carboidratos totais foi feita comparando-se as absorbâncias das amostras às da curva padrão, obtida por concentrações conhecidas de glicose

(5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40  $\mu\text{g}$ ), a partir de uma solução padrão de glicose (100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ).

#### 4.2.6 Determinação de fibras totais

O teor de fibras totais foi deduzido por diferença, calculado a partir do somatório dos teores de umidade, gordura, proteína, cinzas e carboidratos solúveis totais, subtraídos de 100, conforme a fórmula:

$$\text{Fibras totais (\%)} = 100 - (\% \text{ umidade} + \% \text{ RMF} + \% \text{ proteínas} + \% \text{ lipídios} + \% \text{ carboidratos solúveis totais})$$

#### 4.2.7 Análise térmica das sementes de linhaça

Análises termogravimétricas e calorimétricas foram realizadas com as sementes das duas variedades de linhaça, cruas e torradas. De modo geral, cerca de 10 mg da amostra foram pesados em cadinho de platina, sob atmosfera de ar sintético, com vazão de fluxo de 50  $\text{mL min}^{-1}$  e razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

As análises de TG, DTG e Análise Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas em uma termobalança (marca Shimadzu, modelo DTG-60H *Simultaneous DTA-TG Apparatus*). Utilizou-se uma faixa de temperatura de 25 - 900  $^{\circ}\text{C}$  para as sementes trituradas, pelo método não-isotérmico, e uma temperatura constante de 160  $^{\circ}\text{C}$ , pelo método isotérmico.

As análises de DSC foram realizadas em um analisador térmico *TA Instrument*, modelo 2920 MDSC V2.6A, utilizando-se *Module DSC Standart Cell*. Para obtenção das curvas calorimétricas (DSC), utilizou-se uma faixa de temperatura de 25 - 600  $^{\circ}\text{C}$ , pelo método não-isotérmico, e temperatura constante de 160  $^{\circ}\text{C}$ , pelo método isotérmico.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TERMO-OXIDATIVA DOS ÓLEOS DE LINHAÇA

Para avaliar a qualidade dos óleos de linhaça crua e torrada, utilizaram-se técnicas físico-químicas clássicas, como determinação dos índices de acidez, peróxido, saponificação, dentre outros, e técnicas instrumentais de análise, tais como a cromatografia gasosa (CG), a espectroscopia de ultravioleta-visível, a espectroscopia de infravermelho e a análise térmica.

#### 4.3.1 Perfil de ácidos graxos dos óleos de linhaça

Os óleos de linhaça foram submetidos à cromatografia gasosa, visando-se comparar o perfil lipídico das amostras, a fim de identificar possíveis diferenças na qualidade lipídica dos óleos, dependendo da variedade e do processamento (com e sem torrefação) a que foram submetidas as sementes antes do processo de extração do óleo.

##### 4.3.1.1 Preparação dos ésteres metílicos

Os ésteres metílicos do óleo de linhaça foram obtidos de acordo com a metodologia testada por Maia e Rodriguez-Amaya (1993), adaptada a partir dos métodos desenvolvidos por Hatman e Lago (1973) e Metcalfe, Schmitz e Pelca (1966).

A etapa de saponificação foi realizada após pesagem das amostras de óleo de linhaça em tubos de ensaio com tampa rosqueável e adição do agente hidrolizante hidróxido de sódio metanólico (0,5 N), sendo posteriormente submetidos ao aquecimento em banho de água em ebulição por cerca de três a cinco minutos, até dissolução dos glóbulos de gordura.

A esterificação das amostras foi feita após resfriamento dos tubos em água corrente, adicionando-se a solução de esterificação (cloreto de amônio dissolvido em metanol, acrescido de ácido sulfúrico concentrado em pequenas porções, sob agitação), sob agitação e submissão do tubo novamente ao banho em água fervente por mais 5 minutos. Após resfriamento rápido em água corrente, adicionou-se solução saturada de cloreto de sódio, sob agitação vigorosa por 30 segundos, com

posterior adição de hexano e agitação vigorosa por mais 30 segundos. As amostras foram deixadas em repouso para a total separação das fases. Uma alíquota foi coletada do sobrenadante e injetada no cromatógrafo gasoso.

#### 4.3.1.2 Identificação e quantificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos

A identificação e quantificação dos ésteres metílicos foram realizadas em duplicata por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS), modelo GCMS-QP 2010 (Shimadzu), utilizando-se uma coluna Durabond DB-23 (J & W Scientific), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. Foram aferidos 10  $\mu\text{L}$  de amostra para 200  $\mu\text{L}$  de solvente, numa proporção de 1:20. O gás de arraste utilizado foi o hélio, em vazão de 3  $\text{mL min}^{-1}$  e volume de injeção de 1  $\mu\text{L}$ , com modo de injeção *split* e razão de divisão (*split*) de 1:50. A programação de temperatura da coluna iniciou-se em 130  $^{\circ}\text{C}$ , e finalizou-se em 230  $^{\circ}\text{C}$ , seguindo as condições descritas no Quadro 3, totalizando 16,6 minutos de análise para cada amostra.

Razão de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	Temperatura Final ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (min)
-	130	1
10	200	1
3	218	0
20	230	1

**Quadro 3** – Programação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) para as análises cromatográficas de óleos de linhaça.

As temperaturas do injetor, do detector (espectrômetro de massas) e da interface do detector foram de 230, 220 e 220  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

A identificação dos ácidos graxos foi feita por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do *software* (*Mass Spectral Database NIST/ EPA/ NIH*), sendo os percentuais dos ácidos graxos determinados com base na área relativa de cada pico, em função da área total dos picos identificados.

#### 4.3.2 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo dos AG contidos nos óleos de linhaça foi determinado diretamente a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos por meio da análise cromatográfica em fase gasosa, segundo IAL (2008), com base no cálculo abaixo:

$$\begin{aligned} \text{Índice de iodo dos ácidos graxos livres} = & (\% \text{ ácido palmitoleico} \times 0,990) + (\% \\ & \text{ácido oleico} \times 0,8986) + (\% \text{ ácido linoleico} \times 1,810) + (\% \text{ ácido linolênico} \times 2,735) \\ & + (\% \text{ ácido erúcico} \times 0,7497) \end{aligned}$$

#### 4.3.3 Determinação de ácidos graxos livres (AGL)

O percentual de AGL dos óleos de linhaça foi determinado adicionando-se 50,0 mL de álcool etílico 95% (previamente neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1 N, utilizando-se como indicador 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1%), a 2,0 g de amostra. A mistura foi aquecida até sinais de ebulição, sendo posteriormente titulada com solução aquosa de NaOH 0,1 N, até coloração rósea persistente por 15 segundos (AOCS, 1985).

#### 4.3.4 Determinação do índice de acidez

Para a determinação da acidez em ácido oleico, 2,0 g de cada amostra foram dissolvidos com 25,0 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1), sendo adicionadas duas gotas de indicador fenolftaleína 1%, com posterior titulação da mistura com a solução de hidróxido de sódio 0,1 M, até o aparecimento da cor rósea persistente por 30 segundos (IAL, 2008).

#### 4.3.5 Determinação do índice de peróxido

Para determinar o índice de peróxido, 5,0 g de cada amostra de óleo de linhaça foi dissolvido em 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2), com leve agitação, seguida da adição de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio (30,0 g de iodeto de potássio em 21,0 mL de água destilada, preparada no

mesmo dia da análise e conservada em frasco âmbar). A mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto, sendo adicionado em seguida 30,0 mL de água destilada. Titulou-se a mistura com tiosulfato de sódio 0,1 N, em constante agitação, até o quase desaparecimento da cor amarela, quando adicionou-se 0,5 mL de solução de amido 1%, continuando a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Foi realizada também uma prova em branco nas mesmas condições descritas (IAL, 2008).

#### **4.3.6 Determinação do índice de saponificação**

O índice de saponificação do óleo de linhaça foi determinado submetendo-se 4,0 g da amostra, adicionada de 50,0 mL de solução de hidróxido de potássio 4%, ao aquecimento com refluxo, obtido pelo acoplamento do erlenmeyer contendo a amostra a um condensador. Deixou-se ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora). Após resfriar a amostra em banho de gelo, adicionou-se 1,0 mL de solução de fenolftaleína, titulando-se com solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea. O mesmo procedimento foi realizado com o branco (IAL, 2008).

#### **4.3.7 Determinação de densidade relativa**

Para determinar a densidade relativa do óleo de linhaça, estabilizou-se a temperatura das amostras a cerca de 25 °C, utilizando-se um banho com água natural e gelada e um termômetro. Pesou-se o picnômetro vazio e, posteriormente, encheu-se o mesmo com a amostra, adicionando-a pelas paredes do recipiente, para evitar a formação de bolhas de ar. Tampou-se o picnômetro, submetendo-o ao banho-maria na temperatura de  $25 \pm 0,1$  °C e conservando o conjunto imerso na água por 30 minutos, até que atingisse tal temperatura. Removeu-se o excesso de óleo escorrido pela lateral do recipiente com papel absorvente, retirando-o do banho e secando-o, para posterior pesagem e cálculo da densidade (IAL, 2008).



#### 4.3.8 Determinação do Índice de refração

O índice de refração das amostras de óleo de linhaça foi determinado adaptando-se a metodologia descrita por IAL (2008). Realizaram-se leituras em um refratômetro Abbe marca Analytik Jena, o qual foi inicialmente ajustado com água destilada, segundo as instruções do fabricante, ao índice de refração conhecido de 1,333. Posteriormente, duas gotas da amostra filtrada foram colocadas sobre o prisma, sendo o aparelho e a luz ajustados para se obter uma leitura o mais nítida possível. Entre cada leitura os prismas foram limpos com acetona e secos com auxílio de papel-toalha. As leituras foram realizadas a uma temperatura ambiente de cerca de 30 °C, sendo os valores de índice de refração corrigidos à temperatura padrão de 40 °C, conforme a fórmula abaixo (IAL, 2008).

$$R' + K (T' - T) = R$$

R – Leitura à temperatura T (°C);

R' – Leitura à temperatura T' (°C);

T – temperatura padrão (°C);

T' – temperatura na qual a leitura de R' foi feita (°C);

K – 0,000365 para gorduras e 0,0003885 para óleos.

#### 4.3.9 Determinação de viscosidade

A viscosidade das amostras foi determinada por meio de um viscosímetro Brookfield, modelo LV-DV II, sendo utilizado um cilindro (*spindle*) de referência SC4-31. O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, à temperatura de 20 °C, tendo sido as leituras efetuadas automaticamente, variando-se a velocidade de rotação do cilindro (torque). Os dados obtidos foram analisados pelo programa Wingather V1.1 Brookfield.

#### 4.3.10 Caracterização dos óleos por espectroscopia na região do UV-visível

As amostras de óleos de linhaça foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-vis), utilizando-se 0,5 µL dos óleos, diluídos em diclorometano, sendo o volume completado para 5,0 mL com o mesmo solvente, adaptado de Araújo (2007). Após a leitura do branco (solvente

diclorometano), as soluções obtidas foram colocadas em cubeta de quartzo e submetidas imediatamente à varredura em espectrômetro UV-visível (UV-2550, Shimadzu) em comprimento de onda de 200 a 400 nm.

#### **4.3.11 Caracterização estrutural dos óleos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

A caracterização estrutural das amostras dos óleos foi realizada por espectroscopia de infravermelho, sendo os espectros vibracionais registrados na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , por um espectrômetro de marca BOMEM, modelo MB Series-102, em disco de KBr (32 x 3 mm) de marca Spectra-Tech.

#### **4.3.12 Análise térmica dos óleos de linhaça**

Estudos termogravimétricos e calorimétricos foram também realizadas com os óleos de ambas as variedades de linhaça, cruas e torradas, sob as mesmas condições analíticas de atmosfera, razão de aquecimento e vazão de fluxo descritas anteriormente para as sementes.

Para as análises de TG, DTG e DTA, verificou-se a variação de massa dos óleos em função da temperatura, utilizando-se uma faixa de temperatura de 25 - 600 °C.

Para as análises de DSC, utilizou-se o mesmo analisador descrito anteriormente, a uma faixa de temperatura de 25 - 600 °C, pelo método não-isotérmico. Para obtenção do tempo de indução oxidativa (OIT), utilizou-se uma temperatura constante de 110 °C, pelo método isotérmico.

#### 4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se testes de estatística descritiva (média e desvio padrão) e inferencial (teste *t de Student* e teste de *Tukey*) para determinação de diferenças significantivas ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos aplicados. Para o tratamento estatístico, utilizou-se os *softwares Statistical Package for the Social Sciences (SPSS)*, versão 13.1, e o *Assistat 7.5 beta*.

Os dados obtidos a partir das curvas TG e DSC foram inicialmente tratados utilizando-se os programas *TA 60* e *TA Universal Analysis 2000*, respectivamente, sendo posteriormente plotados por meio do programa *OriginPro 7.5*, o qual também foi utilizado para análise dos dados e elaboração dos gráficos correspondentes às análises espectroscópicas e cromatográfica. As deconvoluções que confirmam aos espectros de absorção na região do UV-visível, foram analisadas por meio do *software PeakFit for Win32*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DE LINHAÇA

#### 5.1.1 Composição química

Os valores médios de composição química das sementes marrons e douradas de linhaça podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição química percentual das sementes marrons e douradas de linhaça.

Nutrientes (%)	Variedades de linhaça	
	Dourada	Marrom
<b>Umidade</b>	7,22 <sup>a</sup> ± 0,23	6,57 <sup>b</sup> ± 0,18
<b>Lipídeos</b>	39,98 <sup>a</sup> ± 0,74	38,58 <sup>b</sup> ± 0,15
<b>Proteína<sup>1</sup></b>	23,06 <sup>a</sup> ± 0,01	21,94 <sup>b</sup> ± 0,33
<b>Carboidratos Solúveis Totais</b>	1,12 <sup>a</sup> ± 0,07	0,91 <sup>b</sup> ± 0,07
<b>Fibras Totais<sup>2</sup></b>	25,71 <sup>b</sup> ± 0,90	28,23 <sup>a</sup> ± 0,33
<b>RMF<sup>3</sup></b>	2,91 <sup>b</sup> ± 0,08	3,77 <sup>a</sup> ± 0,10

Letras diferentes, na mesma linha, indicam diferenças estatísticas ao nível de 5% de probabilidade no teste t-Student.

<sup>1</sup> O fator de conversão de nitrogênio em proteínas utilizado foi de 5,41; <sup>2</sup> determinado por diferença;

<sup>3</sup>Resíduo Mineral Fixo.

As médias dos teores de RMF e fibras totais foram superiores para as sementes marrons, enquanto que as sementes douradas apresentaram maiores teores de umidade, lipídios, proteínas e carboidratos solúveis totais. Tais diferenças não comprometem a nobreza nutricional da variedade marrom, já que ambas as variedades mostraram-se ricas em proteínas, lipídios e fibras totais, conforme já havia descrito Morris (2007).

Os teores médios de umidade encontrados para ambas as variedades foram inferiores à umidade crítica de 8% (Tabela 1), considerada característica das sementes de linhaça, para Berglund e Zollinger (2007), o que demonstra que ambas as variedades encontram-se em condições de umidade compatíveis para o

armazenamento a longo prazo. Acima desta umidade crítica, poderia haver aquecimento dos grãos e aparecimento de fungos. Jacinto (2007) e Coskuner e Karababa (2007) encontraram teores inferiores de umidade em linhaça (5,4% e 6,1%, respectivamente), enquanto que Selvi, Pinar e Yesiloglu (2006) encontraram teores superiores (8,3%).

Observou-se um teor médio de cinzas (resíduo mineral fixo) de 2,9% e 3,8% para as sementes douradas e marrons, respectivamente, muito semelhantes aos resultados encontrados por Jacinto (2007) (3,3%) e Muir e Westcott (2003) (3,4%), e inferiores ao referido por Oomah e Mazza (1998) (4,8%).

Os teores lipídicos médios das variedades dourada e marrom foram superiores aos resultados encontrados por Jacinto (2007) (35,3%), inferiores aos registrados por Oomah e Mazza (1998) (43,8%) e semelhantes aos encontrados por Oomah e Mazza (1997) (40,4%). Para Morris (2007), o conteúdo de óleo nas sementes de linhaça pode ser alterado com métodos de cultivo tradicionais, sendo também afetado pela geografia da zona de produção. O clima frio de países do hemisfério norte, como o Canadá, grande produtor de sementes douradas, favorece o desenvolvimento de sementes com melhor conteúdo e qualidade de óleo.

O valor médio de proteínas para ambas as variedades de linhaça foi superior aos resultados registrados por Oomah e Mazza (1997) (19,2%) e por Oomah e Mazza (1998) (20,3%), utilizando-se fator de conversão de nitrogênio de 5,41, e por Oomah, Der e Godfrey (2006) (8,2 a 19,3%), utilizando-se fator de conversão de 6,25.

Um maior conteúdo de açúcares solúveis totais e um menor teor de fibras totais foram verificados para a semente dourada, o que possivelmente justificaria a maior suavidade do sabor e da textura desta variedade de linhaça, quando comparada com a variedade marrom, que apresenta sabor e textura um pouco menos suaves. O conteúdo médio de açúcares solúveis totais e de fibras totais estiveram de acordo com os teores de 1% e 28%, respectivamente, apresentados por Trucom (2006) e Morris (2007).

As alterações na composição química da linhaça estão mais relacionadas às alterações genéticas, ao ambiente de cultivo, ao tipo de processamento aplicado (semente, flocos, torta ou farinha), à parte da semente analisada (casca, semente descascada e semente inteira) e ao método de análise utilizado do que ao tipo de variedade analisada (MORRIS, 2007; OOMAH, MAZZA, 1997, 1998).

### 5.1.2 Estabilidade térmica e oxidativa das sementes de linhaça

As curvas termogravimétricas e os dados referentes às variações de massa e de estabilidade térmica das sementes de linhaça, encontram-se representadas na Figura 14, em Apêndice A e na Tabela 2, enquanto que as curvas e os dados calorimétricos, relacionados às mudanças de fase envolvendo processos endotérmicos e exotérmicos, além dos estudos de estabilidade oxidativa das sementes, encontram-se evidenciadas nas Figuras 15b e 16 e em Apêndice B.

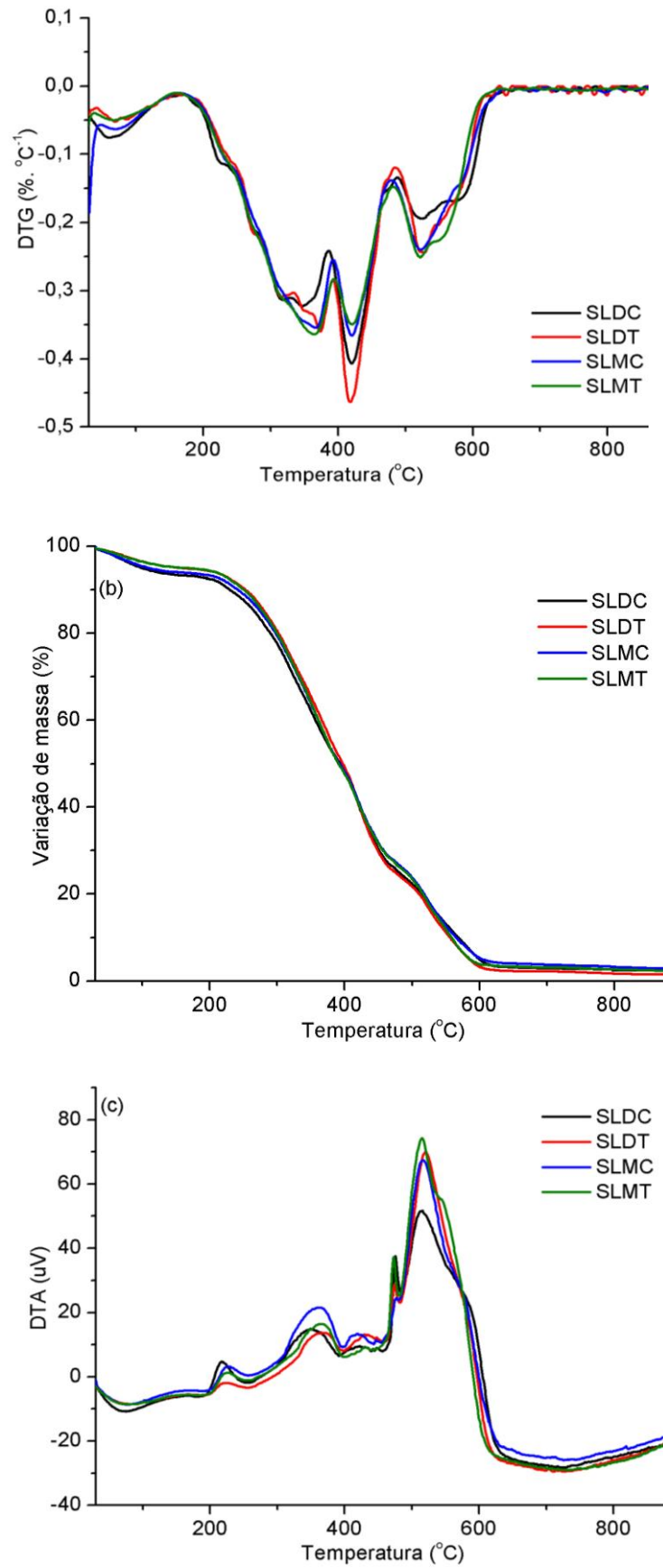
Observando-se a Figura 14 e a Tabela 2, verificou-se um perfil termogravimétrico semelhante, com quatro etapas de variação de massa para todas as amostras.

A primeira etapa observada é representada por um evento endotérmico, como demonstrado nas curvas DTA (Figura 14c e Apêndice A) e DSC (Figura 16 e Apêndice B), ocasionado pela desidratação das amostras. Observou-se o início de perda de massa em temperaturas que variaram de cerca de 25 a 30 °C, terminando em temperaturas que variaram de 170 a 197 °C, conforme a amostra analisada (Tabela 2). Notou-se uma perda de massa de 6,8% para SLDC, e 6,2% para SLMC, semelhantes aos resultados obtidos pelo método gravimétrico tradicional para determinação de umidade (7,2% e 6,6%, respectivamente) (Tabela 1). Neste caso, o método termogravimétrico mostra-se mais preciso, como também observaram Silva e colaboradores (2004), ao relacionarem os dois métodos para determinação de umidade do pó e do farelo de algaroba. As sementes torradas tiveram uma menor perda de massa (5,4%, para SLDT e 5,5%, para SLMT) em relação às cruas, devido à desidratação prévia das sementes, durante o processo de torrefação.

De acordo com a literatura (LI-CHAN, MA, 2002; MOTHÉ et al., 2005; OOMAH, DER, GODFREY, 2006; SILVA et al., 2004), outros eventos endotérmicos ocorrem na primeira etapa de variação de massa, tais como a gelatinização do amido e a desnaturação proteica. Não foram encontrados estudos termogravimétricos que relacionassem a desnaturação proteica com a variação de massa das amostras, havendo, assim, possibilidade de ocorrência da ruptura do arranjo tridimensional das proteínas no intervalo de temperatura correspondente à primeira etapa, sem necessariamente contribuir para tal variação de massa.

**Tabela 2** - Dados termogravimétricos das amostras de semente de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético).

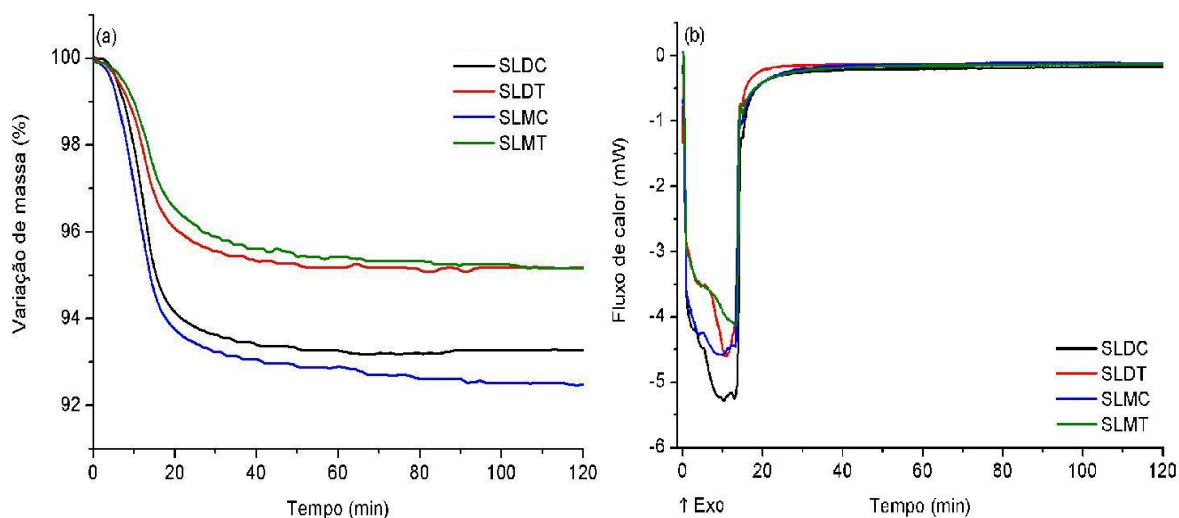
Tratamentos	Etapa	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> DTG (°C)	Δ massa (%)		
<b>Sementes cruas</b>	1	29	170	78	6,8		
	<b>Dourada</b>	2	170	388	314	41,9	
		3	388	469	416	24,6	
		4	469	625	512	23,2	
		Resíduo	-	-	-	2,4	
	<b>Sementes torradas</b>	1	30	170	74	6,2	
		<b>Marrrom</b>	2	170	388	349	42,9
			3	388	471	418	22,9
			4	471	634	516	23,9
			Resíduo	-	-	-	2,9
<b>Sementes cruas</b>		1	25	192	85	5,4	
	<b>Dourada</b>	2	192	393	375	43,2	
		3	393	480	414	27,0	
		4	480	611	516	21,5	
		Resíduo	-	-	-	1,5	
	<b>Sementes torradas</b>	1	25	197	70	5,5	
		<b>Marrrom</b>	2	197	386	361	43,3
			3	386	466	425	22,7
			4	466	611	512	24,7
			Resíduo	-	-	-	2,4



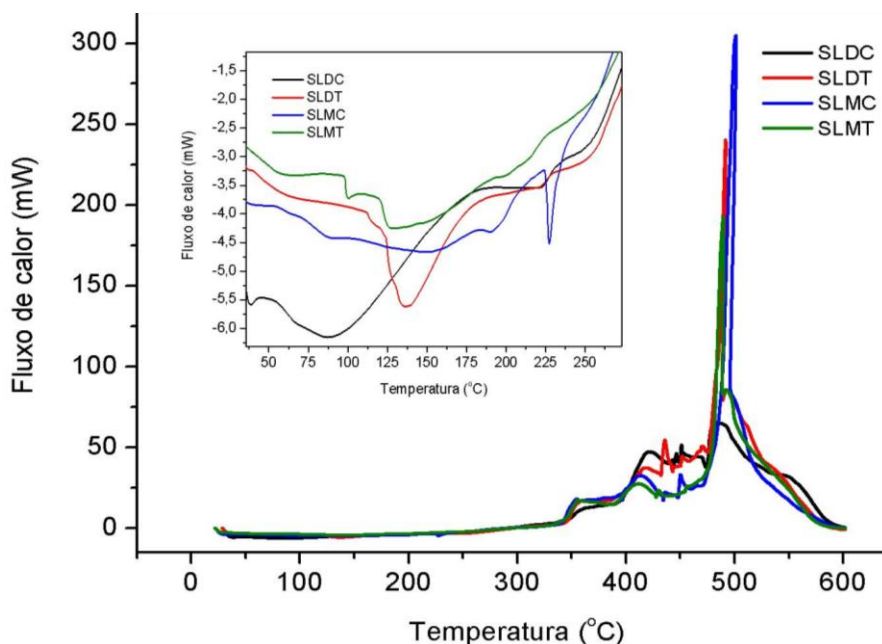
**Figura 14** – Curvas DTG (a), TG (b) e DTA (c) das sementes de linhaça, em atmosfera oxidante (ar sintético).



Nota-se que as temperaturas finais correspondentes à primeira etapa de variação de massa são semelhantes para as sementes dourada e marrom cruas (170 °C para ambas as variedades), indicando que tais sementes, quando processadas em temperaturas menores que 170 °C, não têm suas características e propriedades funcionais prejudicadas. Observando-se as curvas TG e DSC, sob isoterma de 160 °C, é possível perceber que as sementes avaliadas mantiveram estabilidade térmica por pelo menos duas horas (Figuras 15a e 15b), demonstrando que as condições de torrefação (160 °C por 15 minutos) não contribuem para a variação de massa e, conseqüentemente, para perdas nutricionais. Isso se deve à ação protetora das ligninas da casca e a outras substâncias, como os flavonóides e os tocoferóis. Porém, este comportamento depende de vários fatores relacionados às condições de torrefação, tais como a temperatura, o tempo e a atmosfera (MORRIS, 2007; CÄMMERER, KROH, 2009).



**Figura 15** – Curvas TG (a) e DSC (b) em isoterma de 160 °C, sob atmosfera oxidante (ar sintético).



**Figura 16** - Curvas DSC das sementes de linhaça, em atmosfera oxidante (ar sintético).

A partir da segunda etapa de variação de massa, inicia-se o processo de perda do valor nutricional da linhaça. Observa-se uma sequência de eventos exotérmicos, conforme demonstrado nas curvas DTA (Figura 14c e Apêndice A) e DSC (Figura 16 e Apêndice B), característicos do processo de combustão da matéria orgânica presente nas sementes. Na segunda etapa, uma variação significativa da massa é atribuída à combustão de carboidratos (reação de Maillard), ao início da decomposição da hemicelulose e celulose e à degradação de triglicerídeos, com oxidação e volatilização dos ácidos graxos ( $\Delta m \sim 42 - 43\%$ ) (GENEAU-SBATAÏ et al. 2008; RUDNIK et al. 2001; VASCONCELOS, 2009). É importante observar que a quantidade de perda de massa é similar à concentração de lipídios, como mostrado na Tabela 1.

As sementes torradas apresentaram valores mais elevados de  $T_i$  e  $T_p$  na segunda etapa, em comparação às sementes cruas, fato que também foi observado para as temperaturas de oxidação dos óleos (**seção 5.2.5.1**). A torrefação, apesar de não causar a decomposição das sementes, favorece, a ação de enzimas lipolíticas (lipases), a eliminação de água, a degradação dos antioxidantes endógenos e a danificação das estruturas celulares de armazenamento de lipídios,

facilitando o ataque do oxigênio e predispondo lipídios e outros constituintes à oxidação. Produtos de degradação com maior estabilidade são formados durante a torrefação, devido à reação de oxidação, retardando, assim, a decomposição (CÄMMERER, KROH, 2009; SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999). Um maior aumento na  $T_p$  foi observado para as sementes douradas, indicando que esta é mais suscetível à oxidação, fato corroborado pelos parâmetros físico-químicas (**seção 5.2.2**). Em castanhas e sementes com alto teor de carboidratos, como a soja (JUNG et al., 1997), a torrefação contribui positivamente para a formação de produtos antioxidantes (melanoidinas) resultantes da reação de Maillard, que atuam compensando os efeitos negativos da oxidação e melhorando a estabilidade termo-oxidativa (RIZZI, 2003). Cämmerer e Kroh (2009), porém, observaram que o teor de aproximadamente 1% de carboidratos livres contidos na linhaça é muito pequeno para a produção de melanoidinas antioxidantes que compensem tais efeitos negativos. Além disso, os polissacarídeos disponíveis sob forma de fibras são muito estáveis e não estão significativamente envolvidos na reação de Maillard. O comportamento térmico e oxidativo dos lipídios contidos na linhaça é demonstrado na **seção 5.2.5**.

A terceira etapa de variação de massa é atribuída à decomposição térmica das fibras, principalmente das ligninas, enquanto que a quarta etapa é atribuída à degradação de proteínas. Nota-se que a variação de massa correspondente à terceira ( $\Delta m \sim 23 - 27\%$ ) e à quarta etapa ( $\Delta m \sim 22 - 25\%$ ) foi similar à concentração de fibras e proteína, respectivamente, como mostrado na Tabela 1. Segundo a literatura, a maior estabilidade térmica das proteínas em relação aos outros compostos ocorre devido aos diferentes grupos funcionais, que possibilitam interações iônicas e hidrofóbicas, assim como ligações de hidrogênio e interações dissulfeto ou sulfidrílo-dissulfeto (SS-SH) (GENEAU-SBATAÏ et al., 2008, LI-CHAN, MA, 2002).

O teor de cinzas foi menor para as amostras submetidas ao método termogravimétrico (2,4 e 2,9%, para dourada e marrom, respectivamente) (Tabela 2), quando comparadas às amostras submetidas ao método gravimétrico convencional (2,9%, para linhaça dourada e 3,8%, para marrom) (Tabela 1). A maior precisão do método termogravimétrico pode justificar essa redução, mas não se pode descartar a hipótese de tal redução estar relacionada à temperatura de varredura a qual as amostras foram submetidas. Em isoterma a 550 °C, pelo método termogravimétrico,

o teor de resíduos (4,47%, para SLDC, e 4,41% para SLMC) foi comparável à concentração de RMF (tabela 1) contido na amostra. Nos métodos convencional e termogravimétrico a 550 °C, os elementos minerais constituintes das cinzas estão ainda sob forma de sulfatos, carbonatos, fosfatos, silicatos e cloretos, dependendo das condições de incineração e da composição do alimento (CECCHI, 2003). Já no método termogravimétrico não-isotérmico, que se estendeu até 900 °C, essas substâncias são decompostas em seus respectivos óxidos, ocorrendo uma diminuição dos teores de cinzas obtidos pela termogravimetria, conforme também observaram Silva e colaboradores (2001), ao compararem os teores de umidade e cinzas do pó e do farelo de algaroba pelos mesmos métodos.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE LINHAÇA

### 5.2.1 Perfil lipídico dos óleos de linhaça

Os dados percentuais do perfil lipídico dos óleos de linhaça, obtidos a partir dos cromatogramas apresentados na Figura 17, são demonstrados na Tabela 3.

Os óleos de linhaça apresentaram teores de ácidos graxos saturados variando de 13,7 a 14,6% e de insaturados variando de 85,6 a 86,6%, sendo perceptíveis diferenças significativas quanto à variedade e à condição de processamento (torrefação ou não) das sementes. Os óleos das sementes marrons apresentaram maior teor de insaturados e menor teor de saturados, sendo notável a redução do teor de insaturados com a torrefação das sementes, para ambas as variedades. Gómez (2003) encontrou valores semelhantes de AG saturados, variando de 11,3% a 15,0%, e de insaturados, variando de 83,9% a 87,9%, enquanto Choo, Birch e Dufour (2007) encontraram teores de insaturados superiores aos observados neste estudo, variando de 89,5% a 91,6%, semelhantes aos preconizados por Morris (2007) (9,0% para saturados e 91,0% para insaturados). Para Moretto e Fett (1998), o armazenamento prolongado e inadequado das sementes oleaginosas nos grandes armazéns pode ocasionar alterações estruturais nos AG contidos nos óleos, levando à redução do número de insaturações.

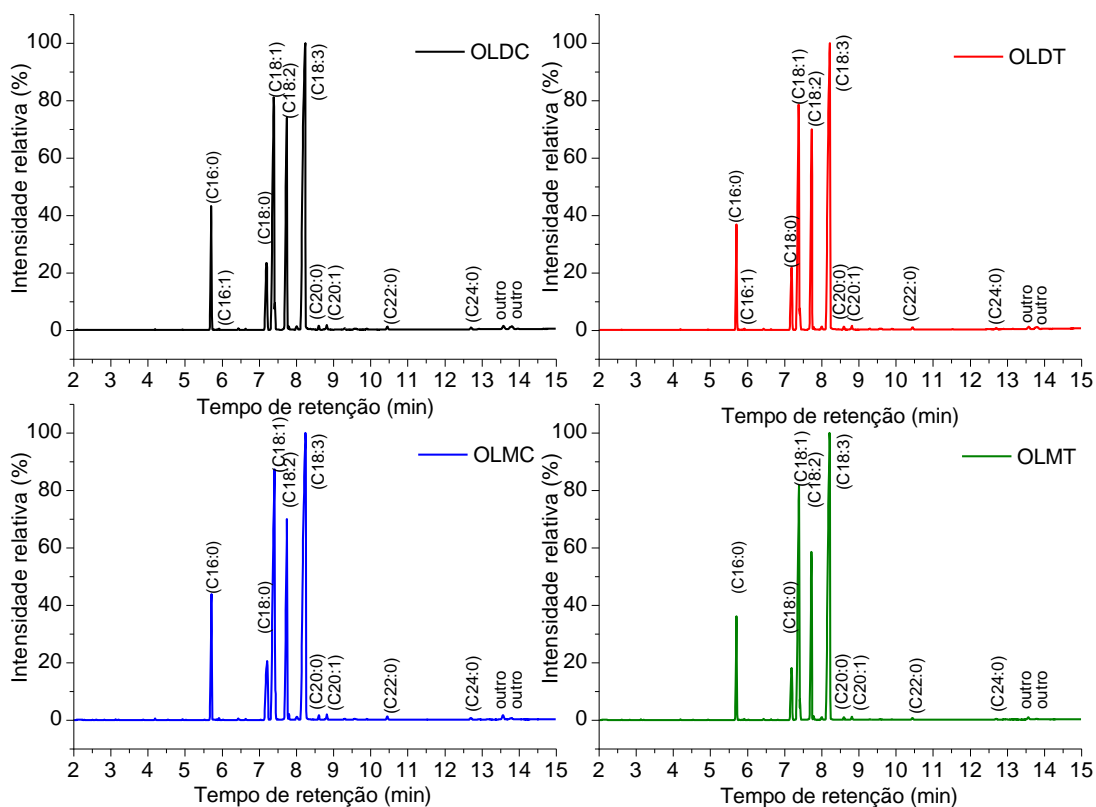
As amostras não apresentaram diferenças estatísticas significativas quanto ao teor de n-3 ALA (43,3%, para OLDC, 42,9%, para OLDT, 43,6%, para OLMC e 43,8%, para OLMT), sendo estes conteúdos considerados inferiores aos referenciados por Firestone (2006) (52,0 a 54,0%). Greiner, Hermes e Schneider (2003) encontraram teores de ALA variando de 45,2% a 55,0%, para o óleo de linhaça extraído a frio, atribuindo os baixos teores de ALA à possível degradação ocorrida devido ao tempo de prensagem e ao aquecimento gerado pela pressão. Choo, Birch e Dufour (2007) obtiveram teores de ALA variando de 51,8% a 60,4%, atribuindo a variação no conteúdo de ALA e outros AG às diferenças quanto à variedade, à origem e às mudanças ambientais e de cultivo, além das condições prolongadas de armazenamento.

**Tabela 3** - Composição percentual de ácidos graxos dos óleos de linhaça.

ÁCIDOS GRAXOS	ÓLEOS DAS SEMENTES CRUAS (%)		ÓLEOS DAS SEMENTES TORRADAS (%)	
	Dourada	Marrom	Dourada	Marrom
Ácido mirístico (C14:0)	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	0,06 <sup>a</sup> ± 0,01	0,05 <sup>a</sup> ± 0,00	0,06 <sup>a</sup> ± 0,01
Ácido palmítico (C16:0)	7,08 <sup>a</sup> ± 0,01	7,06 <sup>a</sup> ± 0,02	7,09 <sup>a</sup> ± 0,03	7,25 <sup>a</sup> ± 0,25
Ácido heptadecanoico (C17:0)	0,11 <sup>a</sup> ± 0,00	0,08 <sup>c</sup> ± 0,00	0,10 <sup>b</sup> ± 0,00	0,07 <sup>d</sup> ± 0,00
Ácido esteárico (C18:0)	6,70 <sup>a</sup> ± 0,04	6,51 <sup>a</sup> ± 0,20	6,44 <sup>ab</sup> ± 0,13	5,84 <sup>b</sup> ± 0,21
Ácido araquídico (C20:0)	0,25 <sup>a</sup> ± 0,25	0,23 <sup>ab</sup> ± 0,02	0,24 <sup>a</sup> ± 0,01	0,20 <sup>b</sup> ± 0,02
Ácido behênico (C22:0)	0,26 <sup>a</sup> ± 0,01	0,22 <sup>a</sup> ± 0,02	0,25 <sup>a</sup> ± 0,01	0,13 <sup>a</sup> ± 0,08
Ácido tetracosanoico (C24:0)	0,16 <sup>a</sup> ± 0,01	0,11 <sup>a</sup> ± 0,03	0,17 <sup>a</sup> ± 0,02	0,10 <sup>a</sup> ± 0,02
<b>TOTAL SATURADOS</b>	14,61 <sup>a</sup>	14,27 <sup>c</sup>	14,34 <sup>b</sup>	13,65 <sup>d</sup>
Ácido palmitoleico (C16:1) n-7	0,07 <sup>a</sup> ± 0,00	n.d.	0,07 <sup>a</sup> ± 0,00	n.d.
Ácido oleico (C18:1) n-9	23,70 <sup>b</sup> ± 0,00	27,36 <sup>a</sup> ± 0,02	24,04 <sup>b</sup> ± 0,14	27,40 <sup>a</sup> ± 0,31
Ácido gadoleico (C20:1) n-9	0,36 <sup>a</sup> ± 0,01	0,33 <sup>a</sup> ± 0,02	0,35 <sup>a</sup> ± 0,01	0,30 <sup>a</sup> ± 0,04
<b>TOTAL MONOINSATURADOS</b>	24,13 <sup>c</sup>	27,69 <sup>a</sup>	24,46 <sup>b</sup>	27,7 <sup>a</sup>
Ácido linoleico (C18:2) n-6	18,48 <sup>a</sup> ± 0,03	15,24 <sup>b</sup> ± 0,03	18,23 <sup>a</sup> ± 0,05	14,85 <sup>b</sup> ± 0,19
Ácido alfa-linolênico (C18:3) n-3	43,27 <sup>a</sup> ± 0,20	43,64 <sup>a</sup> ± 1,03	42,88 <sup>a</sup> ± 0,11	43,81 <sup>a</sup> ± 0,36
<b>TOTAL POLI-INSATURADOS</b>	61,75 <sup>a</sup>	58,88 <sup>c</sup>	61,11 <sup>b</sup>	58,66 <sup>d</sup>
n-3:n-6	2,34 <sup>c</sup>	2,86 <sup>b</sup>	2,35 <sup>c</sup>	2,95 <sup>a</sup>
<b>TOTAL DE INSATURADOS</b>	85,88 <sup>c</sup>	86,57 <sup>a</sup>	85,57 <sup>d</sup>	86,36 <sup>b</sup>

Letras diferentes, na mesma linha, indicam diferenças estatísticas ao nível de 5% de probabilidade no teste de Tukey.

n.d. – não detectado.



**Figura 17** – Cromatogramas dos óleos de linhaça.

Os óleos da variedade dourada apresentaram maior teor do n-6 ácido linoleico e, conseqüentemente, maior teor de poli-insaturados, os quais contribuem para uma menor relação n-3:n-6 para estes óleos, e faz desta variedade mais susceptível aos processos oxidativos, fato corroborado pelas análises físico-químicas (**seção 5.2.2**). Constatou-se ainda que a torrefação das sementes reduziu o teor de poli-insaturados dos óleos de ambas as variedades de linhaça.

Os óleos das sementes marrons apresentaram maior teor de ácido oleico, com conseqüente maior teor de AG monoinsaturados, além da maior relação n-3:n-6 em relação às sementes douradas.

Notou-se a presença do ácido palmitoleico (C16:1) nos óleos das sementes douradas, não sendo este AG observado nas sementes marrons.

### 5.2.2 Caracterização físico-química dos óleos

Os valores médios das variáveis físico-químicas dos óleos de linhaça estão dispostos na Tabela 4.

Apesar de as amostras terem apresentado um teor de AG insaturados inferior aos referenciados na literatura, conforme observado a partir das análises cromatográficas, o índice de iodo mostrou-se dentro dos padrões de 170 a 203 g<sub>iodo</sub> 100 g<sup>-1</sup>, determinados por Firestone (2006), indicando que o grau de insaturação dos AG está adequado para os óleos de linhaça analisados (MORETTO; FETT, 1998).

As médias de acidez para todas as amostras (1,11; 1,68; 0,80 e 1,08 g<sub>ácido oleico</sub> 100 g<sup>-1</sup>, para OLDC, OLDT, OLMC e OLMT, respectivamente) estiveram de acordo com o padrão inferior a 3 g<sub>ácido oleico</sub> 100 g<sup>-1</sup>, citado por Firestone (2006), para óleo de linhaça bruto. Isso demonstra um bom estado de conservação dos óleos, segundo Moretto e Fett (1998), mesmo para os das sementes torradas, que apresentaram acidez um pouco maior em relação aos óleos das sementes cruas.

Quanto ao % AGL, obtiveram-se médias de 0,95%, para OLDC e 0,78%, OLMC, abaixo do valor de 0,98% encontrado por Choo, Birch e Dufour (2007), para óleo de linhaça. Os óleos obtidos das sementes torradas apresentaram maiores teores de % AGL (1,72%, para OLDT e 1,04%, OLMT), assim como maior teor de acidez, quando comparados com os óleos das sementes cruas, sugerindo que a torrefação possa predispor à quebra da cadeia do triacilglicerol e à liberação de moléculas de AGL. Para Araújo (2007), os AGL são formados pelo processo de rancidez hidrolítica, que é favorecida pelo aumento da exposição à temperatura. Mesmo após o processo térmico, os óleos de sementes torradas encontraram-se dentro do padrão de 0,1 a 2%, citado por Przybylski (2005), para % AGL.

Não houve diferença significativa entre as médias de índice de saponificação para as amostras de OLDC (182,62 mg KOH g<sup>-1</sup>) e OLMC (184,01 mg KOH g<sup>-1</sup>). Tais valores encontraram-se abaixo do intervalo de 187 a 195 mg KOH g<sup>-1</sup>, recomendado por Przybylski (2005). Já os óleos das sementes submetidas ao processo de torrefação tiveram um aumento significativo para tal parâmetro (202,49 e 201,46 mg KOH g<sup>-1</sup>, para OLDT e OLMT, respectivamente). Para Benedikt (2007), altos índices de saponificação são indicativos de ácidos graxos de baixo peso molecular.



**Tabela 4** – Valores médios das variáveis físico-químicas dos óleos de semente de linhaça.

Parâmetros	ÓLEOS DAS SEMENTES CRUAS		ÓLEOS DAS SEMENTES TORRADAS	
	Dourada	Marrom	Dourada	Marrom
<b>I. Iodo</b> (g I <sub>2</sub> 100 g <sup>-1</sup> )	173,44 <sup>a</sup> ± 0,61	171,79 <sup>a</sup> ± 2,72	172,25 <sup>a</sup> ± 0,07	171,55 <sup>a</sup> ± 0,87
<b>Acidez</b> (g ác. Oleico 100 g <sup>-1</sup> )	1,11 <sup>b</sup> ± 0,02	0,80 <sup>c</sup> ± 0,05	1,68 <sup>a</sup> ± 0,01	1,08 <sup>b</sup> ± 0,08
<b>%AGL*</b>	0,95 <sup>c</sup> ± 0,01	0,78 <sup>d</sup> ± 0,01	1,72 <sup>a</sup> ± 0,00	1,04 <sup>b</sup> ± 0,03
<b>I. Saponificação</b> (mg KOH g <sup>-1</sup> )	182,62 <sup>b</sup> ± 0,54	184,01 <sup>b</sup> ± 1,07	202,49 <sup>a</sup> ± 0,40	201,46 <sup>a</sup> ± 0,87
<b>I. Peróxidos</b> (meq 1000 g <sup>-1</sup> )	0,00 <sup>b</sup> ± 0,00	0,00 <sup>b</sup> ± 0,00	0,77 <sup>a</sup> ± 0,00	0,77 <sup>a</sup> ± 0,00
<b>Densidade (g/ cm<sup>3</sup>) (25 °C)</b>	0,926 <sup>a</sup> ± 0,000	0,925 <sup>a</sup> ± 0,001	0,924 <sup>a</sup> ± 0,000	0,924 <sup>a</sup> ± 0,001
<b>Viscosidade (cP)</b>	45,23 <sup>b</sup> ± 0,15	47,83 <sup>a</sup> ± 0,42	47,90 <sup>a</sup> ± 0,79	48,67 <sup>a</sup> ± 0,76
<b>I. Refração (40 °C)</b>	1,4751 <sup>a</sup> ± 0,0000	1,4736 <sup>b</sup> ± 0,0000	1,4731 <sup>c</sup> ± 0,0000	1,4731 <sup>c</sup> ± 0,0000

Letras diferentes, na mesma linha, indicam diferenças estatísticas ao nível de 5% de probabilidade no teste de Tukey.

\* Ácidos Graxos Livres

Não foram detectados peróxidos nas amostras de óleos de linhaça obtidos das sementes cruas, indicando o bom estado de conservação dos mesmos, como também observaram Greiner, Hermes e Schneider (2003), para óleos brutos de linhaça, obtidos por prensagem a frio. Após o processo de torrefação, foi detectado um índice de peróxidos de  $0,77 \text{ meq } 1000 \text{ g}^{-1}$  para ambos os óleos das sementes torradas, considerado dentro do padrão de até  $15 \text{ meq } 1000 \text{ g}^{-1}$  (CODEX ALIMENTARIUS, 2005). O processo de torrefação da linhaça predispõe o óleo nela contido à rancidez oxidativa.

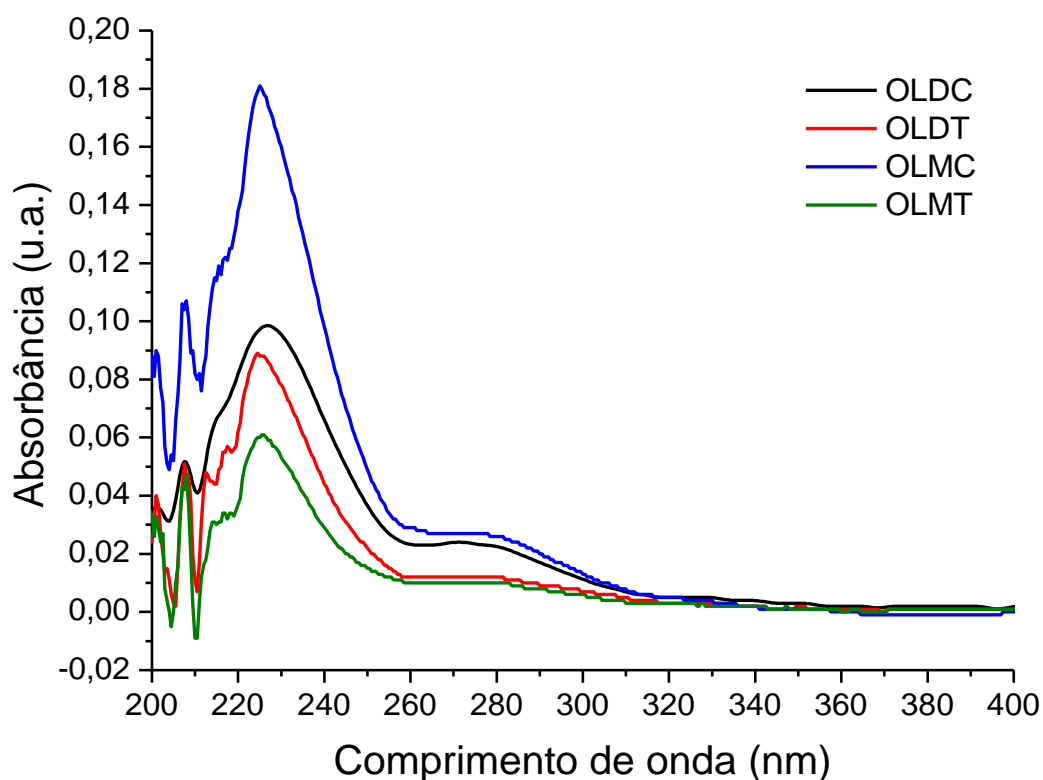
Não houve diferença significativa para densidade dos óleos analisados, estando os valores dentro do intervalo de  $0,924$  a  $0,930 \text{ g/ cm}^3$ , recomendado por Gunstone, Harwood e Dijkstra (2007) e Firestone (2006).

As médias de viscosidade para os óleos de linhaça foram de  $45,23 \text{ cP}$ , para OLDC;  $47,90 \text{ cP}$ , para OLDT;  $47,83 \text{ cP}$ , para OLMC e  $48,67 \text{ cP}$ , para OLMT. Nota-se que OLDC apresentou menor viscosidade em relação ao OLMC, provavelmente devido ao maior número de AG poli-insaturados presentes em seus lipídios, conforme pôde-se observar a partir dos perfis lipídicos dos óleos (Tabela 3). A configuração *cis* dificulta o alinhamento das moléculas de ácidos graxos insaturados, resultando em interações intermoleculares mais fracas e, conseqüentemente, menor viscosidade (HUI, 2006; SIKORSKI, KOLAKOWSKA, 2002). O aumento da viscosidade observado nos óleos das sementes torradas pode ter ocorrido devido ao rearranjo das moléculas de AG, com predisposição à oxidação e à polimerização, induzidas pelo calor (HUI, 2006; SIKORSKI, KOLAKOWSKA, 2002). A viscosidade do OLDC esteve dentro do padrão de  $42 - 45 \text{ cP}$ , recomendado para óleos de linhaça (HUI, 2006), estando os resultados das demais amostras ligeiramente aumentados.

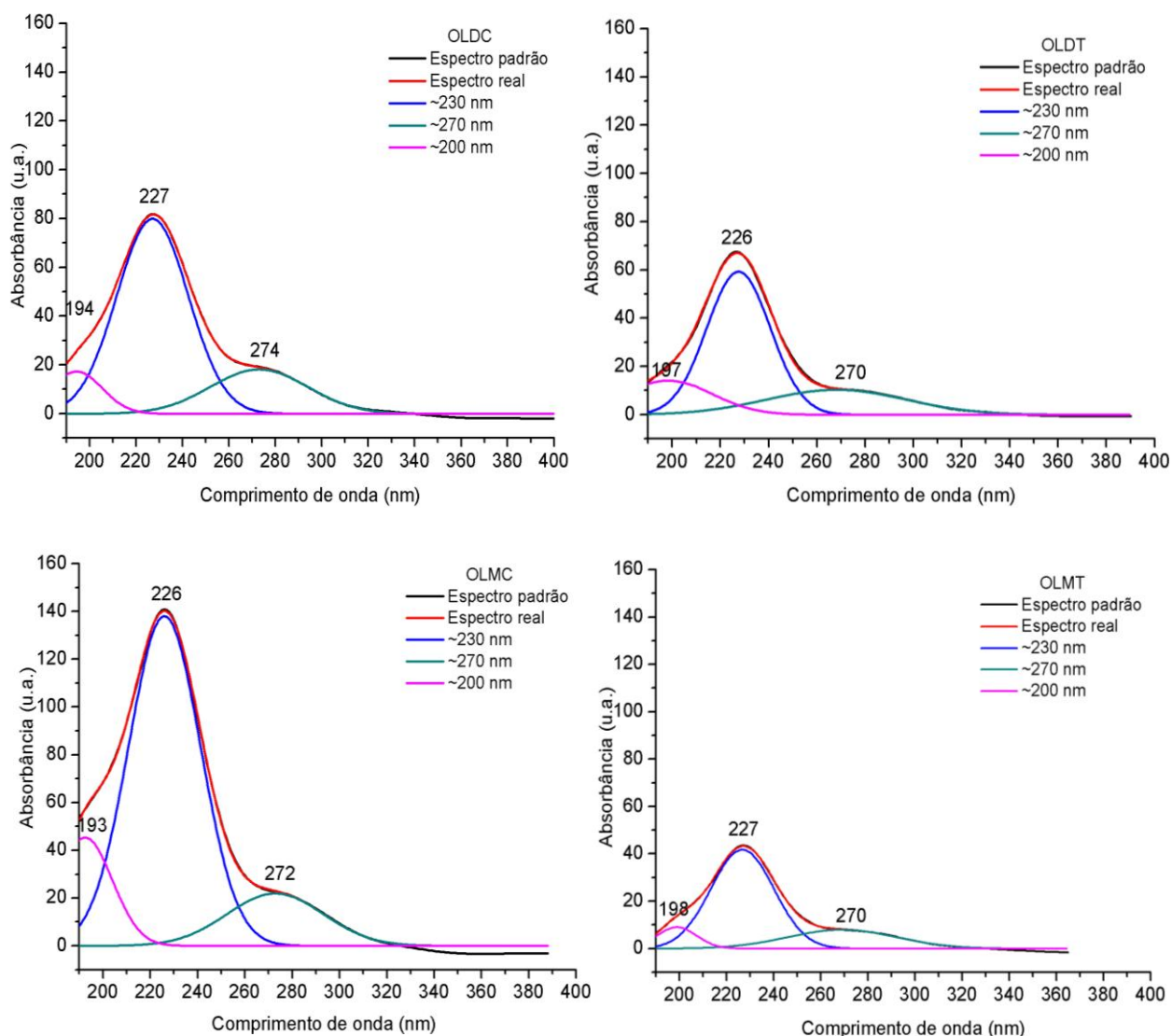
As médias de índice de refração ( $1,4751$ ;  $1,4731$ ;  $1,4736$  e  $1,4731$ , para OLDC, OLDT, OLMC e OLMT, respectivamente) estiveram dentro do intervalo padrão de  $1,472$  a  $1,475$  ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), preconizado por Gunstone, Harwood e Dijkstra (2007) e Hui (2006). O maior índice de refração observado para OLDC ocorre devido ao maior número de moléculas poli-insaturadas presentes neste óleo (JORGE et al., 2005). Observou-se uma redução do índice de refração dos óleos das sementes torradas. Segundo IAL (2008), o índice de refração é afetado pelo teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

### 5.2.3 Caracterização dos óleos por espectroscopia na região do UV-visível

A espectroscopia de ultravioleta visível é muito utilizada para óleos e outros compostos orgânicos, devido à presença de insaturações e, portanto, ligações do tipo  $\pi$  (duplas e triplas), de cujos elétrons são excitados ao serem incididos pela radiação ultravioleta (REDA, 2004). A técnica permite ainda avaliar o estado oxidativo do óleo por identificar o acúmulo de compostos primários e secundários resultantes da oxidação (ARAÚJO, 2007). Os espectros característicos dos óleos de linhaça são apresentados na Figura 18. As deconvoluções, que confirmam as bandas características destes espectros, encontram-se destacadas na Figura 19, sendo as bandas e suas respectivas atribuições representadas na Tabela 5.



**Figura 18** – Espectros de absorção dos óleos de linhaça no UV/Vis.



**Figura 19** - Deconvoluções referentes aos espectros de absorção na região do UV-visível, para os óleos de linhaça.

Observando-se a Figura 19 e a Tabela 5, destacam-se bandas de absorção de comprimento de onda próximos a 200 e 230 nm, característicos das duplas ligações carbono-carbono presentes nos ácidos oleico, linoleico e linolênico, que contribuem para o alto grau de insaturação dos óleos (REDA; CARNEIRO, 2009). É notável uma maior intensidade de absorbância para os óleos das sementes cruas, com destaque para OLMC, que apresentou maior teor de AG insaturados, conforme observado no perfil cromatográfico dos óleos (Tabela 3).

**Tabela 5** - Bandas características dos espectros de UV-vis dos óleos de linhaça e suas respectivas atribuições.

Óleos de Linhaça		Bandas de absorção	
		Centro (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
Crua	Dourada	194.4	C = C
		227.1	C = C
		273.0	C = C – C = C
	Marrom	192.4	C = C
		226.0	C = C
		272.8	C = C – C = C
Torrada	Dourada	198.4	C = C
		227.5	C = C
		268.1	C = C – C = C
	Marrom	198.9	C = C
		226.7	C = C
		269.0	C = C – C = C

Segundo Reda (2004), oxidação de óleos vegetais leva à formação de peróxidos e de dienos *trans* conjugados, provocando o chamado efeito batocrômico, que corresponde ao deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, próximos a 232 nm, e ao aumento da intensidade de absorção. A formação de trienos conjugados, aldeídos, cetonas, ácidos e outros produtos secundários da oxidação, resultantes da progressão do processo termo-oxidativo, ocasiona o aumento da absorvidade próximo a 270 nm.

Observando-se as Figuras 18 e 19, não é notável o deslocamento das bandas, porém verifica-se uma redução de absorção no comprimento de onda próximo a 230 nm, para os óleos das sementes torradas, em especial para a variedade marrom, sendo também verificada uma baixa absorção a 270 nm, confirmando que a torrefação está relacionada à sensibilização das insaturações ao processo oxidativo, sem haver a formação de produtos secundários da oxidação. Os resultados apresentados pela caracterização dos óleos por espectroscopia de infravermelho corroboram tais afirmações (Figura 20).

### 5.2.4 Caracterização estrutural dos óleos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

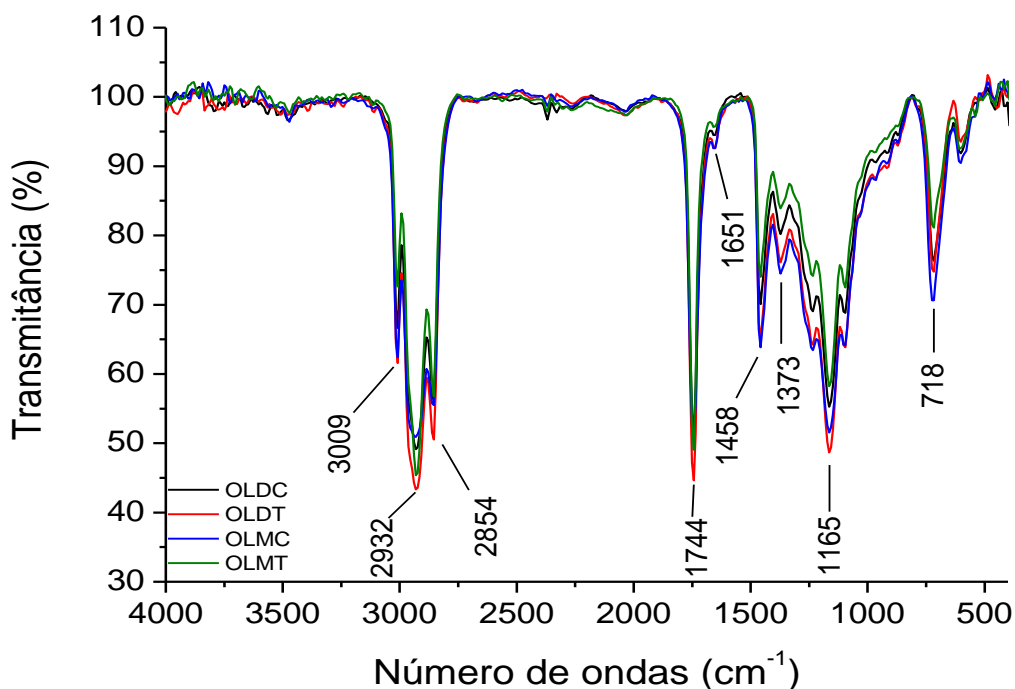
Para uma melhor descrição dos constituintes dos óleos de linhaça dourada e marrom, crua e torrada, empregou-se a espectroscopia na região do infravermelho, cujos espectros estão ilustrados na Figura 20 e em Apêndice C, enquanto que suas bandas mais significativas encontram-se descritas na Tabela 6.

São observadas, nesses espectros, algumas absorções típicas dos triacilgliceróis, como a intensa absorção do estiramento da carbonila C=O entre 1750 e 1740  $\text{cm}^{-1}$  e o sinal de forte intensidade, entre 1300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , característico do estiramento C-O-C do éster. Observam-se ainda duas bandas de cadeia alquílica entre 3000 e 2840  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento C-H de alcano, reforçada pela absorção em torno de 1375  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à deformação angular simétrica C-H do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ), além da absorção em torno de 1465, referente à deformação angular de C-H de alcano, e próximo de 720  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à deformação angular assimétrica de C-H, característica de cadeias longas de hidrocarbonetos. São perceptíveis ainda bandas entre 3100 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1680 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ , referentes, respectivamente, ao estiramento =C-H e ao estiramento C=C de alcenos (LOPES, FASCIO, 2004; RIBEIRO, SOUZA, 2007; SKOOG et al., 2008).

**Tabela 6** - Intensidades relativas de absorbância na região do infravermelho dos óleos de linhaça dourada e marrom, crua e torrada.

Posição das Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )		3009	2932/2854	1744	1651	1165	1373	1458/718
Grupos funcionais		=C-H	CH	C=O	C=C	(CO)-O-C	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2/(\text{CH}_2)_n$
Atribuições		$\nu$	$\nu / \delta_{as}$	$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\delta$	$\delta_s / \tau$
Óleos das sementes cruas	Dourada	M	F/ F	F	f	F	f	M
	Marrom	M	F/ F	F	f	F	f	M
Óleos das sementes torradas	Dourada	M	F/ F	F	f	F	f	M
	Marrom	f	F/ M	F	f	M	f	f

$\nu$  - estiramento; s - simétrica; as - assimétrica;  $\delta$  - deformação angular no plano;  $\tau$  - deformação angular assimétrica fora do plano; F - forte; f - fraca; M - média; L - larga (os termos F, M e f referem-se à intensidade da absorbância).



**Figura 20** - Espectros de absorção dos óleos de linhaça na região do infravermelho.

Bandas semelhantes foram observadas por Lazzari e Chiantore (1999), para óleo de linhaça, e por Vasconcelos (2009), para óleos de soja, milho, algodão, mamona e babaçu.

Nota-se que os espectros de infravermelho das amostras de óleo de linhaça foram muito semelhantes, apresentando bandas de absorção nas mesmas regiões, porém com intensidades diferentes. Merece destaque a redução da intensidade de absorção das bandas 3009 e 1165  $\text{cm}^{-1}$ , relativas aos grupos funcionais alceno (insaturações) e éster, respectivamente, para os óleos das sementes torradas, em especial da variedade marrom. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por UV-visível, sugerindo que a torrefação esteja relacionada à vulnerabilização dos AG insaturados ao processo oxidativo.

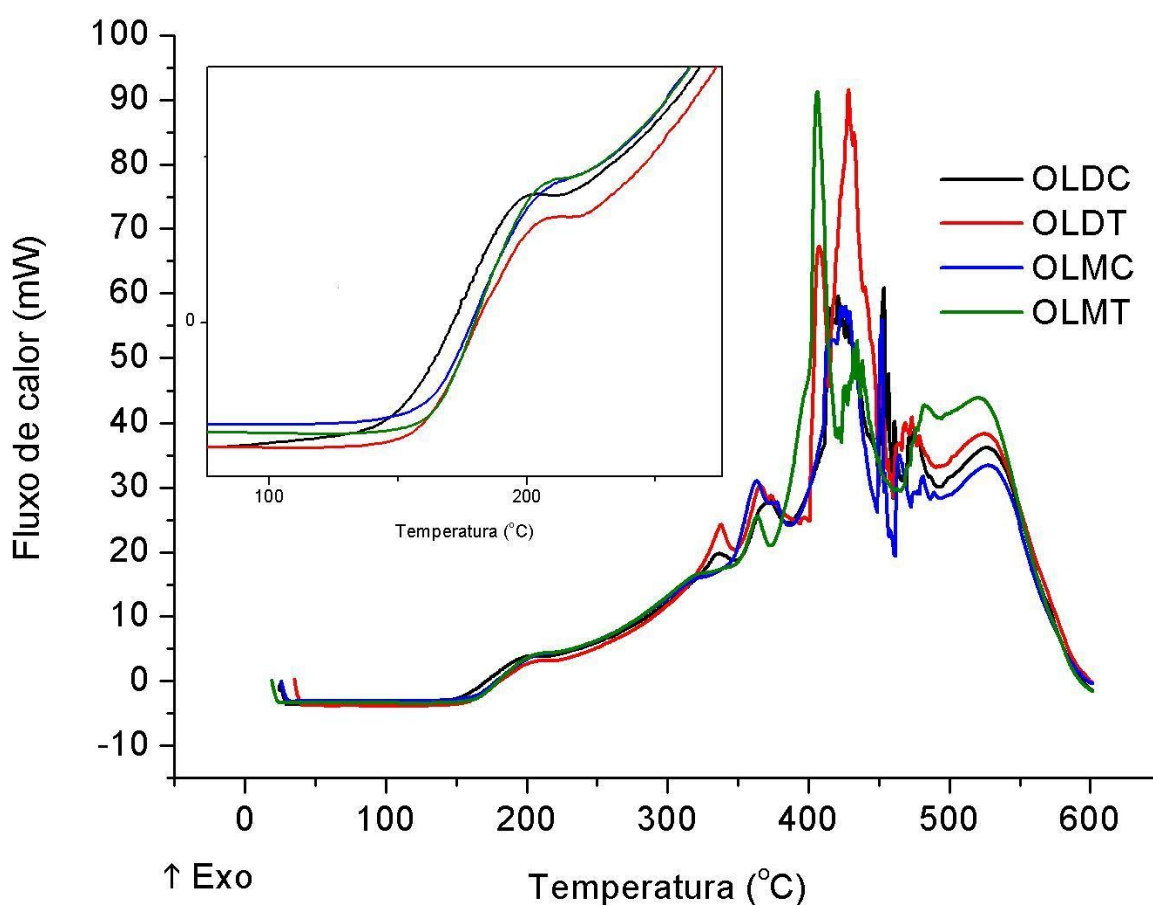
### 5.2.5 Análise térmica dos óleos de linhaça

O conhecimento da estabilidade oxidativa e térmica de óleos é importante para definir as condições e tempo de estocagem, ou a necessidade de adição de

antioxidantes. Neste sentido, utilizando-se atmosfera oxidante (ar sintético), avaliou-se a susceptibilidade oxidativa dos óleos de linhaça pelo método DSC e utilizou-se a termogravimetria para investigar a resistência dos óleos à decomposição térmica.

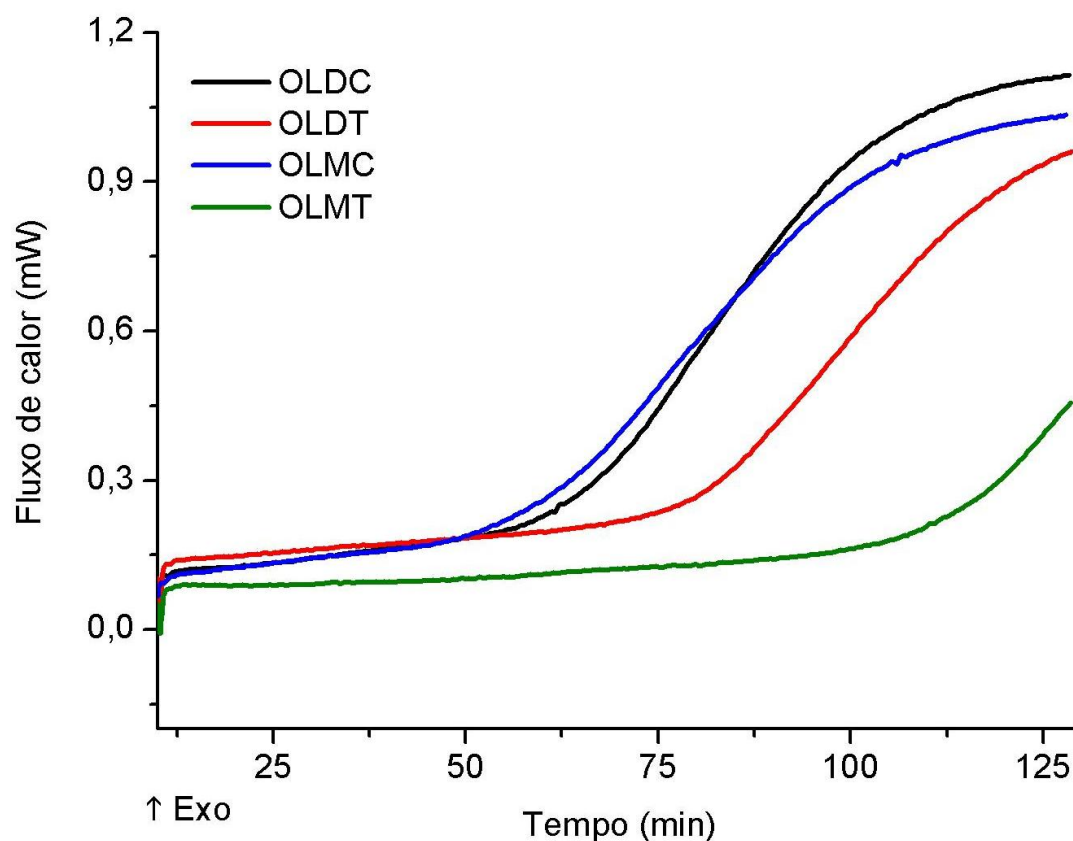
#### 5.2.5.1 Estabilidade oxidativa dos óleos de linhaça

As curvas DSC (Figura 21, Figura 22 e Apêndices D e E), bem como os dados extraídos destas curvas (Tabela 7) evidenciam as temperaturas de oxidação (OT) e os OIT. Neste estudo, considerou-se mais coerente a determinação da estabilidade oxidativa dos óleos de linhaça a partir da temperatura de oxidação inicial (OT<sub>i</sub>) e do tempo de indução oxidativa inicial (OIT<sub>i</sub>), já que, em se tratando de um produto com fins alimentícios, é mais conveniente considerar os parâmetros correspondentes ao início do processo oxidativo do que os relacionados à etapa em que há um aumento brusco na formação de produtos da oxidação (temperatura e o tempo de oxidação *onset*, obtidos a partir da extrapolação da tangente à curva).



**Figura 21** – Curvas DSC dos óleos de linhaça, pelo método não-isotérmico.





**Figura 22** – Curvas DSC dos óleos de linhaça, pelo método isotérmico.

**Tabela 7** - Dados calorimétricos (DSC) dos óleos de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético), pelo método não-isotérmico ( $OT_i$  e  $OT_{onset}$ ) e isotérmico a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  ( $OIT$ ).

Tratamentos		$OT_i$ ( $^\circ\text{C}$ )	$OT_{onset}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_T$ (J/ g)	$OIT$	
					$OIT_i$ (min)	$OIT_{onset}$ (min)
				iso $110\text{ }^\circ\text{C}$		
<b>Óleos das sementes cruas</b>	<b>Dourada</b>	124	153	9231	20	55
	<b>Marrom</b>	125	162	8720	20	51
<b>Óleos das sementes torradas</b>	<b>Dourada</b>	135	159	9661	23	69
	<b>Marrom</b>	136	165	9522	33	99

$OT_i$  – Temperatura inicial de oxidação;  $OT_{onset}$  - Temperatura de oxidação (propagação) -  $OIT_i$  – Tempo de indução oxidativa inicial;  $OIT_{onset}$  – Tempo de indução oxidativa (propagação).

$\Delta H_T$  – Energia total liberada durante todo o processo de decomposição.

Notou-se uma equivalência de estabilidade oxidativa entre os óleos das sementes cruas, considerando-se a proximidade entre os resultados de  $OT_i$  (~ 125

°C ) e OIT<sub>i</sub> (~ 20 minutos) para ambas as variedades. Os óleos das sementes torradas apresentaram maiores OT e OIT, sendo mais estáveis, porém, de valor nutricional inferior aos óleos das sementes cruas (Tabela 7 e Figura 22), devido à formação de compostos de maior estabilidade, decorrentes do processo oxidativo ocasionado pela torrefação. O ato de torrar as sementes favorece a ação de enzimas lipolíticas e o consumo de antioxidantes endógenos (tocoferóis), danificando a estrutura celular armazenadora dos lipídios e deixando-os mais expostos e sensíveis à ação do oxigênio (CÄMMERER; KROH, 2009). Este fato foi também observado em relação à estabilidade térmica das sementes de linhaça torrada, conforme descrito na **seção 5.1.2**. É notável também que, à temperatura de torrefação (160 °C), o processo oxidativo, iniciado por volta de 125 °C, para os óleos das sementes cruas, e de 135 °C, para os óleos das sementes torradas, já encontra-se no estágio de propagação (temperatura de torrefação equivalente às OT<sub>onset</sub>), confirmando o efeito prejudicial da torrefação à estabilidade oxidativa dos óleos de linhaça. As temperaturas de propagação da oxidação (OT<sub>onset</sub>) foram inferiores para os óleos de linhaça dourada, corroborando a maior fragilidade termo-oxidativa das sementes douradas e de seus óleos, em relação à variedade marrom (ver **seção 5.1.2**).

Rudnik et al. (2001) observaram uma OT<sub>onset</sub> de 186 °C e OIT<sub>onset</sub> de 23 minutos sob condições de atmosfera de oxigênio puro, 20 °C min<sup>-1</sup>, 60 mL min<sup>-1</sup>, para amostras de óleo de linhaça, sem adição de antioxidantes.

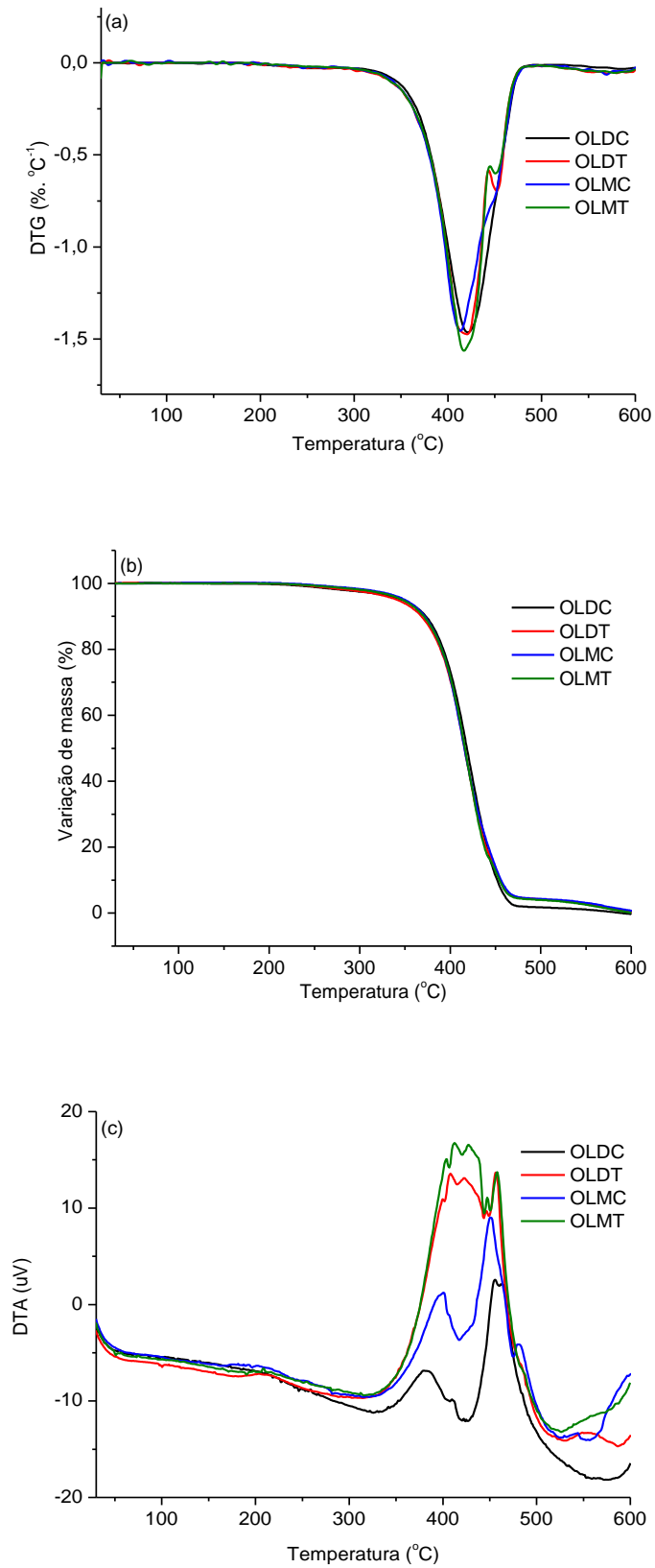
Tan et al. (2002) analisaram a estabilidade oxidativa de amostras de óleos com elevado teor de AG poliinsaturados, como os de oliva, milho, girassol, amendoim, soja, dentre outros, os quais apresentaram OIT<sub>onset</sub> de 169, 167, 132, 127 e 124 minutos, respectivamente, em atmosfera de oxigênio puro e demais condições de análise semelhantes às do presente estudo.

### 5.2.5.2 Estabilidade térmica dos óleos de linhaça

As curvas DTG, TG e DTA, os dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas e as curvas individualizadas encontram-se evidenciadas respectivamente na Figura 23, na Tabela 8 e em Apêndice F .

Verificou-se que as amostras de óleos de linhaça marrom e dourada apresentaram perfis termogravimétricos semelhantes, observando-se três etapas comuns de variação de massa para os óleos das sementes cruas e quatro etapas para os óleos das sementes torradas, o que demonstra que a torrefação está relacionada à sensibilização dos AG ao processo oxidativo (Figura 23b e Tabela 8). A semelhança entre os perfis se deve à similaridade entre a composição de ácidos graxos (Tabela 3). Garcia et al. (2004) constataram semelhanças entre os perfis termogravimétricos dos óleos de cinco espécies de peixes do Rio Araguaia (Goiás-GO), devido à semelhança entre o perfil lipídico dos peixes dessa região.

Observando-se as curvas TG (Figura 23b e Apêndice G), notou-se uma pequena variação inicial de massa, comum a todas as amostras, correspondente à primeira etapa de decomposição, de caráter endotérmico, como pode ser observado nas curvas DTA (Figura 23c e Apêndice G). Garcia et al. (2004) atribuíram a pequena variação de massa inicial, observada na curva termogravimétrica de óleos de peixe, à volatilização de ácidos graxos livres, como os ácidos esteárico, palmítico e palmitoleico, dentre outros voláteis, presentes em pequenas quantidades nos óleos. As temperaturas iniciais variaram de 200 a 209 °C, havendo, assim, uma proximidade de estabilidade térmica entre as amostras (Tabela 8).



**Figura 23** - Curvas DTG (a), TG (b) e DTA (c) dos óleos extraídos das sementes de linhaça, em atmosfera oxidante (ar sintético).

**Tabela 8** - Dados termogravimétricos das amostras de óleo de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético).

Tratamentos		Etapa	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>pico</sub> DTG (°C)	Δ massa (%)
<b>Óleos das sementes cruas</b>	<b>Dourada</b>	1	208	327	214	3,2
		2	327	479	422	94,5
		3	479	600	584	2,4
<b>Óleos das sementes torradas</b>	<b>Marrom</b>	1	209	312	275	2,2
		2	312	476	414	93,1
		3	476	601	569	3,5
<b>Óleos das sementes torradas</b>	<b>Dourada</b>	1	200	305	203	2,6
		2	305	442	420	79,1
		3	442	478	452	13,8
		4	478	601	576	4,4
<b>Óleos das sementes torradas</b>	<b>Marrom</b>	1	202	313	313	2,3
		2	313	442	416	80,6
		3	442	479	452	12,6
		4	479	600	578	4,3

Vasconcelos (2009), ao estudar o perfil termogravimétrico de óleos de soja, milho e algodão, submetidos a condições de análise semelhantes às do presente estudo, atribuiu a perda de massa ocorrida entre o intervalo médio de temperatura de 180 a 370 °C à degradação dos triacilglicerídeos com produção de acroleína (ponto de fumaça), à volatilização dos AG de menor massa molar, seguidos dos de maior massa, e à oxidação das cadeias poliinsaturadas, em temperaturas maiores. Para o mesmo autor, a variação de massa ocorrida entre 370 e 470 °C pode ser atribuída à combustão dos componentes remanescentes da primeira etapa, com massa molecular intermediária, enquanto que a variação de massa ocorrida no intervalo médio de 470 e 560 °C, pode referir-se à combustão de polímeros resultantes da termo-oxidação das cadeias dos AG.

## 6 CONCLUSÕES

A linhaça marrom apresenta valor nutricional semelhante ao da linhaça dourada, sendo ambas as variedades equivalentemente ricas quanto aos teores de proteínas, lipídios, fibras e quanto à composição de ácidos graxos, em especial para os da série n-3.

O processo usual de torrefação não provoca alterações na estabilidade térmica das sementes, entretanto, expõe seus ácidos graxos constituintes à oxidação, especialmente nas sementes douradas. A aplicação de novos processos térmicos às sementes previamente torradas implica na formação de produtos de degradação mais estáveis, porém, desprovidos de valor nutritivo.

Desta forma, recomenda-se também o incentivo ao consumo da linhaça marrom, como uma fonte alternativa e economicamente viável de nutrientes e substâncias bioativas, especialmente para a população de menor poder aquisitivo, dando preferência ao consumo das sementes cruas, nas quantidades recomendadas, para uma maior conservação dos princípios nutritivos da linhaça.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*brassica napus*)**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY - AOCS. **Official and Tentative Methods**. 3. ed. Chicago, v. 1, 1985.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)**, Curitiba, v.19, n. 2, p. 353-380, jul./dez. 2001.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 2. ed. Viçosa: UFV, 1999. cap. 1, p. 1-65.
- ARAÚJO, K. L. G. V. **Avaliação Físico-química de Óleo de Peixe**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007. 85p.
- BARTHET, V. J.; DAUM, J. K. Oil Content Analysis: Myths and Reality. In: LUTHRIA, D. L. **Oil Extraction and Analysis: Critical Issues and Comparative Studies**. Beltsville: AOAC Press, 2004. cap. 6, p. 100-117.
- BENEDIKT, R. **Chemical Analysis of Oils, Fats, Waxes, and of the Commercial Products Derived Therefrom**. Alcester, England: Read Books, 2007. 708 p.
- BERGLUND, D. R.; ZOLLINGER, R. K. Flax production in North Dakota. **North Dakota State University: Extension Service** . Fargo: NDSU, 2007. 7p.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução a química de alimentos**. 2. ed. São Paulo, Varela, 1992.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 398, de 30 de abril de 1999. Aprova o regulamento técnico que estabelece as diretrizes básicas para análise e comprovação de propriedades funcionais e ou de saúde alegadas em rotulagem de alimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, [Brasília], 03 mai. 1999.
- CÄMMERER, B.; KROH, L. W. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 545–549, 2009.
- CAMPOS, F. G.; WAITZBERG, D. L.; LOGULO, A. F.; TORRINHAS, F. S.; TEIXEIRA, W. G. J.; HABR-GAMA, A. Imunonutrição em colite experimental: efeitos benéficos dos ácidos graxos ômega-3. **Arquivos de Gastroenterologia**, v. 39, n. 1, p. 48-54. 2002.

CAMPOS, V. M. C. Produção e beneficiamento das sementes de linhaça. **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas**/ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, mar. 2007. 5 p.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2. ed. rev. Campinas: Editora UNICAMP, 2003. 207p.

CHEN, Z. Y.; RATNAYAKE, W. M. N.; CUNNANE, S. C. Oxidative stability of flaxseed lipids during baking. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.71, p. 629-632. 1994.

CHOO, W. S.; BIRCH, J.; DUFOUR, J. P. Physicochemical and quality characteristics of cold-press flaxseed oils. **Journal of Food composition and Analysis**. v. 20, p. 202-211. 2007.

CODEX ALIMENTARIUS. Norma del codex para aceites vegetales especificados. Codex stan 210, 2005. In: **FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <[http://www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS\\_210s.pdf](http://www.codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS_210s.pdf)>. Acesso em: 17 jun 2009.

COSKUNER, Y.; KARABABA, E. Some physical properties of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.). **Journal of Food Engineering**, Turkey, v. 78, n. 3, p. 1067-1073, 2007.

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. cap. 4, p. 63-100.

CUPPARI, L. **Nutrição**. 2. ed. São Paulo: Manole, 2005.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico, cinético e ecológico de biodiesel derivado do óleo de algodão**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006a.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (*Zea mays* L.)**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006b.

DEFILIPPIS, A. P.; SPERLING, L. S. Understanding omega-3's. **American Heart Journal**, Atlanta, v. 151, n. 3, p. 564-570, 2006.

DUNN, R. O. Analysis of oxidative stability of methyl soyate by Pressurized-Differential Scanning Calorimetry. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 43, n. 5, p. 1203-1208. 2000.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/ DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, p. 111-119, 2002.



FLAX COUNCIL OF CANADA. **Linaza canadense: un alimento saludable.**

Winnipeg, p.1-4, mar. 2005. Disponível em:

<[http://www.flaxcouncil.ca/spanish/TastyFlax\\_SpR2.pdf](http://www.flaxcouncil.ca/spanish/TastyFlax_SpR2.pdf)>. Acesso em: 05 jun. 2007.

FIRESTONE, D. **Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes.**

2. ed. Champaign: AOCS Press, 2006. 237 p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO.

**Fats oils in human nutrition.** 1995. Disponível em:

<<http://www.fao.org/docrep/V4700E/V4700E06.htm#Essential%20fatty%20acids>>.

Acesso em: 04 fev. 2009.

GARCIA, J. U.; SANTOS, H. I.; FIALHO, A. P.; GARRO, F. L. T.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; LELES, M. I. G. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixe em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 41-46. 2004.

GENEAU-SBARTAÏ, C.; LEYRIS, J.; SILVESTRE, F.; RIGAL, L. Sunflower cake as a natural composite: composition and plastic properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 11198-11208. 2008.

GÓMEZ, M. E. D. B. **Modulação da composição de ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 de ovos e tecidos de galinhas poedeiras, através da dieta.** Tese (Doutorado em Bromatologia). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. 149p.

GREINER, S. S.; HERMES, N.; SCHNEIDER, R. C. S. Estudo do efeito das condições de prensagem a frio no teor de ácido  $\alpha$ -linolênico em óleo de linhaça. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v.7, n.1, p. 43-51, jan.- jun. 2003.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook.** 3. ed. London: CRC Press, 2007. 1472 p.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-477, 1973.

HERRMANN, S. M. Aspectos nutricionais dos flavonóides. In: MARRONI, N. A. P. (Org.). **Estresse Oxidativo e Antioxidantes.** 1. ed. Canoas: Editora da ULBRA, 2002. cap 8, p.105-118.

HUI, Y. H. **Handbook of food science, technology, and engineering.** v. 1. CRC Press, 2006. 1000 p.

HWANG, H. S.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**, v.80, n.8, p. 811-815. 2003.

INSTITUTE OF MEDICINA. **Dietary Reference Intakes (DRIs) for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and mono acids.** Part. 1. Washington (DC): National Academy Press, 2002.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Versão eletrônica. São Paulo: IAL, v.1, 2008. 1020 p.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005. 80 p.

JACINTO, K. A. **Efeito do consumo de farinha de linhaça (*Linum usitatissimum*) no crescimento de ratos wistar e sua relação com a digestibilidade de globulinas e fatores antinutricionais protéicos nas albuminas**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. 82p.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951. 2005.

JUNG, M. Y.; BOCK, J. Y.; BACK, S. O.; LEE, B. T. K.; KIM, J. H. Pyrazine contents and oxidative stabilities of roasted soybean oils. **Food Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 95-102, 1997.

KODALI, D. R. Oxidative stability measurement of high-stability oils by pressure differential scanning calorimeter (PDSC). **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 20, p. 7649- 7653. 2005.

LAZZARI, M.; CHIANTORE, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p. 303-313. 1999.

LI-CHAN, E. C. Y.; MA, C. Y. Thermal analysis of flaxseed (*Linum usitatissimum*) proteins by differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 77, p. 495-502. 2002.

LINAZA - Un Ingrediente Alimenticio Estable. Linaza – Estabilidad durante el Almacenamiento y el Horneado. **Consejo Canadiense de Linaza**, 1999. Disponível em: <[http://www.flaxcouncil.ca/spanish/index.php?p=storage\\_sp](http://www.flaxcouncil.ca/spanish/index.php?p=storage_sp)>. Acesso em: 03 fev. 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673. 2004.

MACIEL, L. M. B. **Utilização da farinha de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) no processamento de biscoito tipo “cracker”: características físico-químicas, nutricionais e sensoriais**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. 114p.

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 53, n. 1/2, p. 27-35, 1993.

MAHAN, L. K.; SCOTT- STUMP, S. **Krause: Alimentos, Nutrição e Dietoterapia**. 10. ed. Tradução Andréa Faviano. São Paulo: Roca, 2003. cap 3, p.30-64.

MARTIN, C. A; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19, n. 6, p. 761-770, nov./dez., 2006.

MARZA, E; LESA, G. M. Polyunsaturated fatty acids and neurotransmission in *Caenorhabditis elegans*. **Biochemical Society Transactions**, v. 34, p. 77-80, 2006.

MATHERN, JOCELYN. Flax lignans: What you need to know about this emerging ingredient. **Flax Lignan Information Bureau**. Canada, 2005. Disponível em: <<http://www.flaxlignaninfo.com> >. Acesso em: 09 jan. 2009.

MAZZA, G; GIRARD, B. Functional grape and citrus products. In: **Functional Foods Biochemical and Processing Aspects**. Lancaster: Technomic Publishing Co., 1998. cap. 5, 139-159.

METCALFE, L.D.; SCHMITZ, A.A.; PELCA, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Analytical Chemistry**, v.38, n. 3, p. 514-515, 1966.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.150p.

MORRIS, D. H. Linaza: una recopilación sobre sus efectos en la salud y nutrición. **Consejo Canadiense de la Linaza**, Winnipeg, 2003. 117 p. Disponível em: <[http://www.flaxcouncil.ca/spanish/index.php?p=primer\\_spanish](http://www.flaxcouncil.ca/spanish/index.php?p=primer_spanish)>. Acesso em: 05 jun. 2007.

MORRIS, D. H. Linaza: una elección inteligente. Novos datos de la linaza - **Consejo Canadiense de la Linaza**, Winnipeg, p. 1-2, 2006. Disponível em: <[http://www.flaxcouncil.ca/spanish/pdf/FFt\\_Sp\\_SmrtCh\\_R.pdf](http://www.flaxcouncil.ca/spanish/pdf/FFt_Sp_SmrtCh_R.pdf)>. Acesso em: 05 jun. 2007.

MORRIS, D. H. **Flax: a health and nutrition primer**. 4. ed. Flax Council of Canada, 2007. 140 p. Disponível em: <<http://www.flaxcouncil.ca/english/index.jsp?p=primer&mp=nutrition> > . Acesso em: 22 mai 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MOTHÉ, C. G.; DAMICO, A.; MACHADO, M. G. S. Estudo termoanalítico, CLAE e fracionamento físico e químico do subproduto industrial do milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 25, p. 1-7. 2005.

MOURA, K. R. M.; SILVA, F. C.; BRANDÃO, K. S. R.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. Estabilidade térmica do sebo bovino e do biodiesel metílico e caracterização

físico-química. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**. Brasília, v. 1, p. 207-212. 2006.

MUIR, A. D.; WESTCOTT, N. D. **Flax: the genus *Linum***. Boca Raton: CRC Press, 2003. 307 p.

NOVAZZI, J. P.; MARANHÃO, R. Ácidos Graxos n-3, n-6 e Coagulação. In: DIAMENT, J.; BERTOLAMI, M.; GRINBERG, M.; TIMERMAN, A. Ácidos Graxos n-3, n-6 e prevenção de doenças cardiovasculares. **Arquivo Brasileiros de Cardiologia**, São Paulo, v. 77, p. 287-310, 2001.

OOMAH, B. D.; DER, T. J.; GODFREY, D. V. Thermal characteristics of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) proteins. **Food Chemistry**, v. 98, p.733–741. 2006.

OOMAH, B. D.; MAZZA, G. Flaxseed proteins: a review. **Food Chemistry**, v. 48, p. 109-114, 1993.

OOMAH, B. D.; MAZZA, G. Effect of dehulling on chemical composition and physical properties of flaxseed. **Food Science and Technology**, v. 30, p. 135-140, 1997.

OOMAH, B. D.; MAZZA, G. Compositional changes during commercial processing of flaxseed. **Industrial Crops and Products**, v. 9, p. 29-37, 1998.

OOMAH, B. D.; MAZZA, G. Health benefits of phytochemicals from selected Canadian crops. **Food Science and Technology**, v. 10, p. 193-198, 1999.

PASSOS, L. P. **Métodos Analíticos e Laboratoriais em Fisiologia Vegetal**. EMBRAPA. 1996. 223 p.

PEREIRA, R. Linhaça é super. **Saúde é vital**, São Paulo: ed. Abril, n. 268, p. 16-18, dez. 2005.

PIMENTEL, C. V. M. B.; FRANCKI, V. M.; GOLLÜCKE, A. P. B. **Alimentos funcionais**: introdução às principais substâncias bioativas em alimentos. São Paulo: Varela, 2005. 95p.

PRATES, J. A. M.; MATEUS, C. M. R. P. Componentes com actividade fisiológica dos alimentos de origem animal. **Revista Portuguesa de Ciências Veterinárias**, v. 97, n. 541, p. 3-12, 2002.

PRZYBYLSKI, R. Flax oil and high linolenic oils. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. 6. ed, v. 2. New York: Wiley Interscience, 2005. cap. 6, p. 281-301.

QIU, C.; HAN, S.; CHENG, X.; REN, T. Determining the antioxidant activities of organic sulfides by rotary bomb oxidation test and pressurized differential scanning calorimetry. **Thermochemica Acta**, v. 447, p. 36- 40. 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RATNAYAKE, W. M. N.; BEHRENS, W. A.; FISCHER, P. W. F. Chemical and nutritional studies of flaxseed (variety Linott) in rats. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 3, p. 232-240. 1992.

REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. Dissertação (Mestrado em Avaliação Tecnológica de Matérias-primas). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004. 153p.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. Instituto Mauá de Tecnologia. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. cap. 4, p. 111-142.

RIBEIRO, C. M. R.; SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 1026-1031. 2007.

RIZZI, G. P. Free radicals in the Maillard reaction. **Food Review International**, v. 19, p. 375–395, 2003.

RODRIGUES, P. B.; ROSTAGNO, H. S.; ALBINO, L. F. T.; GOMES, P. C.; SANTANA, R. T.; NUNES, R. V. Aminoácidos digestíveis verdadeiros da soja e subprodutos, determinados com galos cecectomizados. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, n. 2, p. 970-981, 2002.

RUDNIK, E.; SZCZUCINSKA, A.; GWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA, A. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. **Thermochimica Acta**, v. 370, p. 135-140, 2001.

SCALARONE, D.; LAZZARI, M.; CHIANTORE, O. Thermally assisted hydrolysis and methylation-pyrolysis-gas chromatography: mass spectrometry of light-aged linseed oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 58–59, p. 503–512, 2001.

SELVI, K. Ç.; PINAR, Y.; YESILOGLU, E. Some physical properties of linseed. **Biosystems Engineering**, v. 95, n. 4, p. 607-612, 2006.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubrication oils using high-pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 402, p.1-18, 2003.

SIKORSKI, Z. Z. E.; KOLAKOWSKA, A. **Chemical and functional properties of food lipids**. CRC Press, 2002. 400 p.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, S. A.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; ALENCAR, A. L. S.; PRASAD, S.; CAVALHEIRO, J. M. O. Estudo termogravimétrico e calorimétrico da algaroba. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 460-464. 2001.

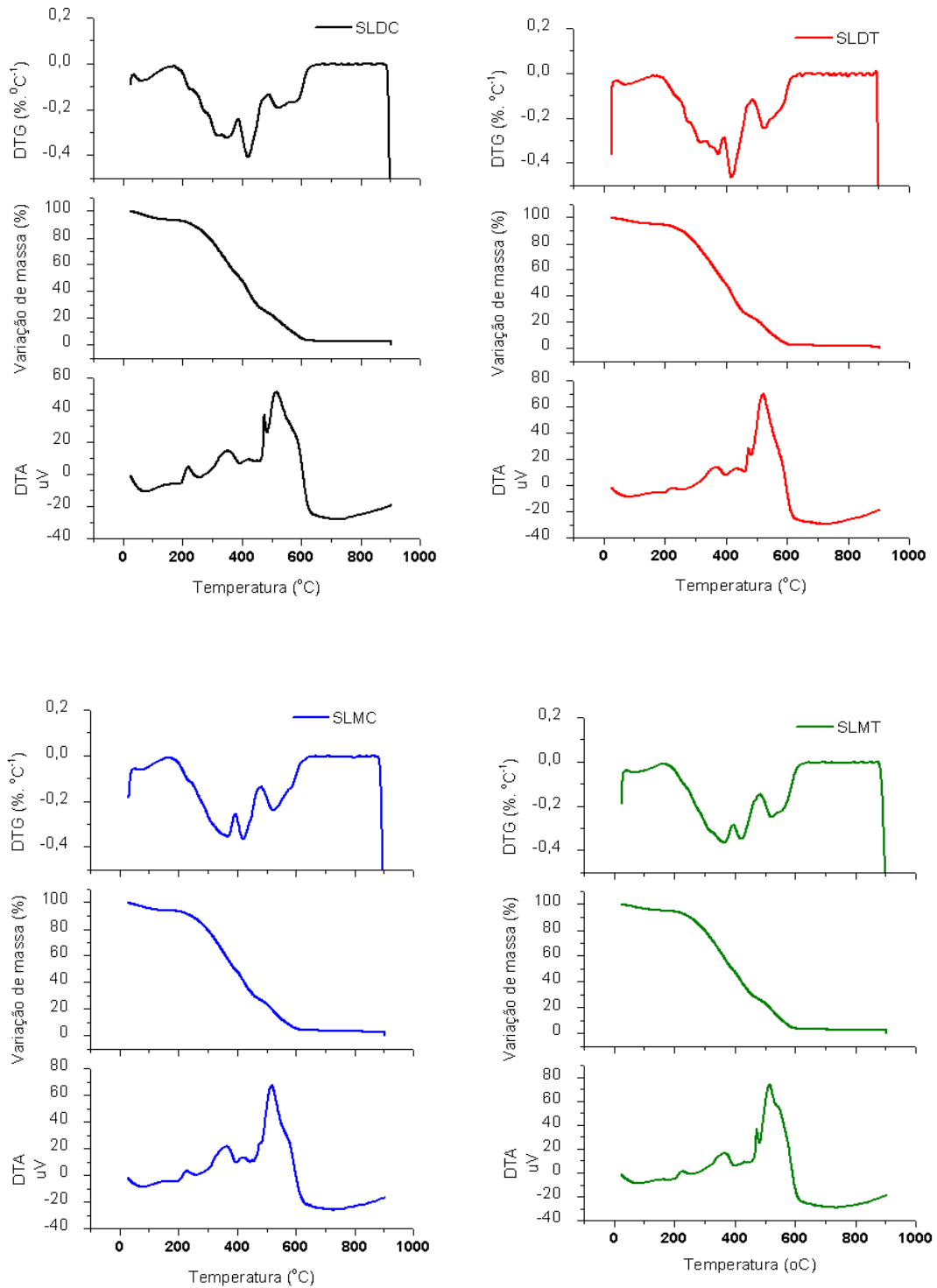
- SILVA, S. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; SILVA, M. C. D.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; ARAÚJO, A. S.; SINFRÔNIO, F. S. M. Thermal analysis of the powder and the bran of algaroba. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 411–417. 2004.
- SILVA, M. C. D. **Obtenção e avaliação térmica do corante natural bixina a partir das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.)**. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2005.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Madrid: MacGraw-Hill, 2001. 1028 p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. L. **Fundamentos de química analítica**. Tradução de Marco Tadeu Grassi. Revisão técnica Celio Pasquini. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 999 p.
- SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265-273, 2004.
- TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry**, v. 76, p. 385-389, 2002.
- TRUCOM, C. **A importância da linhaça na saúde**. São Paulo: Alaúde Editorial, 2006. 151p.
- VAISEY-GENSER, M.; MORRIS, D. H. Introduction: History of the cultivation and uses of flaxseed. In: MUIR, A. D.; WESTCOTT, N. D. **Flax: The Genus *Linum***. New York: Routledge, 2003. p.1-21.
- VALENZUELA, B. A.; SANHUEZA, C. J.; NIETO, K. S. Es posible mejorar la calidad nutricional de los aceites comestibles?. **Revista Chilena de Nutrición**, v. 29, supl. 1, p. 174-180, 2002 .
- VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes**. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- VELASCO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTED, L. H. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation: a comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. **Food Chemistry**, v. 85, p. 623-632, 2004.
- WAITZBERG, D. L., BORGES, V. C. **Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica**. 3. ed. São Paulo: Atheneu, 2002.

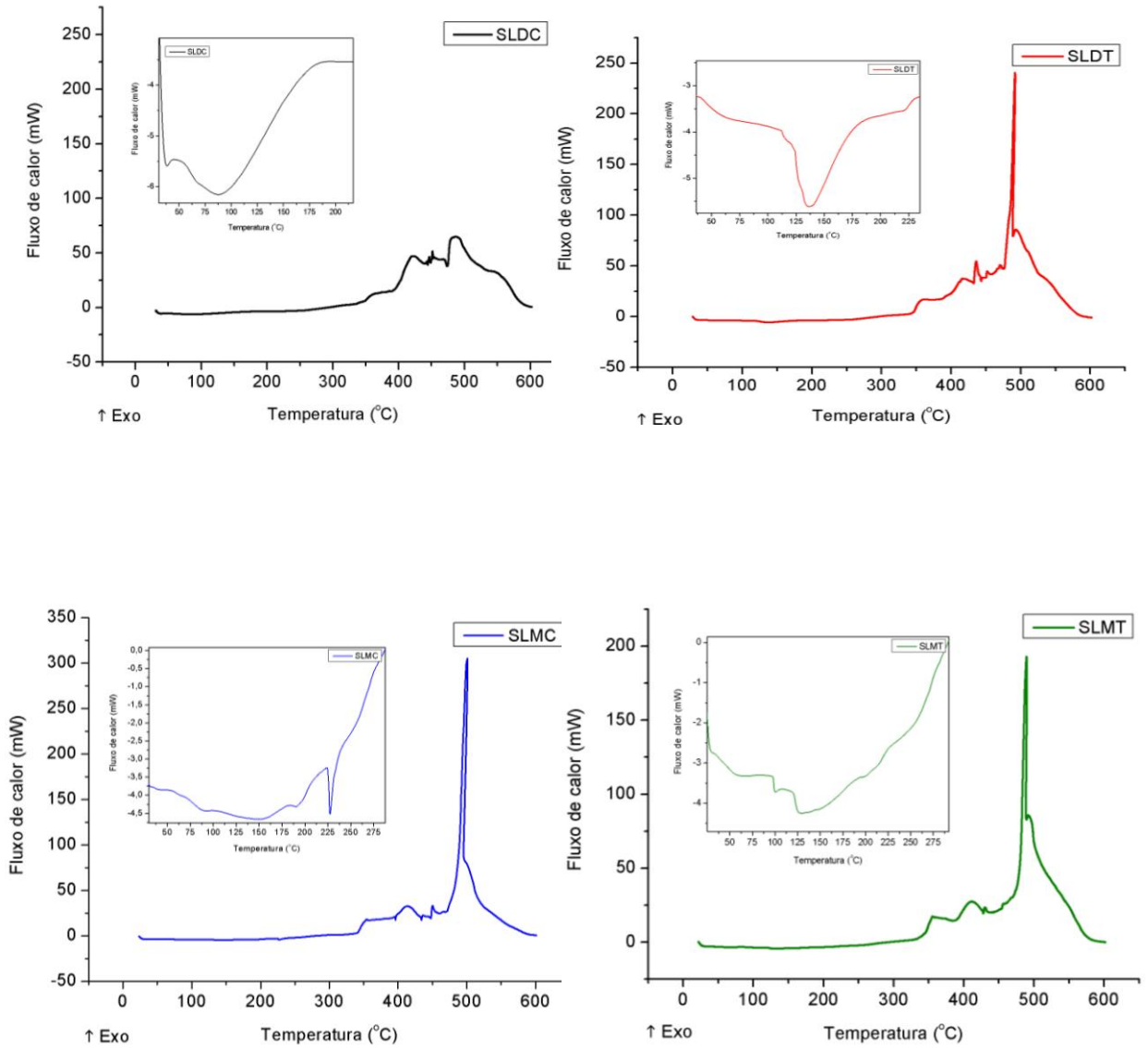
WU, M., LI, D., WANG, L., ZHOU, Y., BROOKS, M.S., CHEN, X.D., MAO, Z. Extrusion detoxification technique on flaxseed by uniform design optimization. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 51–59, 2008.

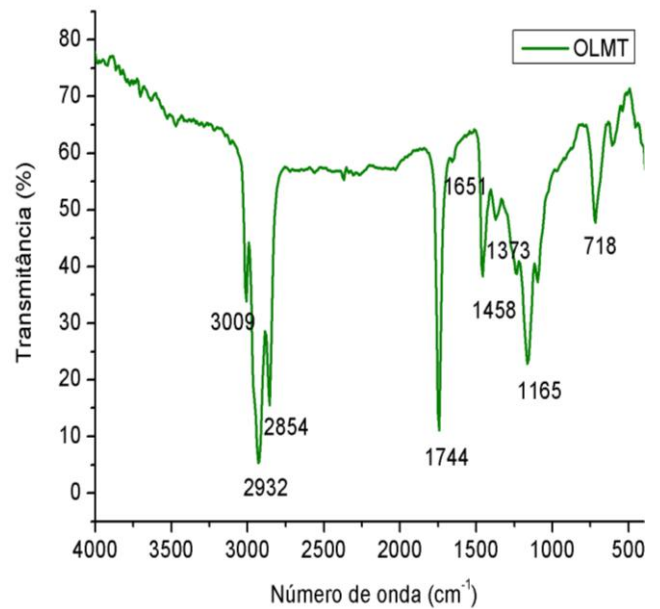
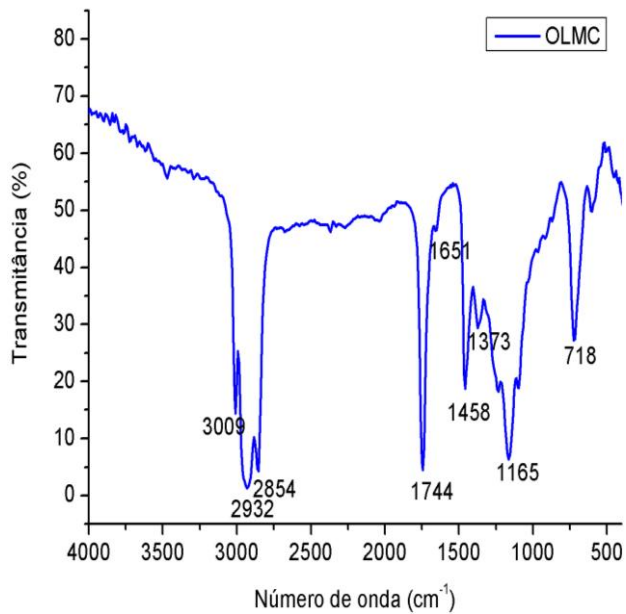
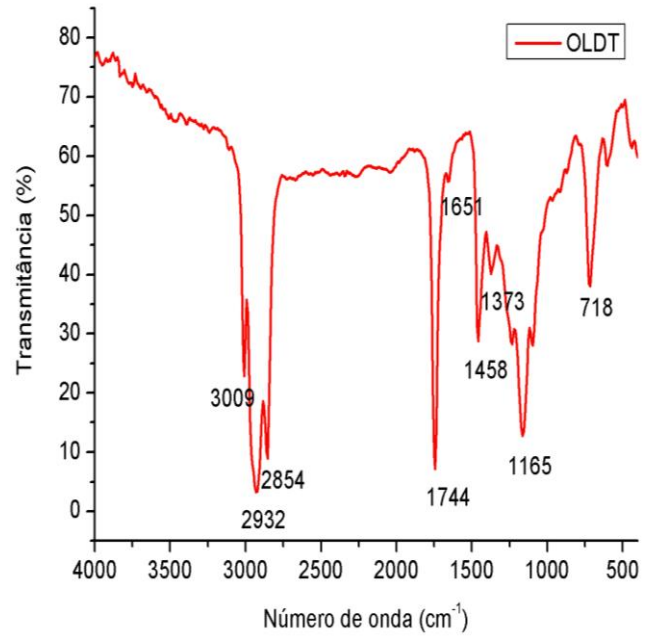
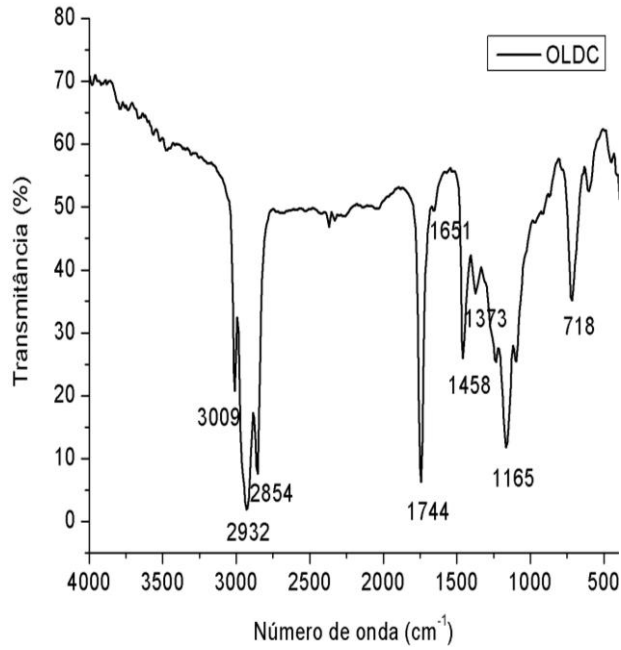
YEMN, E. W.; WILLIS, A. J. The estimation of carbohydrate in plant extracts by anthrone. **The Biochemical Journal**, London, v. 57, p. 508-514, 1954.

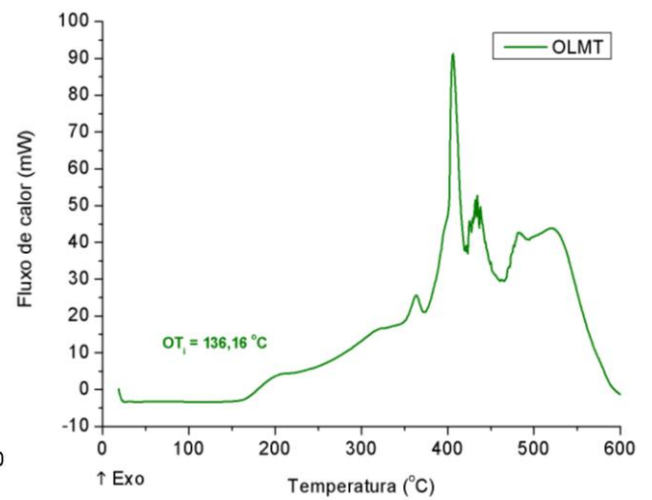
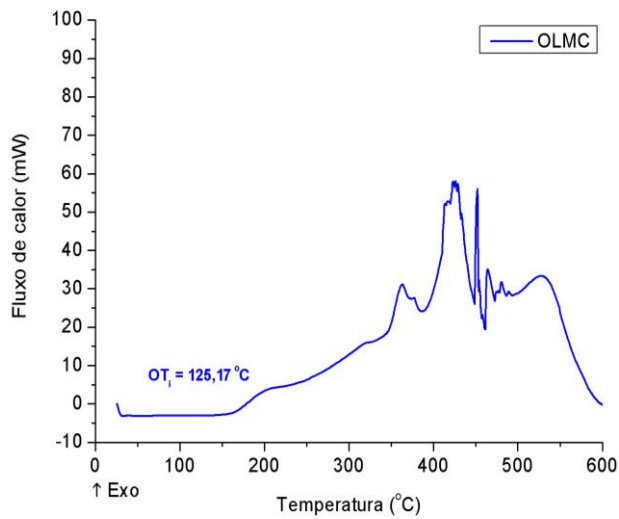
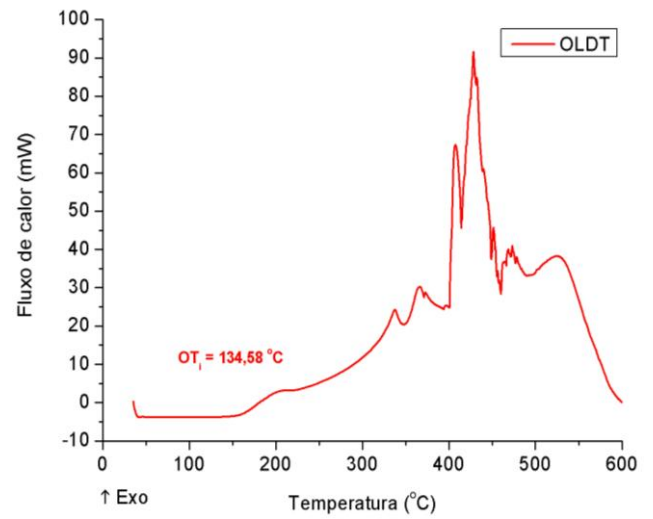
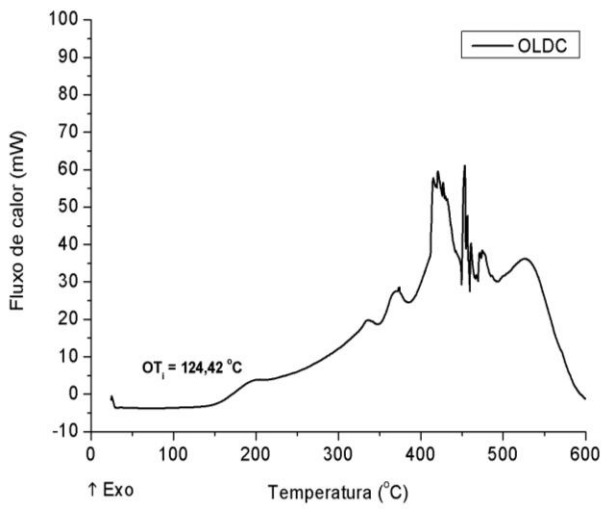
## APÊNDICES

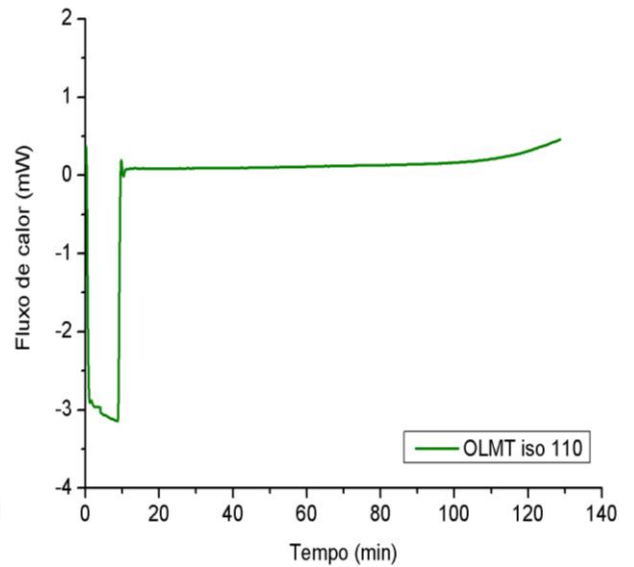
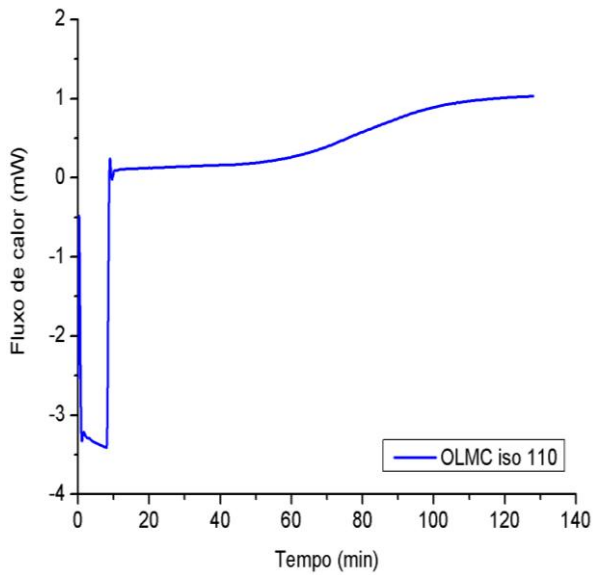
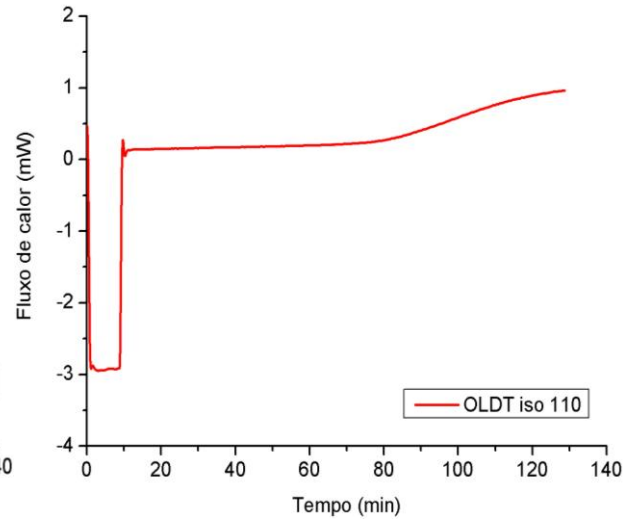
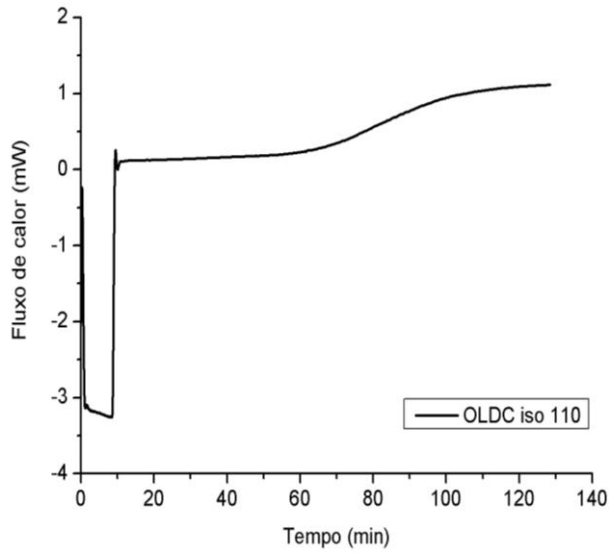


**APÊNDICE A - Curvas DTG, TG e DTA das sementes de linhaça.**

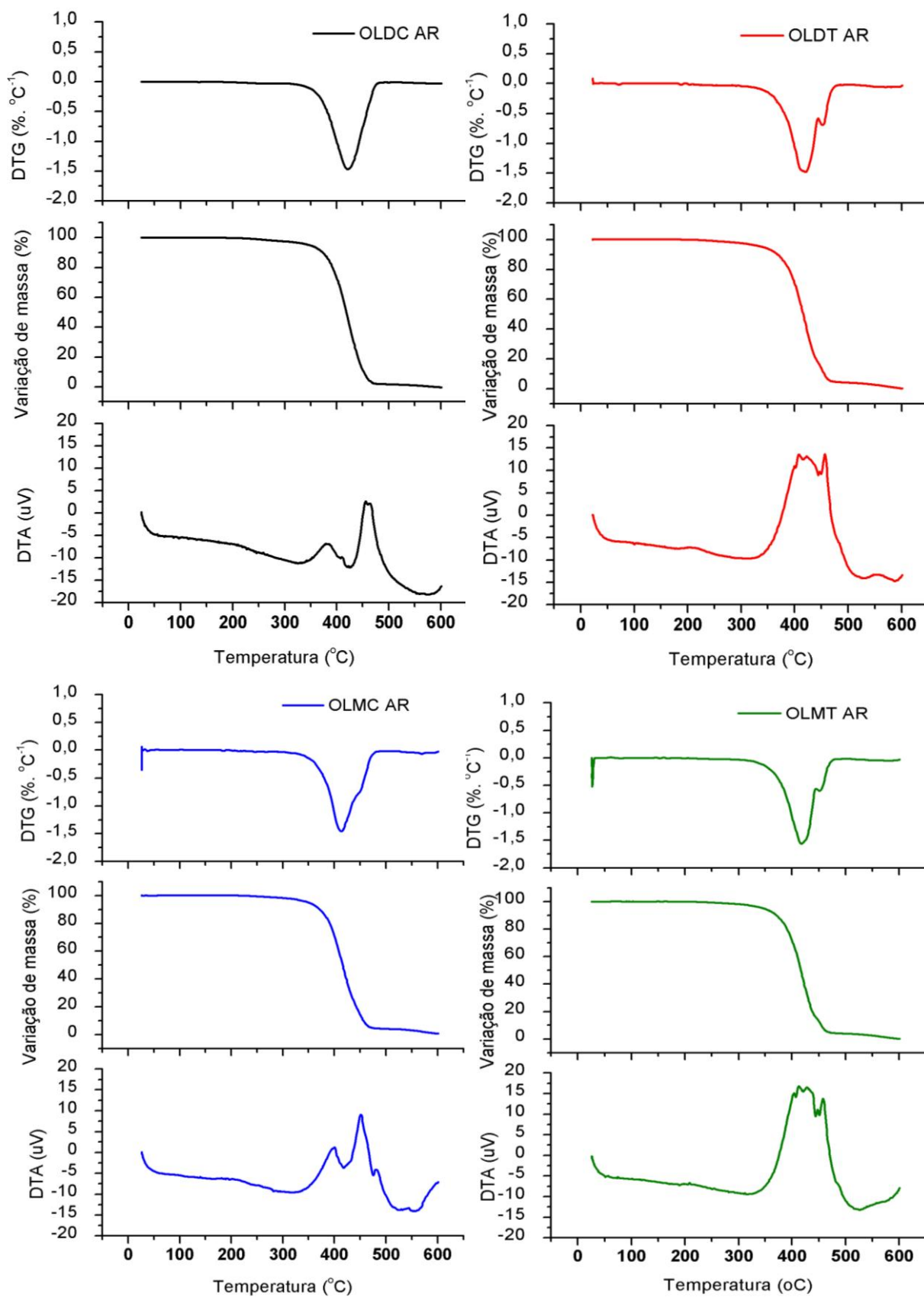
**APÊNDICE B - Curvas DSC das sementes de linhaça, pelo método não-isotérmico.**

**APÊNDICE C** – Espectros de absorção dos óleos de linhaça na região do infravermelho.

**APÊNDICE D - Curvas DSC dos óleos de linhaça pelo modo não-isotérmico.**

**APÊNDICE E - Curvas DSC dos óleos de linhaça, em isoterma de 110 °C.**

## APÊNDICE F – Curvas DTG, TG e DTA dos óleos de linhaça.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)