

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
Agroindustrial



TESE

**EFEITOS DO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO EM
ESCALA INDUSTRIAL SOBRE PARÂMETROS DE
COMPOSIÇÃO QUÍMICA, ESTABILIDADE CONSERVATIVA E
ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM AVEIA**

**Vera Maria Klajn
Química, M.Sc.**

Pelotas, 2011

VERA MARIA KLAJN
Química, M.Sc.

Efeitos do processamento hidrotérmico em escala industrial
sobre parâmetros de composição química, estabilidade
conservativa e atividade antioxidante em aveia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências (área do conhecimento: Ciência e Tecnologia Agroindustrial).

Orientador: Prof. Dr Moacir Cardoso Elias
Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Gutkoski

Pelotas, 2011

Dados de catalogação na fonte:
Ubirajara Buddin Cruz – CRB-10/901
Biblioteca de Ciência & Tecnologia – UFPel

M63e Klajn, Vera Maria
Efeitos do processamento hidrotérmico em escala industrial sobre parâmetros de composição química, estabilidade conservativa e atividade antioxidante em aveia / Vera Maria Klajn. – 98f. : il. – Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Pelotas, 2011. – Orientador Moacir Cardoso Elias ; co-orientador Luiz Carlos Gutkoski.

1.*Avena sativa*. 2.Aveia. 3.Tratamento térmico. 4.Compostos fenólicos. 5.Oxidação. I.Elias, Moacir Cardoso. II.Gutkoski, Luiz Carlos. III.Título.

CDD: 664.725

Banca Examinadora

Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias (Orientador)	DCTA/UFPEL
Prof. Dr. Manoel Artigas Schirmer	DCTA/UFPEL
Prof. Dr. Fabrízio da Fonseca Barbosa	DCA/UFPEL
Prof. Dra. Rosane da Silva Rodrigues	DCA/UFPEL
Prof. Dra. Myriam de Las Mercedes Salas Mellado	EQA/FURG

Dedico...

Aos meus pais Petar Klajn (*in memorian*) e Maria Loiva Klajn, pelos sábios ensinamentos.

Ao meu marido Antonio Carlos Simões Baltar e às nossas filhas Laura e Camila Klajn Baltar, por todo amor, apoio, força, compreensão e confiança.

Agradecimentos

Ao DCTA-FAEM-UFPEL, pela oportunidade em realizar o curso de doutorado, em especial ao Professor Moacir Cardoso Elias da UFPEL, pela orientação ensinamentos, incentivo, compreensão, amizade e por acreditar na qualificação de professores.

Ao Centro de Pesquisa em Alimentação – CEPA da Universidade de Passo Fundo – UPF, pela oportunidade de realização da parte experimental deste trabalho, em especial ao Professor Luiz Carlos Gutkoski, da UPF, pela orientação, dedicação, estímulo, confiança e principalmente pela sincera e sólida amizade construída.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao Professor Elmar Luiz Floss, por despertar o interesse no estudo sobre antioxidantes em aveia.

Às indústrias “*Saboreal Cereais e Alimentos Ltda.*”, Ajuricaba-RS, pela cedência de sua infra estrutura e colaboradores para a preparação e produção do material experimental e à Olivebra S/A, Eldorado do Sul, pelo fornecimento do óleo de soja.

Às professoras e queridas amigas Ângela Maria Fiorentini da UFPEL e Liziane Schittler da UDESC pela força, estímulo e presença, mesmo que distantes. Durante estes anos, passamos por muitas mudanças, choramos, rimos, mas, sobretudo tivemos união, força, garra e coragem para seguirmos um novo caminho.

À professora Elita Duarte Costa da UFV, pelo incentivo e amizade de tantos anos.

Às acadêmicas de iniciação científica do curso de Engenharia de Alimentos da UPF, em especial à Rosana Colussi pelo auxílio na realização dos testes e principalmente pelo carinho, alegria e amizade.

A todos os colegas de trabalho do laboratório de cereais e laboratório de físico química do CEPA - UPF, pela confiança e amizade, meus sinceros agradecimentos.

Às minhas queridas colegas Janete Deliberali Freo pela amizade e ajuda na realização das análises estatísticas e Lidiane Borges Dias de Moraes, pela amizade e apoio.

Aos meus queridos ex-alunos Bacharéis em Química Industrial de Alimentos e colegas de curso, em especial a Gilberto Arcanjo Fagundes pelo carinho e amizade sinceros.

A todos os professores, funcionários e colegas do DCTA pelos ensinamentos e experiências vividas.

Ao meu marido e às nossas filhas que compreenderam tantos momentos de ausência e que estiveram comigo na superação das adversidades vividas.

A DEUS, pela fé, pela vida, por ser minha luz e meu guia nestes anos de estrada.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para a realização desta pesquisa, meus sinceros agradecimentos.

“Bom mesmo é ir a luta com determinação,
abraçar a vida com paixão, perder com classe
e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence
a quem se atreve...”

(Charles Chaplin)

Resumo

KLAJN, Vera Maria. Efeitos do processamento hidrotérmico em escala industrial sobre parâmetros de composição química, estabilidade conservativa e atividade antioxidante em aveia. **2011. 98f. – Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.**

A aveia (*Avena sativa* L.) destaca-se dentre os cereais por seu teor e qualidade protéica, maior porcentagem de lipídios distribuídos por todo o grão, predominância de ácidos graxos insaturados, alto conteúdo de fibras alimentares (β -glicanas) e minerais, além de ser fonte de antioxidantes, especialmente compostos fenólicos. A concentração de polifenóis em aveia pode ser afetada por vários fatores como genótipo, tratamento térmico e tipo de produto elaborado. Objetivou-se com este trabalho, 1. Estudar a composição química, estabilidade enzimática e propriedades antioxidantes de aveia processada em escala industrial; 2. Estudar o efeito do processamento em escala industrial no conteúdo de compostos fenólicos totais e avaliar a atividade antioxidante por diferentes métodos nas frações obtidas e 3. Avaliar o efeito da ação antioxidante de extratos de aveia na estabilidade de óleo de soja em teste de estocagem acelerada. O processamento da aveia, genótipo URS 21, foi realizado em escala industrial com dois tempos de retenção na coluna de tratamento hidrotérmico (convencional e drástico) e os flocos obtidos fracionados em farinha, farelo e integral. As análises laboratoriais foram realizadas nos laboratórios do Centro de Pesquisa em Alimentação (CEPA) da Universidade de Passo Fundo (UPF). O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, os resultados submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância. As características químicas e de estabilidade enzimática das frações de aveia analisadas não foram afetadas pelo processamento hidrotérmico. Por outro lado, o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico provocou redução na concentração de compostos fenólicos solúveis totais e na atividade antioxidante das frações de aveia. Das frações de aveia analisadas, o extrato obtido do farelo do tratamento convencional apresentou maior ação antioxidante, quando adicionado ao óleo de soja. É recomendável monitorar a intensidade do tratamento hidrotérmico industrial aplicado na aveia para que as perdas de antioxidantes sejam mínimas.

Palavras chave: Avena sativa, tratamento térmico, compostos fenólicos, oxidação.

Abstract

KLAJN, Vera Maria. Effects of hydrothermal processing on an industrial scale on parameters of chemical composition, conservative stability and antioxidant activity in oats. 2011. 98f. – Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS.

Oat (*Avena Sativa* L.) is detached for its content and protein quality, high percentage of fat distributed throughout the grain, predominantly of unsaturated fatty acids, high contents of dietary fibers (β - glucans) and minerals, beside being a source of antioxidants, specially phenolic compounds. The concentration of polyphenols in oat may be affected by many factors including genotype, heat treatment and the type of elaborated product. This work had as an aim, 1. To study the chemical composition, enzymatic stability and antioxidants properties of oat processed on industrial scale; 2. To study the effect of processing on industrial scale in the content of phenolic compounds and evaluate the antioxidant activity by different methods in the obtained fractions and 3. To evaluate the effect of antioxidant action in of oat extracts in the stability of soy oil in accelerated storage test. The processing of oat, URS 21 genotype, was performed on industrial scale with two retentions time in column hydrothermal treatment (conventional and drastic) and the flakes obtained fractionated in flour, bran and whole. The laboratory tests were performed in laboratories of Centro de Pesquisa em Alimentação (CEPA) at the University of Passo Fundo (UPF). The experiment was conducted in a randomized design, the result submitted to analysis of variance and the average compared by the Tukey test at 5% significance. The chemical characteristics and the enzymatic stability of the oat fractions analyzed were not affected by the hydrothermal processing. On the other hand, the increasing time in the hydrothermal treatment caused a reduction in the concentration of total soluble phenolic compounds and antioxidants activity of oat fractions. From the oat fractions analyzed, bran conventional treatment had a higher antioxidant activity, when added to the soy oil. It is recommended to monitor the intensity of heat hydrothermal treatment applied in oat for the antioxidants loss to be minimal.

Keywords: *Avena sativa*, thermal treatment, phenolic compounds, oxidation

Lista de Figuras

Figura 1	Fluxograma das principais etapas de moagem do grão de aveia para a produção de flocos, farelo e farinha	25
Figura 2	Estrutura de avenantramidas em aveia	33
Figura 3	Estabilização do radical ABTS ^{•+} por um antioxidante e sua formação pelo persulfato de potássio	38
Figura 4	Estabilização do radical livre DPPH [•]	39
Figura 5	Redução do complexo Fe ³⁺ /tripiridiltriazina - TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) a Fe ²⁺	40
Figura 6	Amostras de óleos vegetais durante o <i>Schaal Oven Test</i>	48
Figura 7	Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais (CFST) em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	60
Figura 8	Correlação entre a atividade antioxidante pelo método DPPH e a concentração de compostos fenólicos solúveis totais em frações de aveia nos processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, com tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	62
Figura 9	Correlação entre a atividade antioxidante pelo método ABTS ^{•+} e a concentração de compostos fenólicos solúveis totais em frações de aveia nos processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, com tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	64

Figura 10	Correlação entre a atividade antioxidante pelo método FRAP e a concentração de compostos fenólicos solúveis totais em frações de aveia nos processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, com tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	66
Figura 11	Progressão do índice de peróxidos (meq.kg ⁻¹) em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C± 2	74
Figura 12	Progressão do valor de TBA em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2	76
Figura 13	Progressão da absortividade em 232nm (dieno conjugados) em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2	79
Figura 14	Progressão da absortividade em 270nm (trieno conjugados) em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2	80

Lista de Tabelas

Tabela 1	Teor de proteínas (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	52
Tabela 2	Teor de lipídios (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	52
Tabela 3	Teor de cinzas (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	53
Tabela 4	Teor de água (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05 kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	53
Tabela 5	Teor de fibra alimentar total (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	53
Tabela 6	Teor de carboidratos (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	54
Tabela 7	Atividade residual da lipase (% hidrólise) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	55
Tabela 8	Atividade residual da peroxidase (Abs _{420nm} /min/g) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	55

Tabela 9	Teor de β -glicanas (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	57
Tabela 10	Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais – CFST (mg EAG.100g ⁻¹ amostra) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).	58
Tabela 11	Atividade antioxidante pelo método DPPH (μ Mol TEAC.100g ⁻¹ amostra) em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).....	61
Tabela 12	Atividade antioxidante através do sequestro de radicais livres do ABTS ^{•+} em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	63
Tabela 13	Atividade antioxidante pela determinação do poder redutor – Método FRAP em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico)	65
Tabela 14	Índice de peróxidos (meq.kg ⁻¹) do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a 63°C \pm 2)	68
Tabela 15	Valor de Ácido tiobarbitúrico – TBA do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a 63°C \pm 2)	69

Tabela 16	Absortividade em 232nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a 63°C ± 2)	71
Tabela 17	Absortividade em 270nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a 63°C ± 2)	71
Tabela 18	Índice de peróxidos (meq.kg ⁻¹) do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional, com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2	73
Tabela 19	Valor de TBA do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2.....	75
Tabela 20	Absortividade em 232nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2	77

Tabela 21	Absortividade em 270nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg ⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg ⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2	78
-----------	--	----

Sumário

RESUMO	07
ABSTRACT	08
LISTA DE FIGURAS	09
LISTA DE TABELAS	11
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1 Aveia	18
2.2 Processamento	22
2.3 Oxidação lipídica	25
2.4 Antioxidantes	26
2.4.1 Antioxidantes em grãos	29
2.4.2 Antioxidantes em aveia	31
2.5 Extração de antioxidantes	35
2.6 Métodos de avaliação da atividade antioxidante	36
2.6.1 Compostos fenólicos totais	37
2.6.2 Atividade antioxidante total pela captura do radical livre ABTS*+...	37
2.6.3 Atividade antioxidante total pela captura do radical livre DPPH....	38
2.6.4 Atividade antioxidante total pelo método da redução do ferro – FRAP.....	40
2.7 Teste acelerado em estufa (<i>Schaal Oven Test</i>)	41
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1 Estudo I – Efeitos do processamento hidrotérmico em escala industrial sobre parâmetros de composição química e atividade enzimática e teor de compostos fenólicos solúveis totais em aveia	52
4.2 Estudo II – Atividade antioxidante de aveia processada em escala industrial	59
4.3 Estudo III – Ação antioxidante de extratos de aveia na estabilidade de óleo de soja em teste de estocagem acelerada.....	67
5 CONCLUSÕES.....	82
6 REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

A aveia (*Avena sativa* L.) é um cereal pertencente à família *Poaceae*, subfamília *Pooideae*, tribo *Aveneae*. O gênero é composto por aproximadamente 450 espécies, sendo mais cultivadas *A. sativa* e *A. byzantina* (PETERSON, 2001; BUTT et al., 2008).

O emprego da aveia na alimentação humana é indicado por fornecer aporte energético e nutricional equilibrado, pois contêm em sua composição química aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas e minerais indispensáveis ao organismo de crianças e adultos, bem como altos conteúdos de fibras alimentares, principalmente β -glicanas, minerais e compostos antioxidantes. (PETERSON, 2001). Este cereal é rico em uma vasta variedade de compostos fenólicos com atividade antioxidante comprovada *in vitro* e, além disso, também se enquadra na definição de grão integral por apresentar, após o seu processamento, o mesmo balanço de nutrientes encontrado na matéria-prima original (MARQUART et al., 2000; GRAY et. al, 2002).

Os antioxidantes mais encontrados na aveia são Vitamina E (tocoferol), ácido fítico, compostos fenólicos e avenantramidas. Os flavonóides e esteróis também estão presentes. Por isso, a aveia pode ser considerada fonte de fitoquímicos ativos, os quais podem agir em várias combinações, no sistema humano (PETERSON, 2001).

Os antioxidantes sintéticos são usados em alimentos para inibir a oxidação química de seus componentes. No entanto, a preocupação cada vez maior dos consumidores com o emprego de aditivos tem motivado a investigação acerca de novas fontes de antioxidantes naturais e seus benefícios (FORMANEK et al., 2001). Os antioxidantes obtidos de fontes naturais podem agregar valor comercial em produtos alimentícios industriais. Para tanto é preciso concentrar estas substâncias tornando-as eficientes na inibição de reações de oxidações indesejadas. Isolar e concentrar antioxidantes a partir de grãos pode representar uma oportunidade de transformação na produção de antioxidantes naturais (PIKE; AAL; McELROY, 2007).

A carência de pesquisas relacionadas à atividade antioxidante exibida em cultivares brasileiros de aveia, bem como as condições do processamento sobre as

características tecnológicas e atividade antioxidante, justificam a realização deste trabalho, em que os objetivos são:

- 1 – estudar a composição química, estabilidade enzimática e propriedades antioxidantes de aveia processada em escala industrial;
- 2 – estudar o efeito do processamento em escala industrial no conteúdo de compostos fenólicos totais e avaliar a atividade antioxidante por diferentes métodos nas frações obtidas;
- 3 – avaliar o efeito da ação antioxidante de extratos de aveia na estabilidade de óleo de soja em teste de estocagem acelerada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AVEIA

A aveia é uma gramínea pertencente à família *Poaceae*, subfamília *Pooideae*, gênero *Avena*. O gênero é composto por aproximadamente 450 espécies. As espécies de *Avena* mais cultivadas são *A. sativa* e *A. byzantina*. (PETERSON, HAHN; EMMONS, 2002; BUTT, et al., 2008). A aveia caracteriza-se por ser um cereal de clima temperado, originário da Ásia e do Mediterrâneo (HOSENEY, 1991). Um dos primeiros registros de sua utilização na alimentação humana foi nas tribos Germânicas, contudo, os grãos encontraram maior aceitação na Irlanda e na Escócia, onde eram usados na forma de mingaus, difundindo-se posteriormente para os demais países (WEBSTER, 1986).

No Brasil, a aveia foi trazida, provavelmente, pelos espanhóis em época não precisamente determinada, sendo a espécie *Avena byzantina* a primeira a ser introduzida e posteriormente as espécies *A. sativa* e *A. strigosa* (FEDERIZZI e ALMEIDA, 1998). A aveia se adapta melhor às regiões de estação fria, áreas entre 35° e 50° de latitude norte e 20° e 40° de latitude sul. No Brasil é cultivada nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Mato Grosso do Sul. A produção nacional de aveia em 2010 foi estimada em 370 mil toneladas (IBGE, 2010).

O grão de aveia é um fruto-semente denominado cariopse, em que parte do fruto está aderido à semente. A cariopse é constituída pelo embrião e pelo endosperma, cercados pelas camadas de hialina e testa. As cariopses dos grãos de aveia se desenvolvem dentro de coberturas florais e estas envolvem as cariopses tão firmemente que permanecem aderidas a elas após a colheita e constituem a casca dos grãos de aveia. A casca de aveia é cerosa, fibrosa e totalmente indigerível pelos seres humanos, devendo ser eliminada com o descascamento. A cariopse apresenta alto conteúdo de gordura e enzimas lipase que são responsáveis pelo ranço hidrolítico na aveia (BUTT et al., 2008).

O grão de aveia possui comprimento de 6 a 13mm, largura de 1,0 a 4,5mm, peso médio de 32mg e densidade de 520 a 756kg.m⁻³ (BUTT et al., 2008). A proporção das estruturas do grão de aveia com casca e descascado é de 25% de casca, 9 e

12% de pericarpo, 63 e 84% de endosperma e 2,8 e 3,7% de germe, respectivamente. O pericarpo é composto pelas camadas de epiderme, hipoderme, células finas, intermediárias, cruzadas e tubulares. O endosperma é composto pela camada de aleurona e pelo endosperma amiláceo. O endosperma contém grandes quantidades de células amiláceas e contribui com 55% a 68,3% do peso total da cariopse. As células de aleurona secretam enzimas hidrolíticas durante a germinação que digerem e mobilizam as reservas de amido, lipídios e proteínas. As camadas externas e a aleurona formam a fração de moagem conhecida como farelo (HOSENEY, 1991). O embrião da aveia compreende o escutelo e o eixo embrionário e se localizam perto da base da cariopse. O escutelo está em contato com o endosperma e secreta enzimas durante a germinação (BUTT et al., 2008).

A aveia branca (*Avena sativa* L.) é conhecida como um alimento promotor de saúde, uma vez que contém em sua composição proteínas com perfil de aminoácidos equilibrados, ácidos graxos essenciais, vitaminas, minerais, esteróis, antioxidantes e um alto teor de fibras solúveis, especialmente as β -glicanas (WEBER; GUTKOSKI; ELIAS, 2002a; WOOD, 2007).

A aveia apresenta conteúdo de lipídios entre 3,1 a 10,9%, distribuídos pelo grão e este conteúdo é composto, predominantemente, de ácidos graxos insaturados (WEBER; GUTKOSKI; ELIAS, 2002a). O conteúdo de lipídios presentes na aveia é superior aos demais grãos de cereais como trigo (2,1 - 3,8%), arroz (1,8 - 2,5%), milho (3,9 - 5,8%), cevada (3,3 - 4,6%) e centeio (2,0 - 3,5%). Os lipídios do grão caracterizam a fração mais suscetível à deterioração durante o armazenamento devido à redução do seu conteúdo total e ou pela suscetibilidade a alterações estruturais. Os lipídios são considerados importantes nutricionalmente pela composição rica em ácidos graxos essenciais. Os ácidos palmítico, oléico e linoléico são os ácidos graxos encontrados na aveia em maior quantidade, somando em torno de 95%, enquanto que os ácidos mirístico, esteárico e linolênico ocorrem em menores quantidades (SIMIONI et al., 2007).

A aveia é um dos cereais com maior teor protéico total, variando de 12,4 a 24,5% no grão descascado e com bom perfil de aminoácidos como o triptofano, lisina e metionina, os quais são escassos nos outros cereais (WEBER; GUTKOSKI; ELIAS, 2002a). O teor de proteína do grão de aveia varia consideravelmente entre

cultivares e as condições ambientais de cultivo (HOSENEY, 1991). As proteínas encontradas na aveia são albuminas, globulinas, prolaminas e glutelinas, sendo as globulinas a maior fração protéica, de 46 a 50% do total das proteínas (SIMIONI et al., 2007). As proteínas da aveia quando misturadas com a água não formam glúten como as do trigo (HOSENEY, 1991). Em função dos maiores teores de proteínas e lipídios a aveia apresenta menor concentração de carboidratos em relação a outros grãos cereais. Os carboidratos do grão de aveia variam entre 60,4 a 71,3%, sendo o amido o maior constituinte com concentrações entre 43,7 a 61,0% (SIMIONI et al., 2007). O amido é constituído por moléculas de glicose. Os polímeros de glicose quando dispostos na forma linear são denominados de amilose e em cadeia ramificada de amilopectina. A funcionalidade do amido é devido à proporção de amilose e amilopectina presente, assim como a organização física das mesmas dentro da estrutura granular. O amido apresenta de 16 a 27% de amilose e 74 a 81% de amilopectina em média (LOBO e SILVA, 2003). A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por unidades de D-glicose ligadas em α -1,4 com um pequeno número de ramificações. A amilopectina é ramificada, formada por unidades de D-glicose ligadas em α -1,4 e 5 a 6% de ligações α -1,6 (YONEMOTO; CALORI-DOMINGUES; FRANCO, 2007).

Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial. As áreas cristalinas do amido mantêm a estrutura do grânulo, controlam seu comportamento na presença de água e a resistência aos ataques enzimáticos ou químicos. A fase gel ou amorfa dos grânulos é a menos densa e mais suscetível ao ataque enzimático e a que absorve mais água em temperaturas abaixo da gelatinização (GRAY e BEMILLER, 2003).

Os grânulos de amido quando observados sob luz polarizada apresentam a típica cruz de malta. Em água fria os grânulos de amido não são solúveis, porém quando aquecidos em meio aquoso absorvem água e incham. A água provoca a separação das cadeias de amido, aumentando a desordem dos grânulos e diminuindo o número e tamanho das regiões cristalinas. A gelatinização é caracterizada pela perda total de cristalinidade, birrefringência e aumento da viscosidade do sistema (GRAY e BEMILLER, 2003). Com a redução da temperatura ocorre a retrogradação, onde os polímeros amilose e amilopectina se associam

através de ligações de hidrogênio formando zonas mais organizadas (SASAKI; YASUI; MATSUKI, 2000).

A concentração de açúcar na aveia é semelhante aos demais cereais. Os açúcares encontrados são a sacarose, rafinose, glicose, frutose, maltose, estaquiose e frutanas, sendo a sacarose e a rafinose presentes em maior quantidade (BUTT et al., 2008). A concentração de açúcares totais encontrados por Pedó e Sgarbieri (1997) na caracterização química de cultivares de aveia variou entre 0,9 a 1,3%.

As fibras alimentares são as responsáveis pelos efeitos benéficos à saúde humana e estão presentes na aveia na proporção de 7,1 a 12,1%. A concentração de fibra alimentar solúvel do grão de aveia é relativamente maior quando comparada aos demais cereais. O crescente interesse no uso de β -glicanas em alimentos não está somente relacionado às suas propriedades relacionadas aos benefícios nutricionais, mas também suas propriedades de viscosidade em sistema aquoso, sendo empregadas como espessante (FUJITA e FIGUEROA, 2003; WOOD, 2007).

A aveia contribui com uma pequena quantidade de vitaminas na dieta, destacando as do complexo B e vitamina E. O grão de aveia apresenta, em média, para cada 100g: 0,67mg de tiamina, 0,14mg de riboflavina, 0,98mg de niacina, 1,48mg de ácido pantotênico e 3mg de vitamina E. As vitaminas A, C e D não estão presentes no grão de aveia (BUTT et al., 2008).

Segundo Gutkoski e Pedó (2000), o crescente interesse pelo cultivo de aveia para a produção de grãos pode ser atribuído a diversos fatores, como a necessidade de diversificação interna de cultivos na propriedade, o aumento da demanda interna desse cereal, preços favoráveis e a disponibilidade de cultivares com potenciais de rendimento superiores aos utilizados tradicionalmente pelos produtores. Observando-se os dados do IBGE (2010), percebe-se um aumento significativo na produtividade da aveia. Além disso, como a aveia tem recebido destaque por ser um cereal promotor de saúde devido às excelentes propriedades nutricionais e funcionais, reconhecida como alimento funcional em 1997 pelo FDA (*Food and Drug Administration*), tem crescido o interesse dos consumidores por produtos que contenham este grão em sua composição.

Os constituintes químicos da aveia dependem tanto quantitativa quanto qualitativamente dos fatores genéticos, condições endofoclimáticas, manejo e operações de pós-colheita. As propriedades especiais da aveia conferidas por estes constituintes permitem desde estruturas de pequena granulometria como farinhas até alimentos floculados. A indústria da aveia objetiva a manutenção de altos padrões de qualidade, conforme a Portaria Ministerial Nº 191 de 14 de abril de 1975, que trata dos padrões de identidade e qualidade de grãos de aveia, entretanto, tem exigido padrões mais rigorosos para a compra de grãos, como não apresentar mais de 2% de acidez e de aveia preta; peso do hectolitro superior a 50kg hL⁻¹; máximo de 3% de grãos manchados e escuros; alto rendimento industrial, expresso pela relação cariopses/grãos com casca (GUTKOSKI e PEDÓ, 2000).

A aveia também atende quanto à definição de grão integral por apresentar, após o seu processamento, o mesmo balanço de nutrientes que é encontrado na matéria-prima original (MARQUART; JACOBS; SLAVIN, 2000). O crescente interesse de pesquisadores se deve às suas propriedades benéficas relacionadas à saúde, como altos teores de fibra alimentar, especialmente β -glicanas, minerais e antioxidantes (KLOSE; SCHEHL; ARENDT, 2009).

Além do consumo animal e humano (flocos, farinha ou farelo), a aveia apresenta larga aplicação industrial, destacando o uso em cosméticos, fabricação de plásticos e em farmacologia. Os diferentes constituintes químicos do grão de aveia e suas interações possibilitam a utilização diferenciada desse cereal pela indústria de alimentos. Para qualquer destas utilizações precisa-se algum nível de processamento, como o descascamento do grão e um tratamento térmico prévio para inativar as enzimas, principalmente as lipases que causam rancidez oxidativa (GUTKOSKI e PEDÓ, 2000).

2.2. PROCESSAMENTO

A aveia é instável ao armazenamento e possui forte tendência à rancidez devido à sua elevada concentração de óleo e presença de enzimas lipases. Estas enzimas devem ser inativadas para evitar a hidrólise de triacilglicerídeos em ácidos graxos livres (EKSTRAND et al, 1993). Além da lipase, outras enzimas também estão

presentes na aveia, como a lipoxigenase, peroxidase, catalase, tirosinase, BAPAase, α -amilase, liquenase e protease (SHUKLA, 1975).

De acordo com Marini (2004), a enzima lipase é lábil ao calor e muito mais sensível ao calor úmido. A lipoxigenase catalisa a oxigenação de certos ácidos graxos insaturados a monoperóxidos, produtos primários da rancidez oxidativa, os quais podem ser degradados em uma variedade de produtos secundários, responsáveis pela rancidez ou sabor amargo dos produtos de aveia (GALLIARD, 1983 apud HART, 2001).

A peroxidase é uma enzima altamente termoestável capaz de decompor os hidroperóxidos em compostos hidroxilados de baixo peso molecular, responsáveis pelo sabor amargo (YOUNGS, 1986 apud HART, 2001) e sua ausência após o tratamento térmico de alimentos frequentemente é utilizada como indicador de que as demais enzimas presentes no produto foram desnaturadas (ADAMS, 1991 apud HART, 2001).

Devido à presença dessas enzimas, faz-se necessária a inativação enzimática das cariopses de aveia, a qual é realizada normalmente pelo tratamento hidrotérmico a vapor, antes da formação dos flocos, a fim de inativar as enzimas causadoras de rancidez (DEANE e COMMERS, 1986). A eficiência deste procedimento garante uma boa conservação dos produtos de aveia (LIUKKONEN; JOHNSON; LAAKSO, 1995).

Os antioxidantes estão concentrados na parte externa dos grãos (PETERSON, 2001). O processamento convencional da aveia envolve a eliminação das porções externas do grão através do descascamento. As cariopses obtidas são cortadas entre dois e quatro pedaços, tratadas hidrotérmicamente, flocadas, secas e embaladas (DEANE e COMMERS, 1986).

Segundo Hart (2001), o processamento hidrotérmico não provoca a pré-gelatinização do amido, sendo seu teor similar aos da matéria-prima nativa. Nesta etapa, ocorre a inativação enzimática e o sabor da aveia é fracamente realçado por ser o tratamento térmico relativamente brando. O processamento da aveia pode afetar as propriedades moleculares (estrutura química e grau de polimerização), estruturais (interações moleculares) e funcionais (viscosidade, capacidade de ligar

água e solubilidade) das fibras solúveis β -glicanas. Por isso é importante conhecer como a solubilidade e a extração das β -glicanas são afetadas pelo processamento (WOOD, 2001, 2007).

Os flocos são separados dos finos e aglomerados por peneiras, secos em secadores de leito fluidizado, a 40°C e umidade inferior a 10%. A moagem pode ser feita em moinho de martelo ou de rolos (CALDWELL et al, 1991). Segundo Gray et al. (2000), a moagem de aveia a seco usando moinhos de rolo oferece a oportunidade de produzir, em um processamento de baixo custo, frações ricas em atividade antioxidante.

O equipamento em que é realizado o tratamento hidrotérmico consiste de uma câmara cilíndrica ou retangular em que os injetores de vapor estão cuidadosamente arranjados para umedecer uniformemente todas as áreas durante a queda lenta e gradual da massa de grãos cortados. O tratador hidrotérmico comercial normalmente está equipado com controladores automáticos que monitoram continuamente a injeção de vapor e a temperatura do sistema (CALDWELL et al., 1991).

O fluxograma da Figura 1 mostra as principais etapas da moagem do grão de aveia para a produção de flocos, farelo e farinha.

De acordo com estudos de Hart (2001) as condições de tempo de cozimento e temperatura de secagem não afetam a integridade das proteínas. Porém, o processo hidrotérmico pode causar um aumento na concentração de compostos voláteis, mas o descascamento induz a uma redução no total de voláteis. A composição de compostos voláteis é altamente dependente de parâmetros do tratamento térmico, especialmente quando ocorrem reações de Maillard que afetam o *flavor* (KLENSPORF e JELEN, 2008).

Embora os compostos fenólicos sejam encontrados em diversos alimentos, há variação na concentração e no tipo desses compostos devido a fatores genéticos e ambientais, bem como às condições empregadas no processamento (KRIS-ETHERTON, et al., 2002).

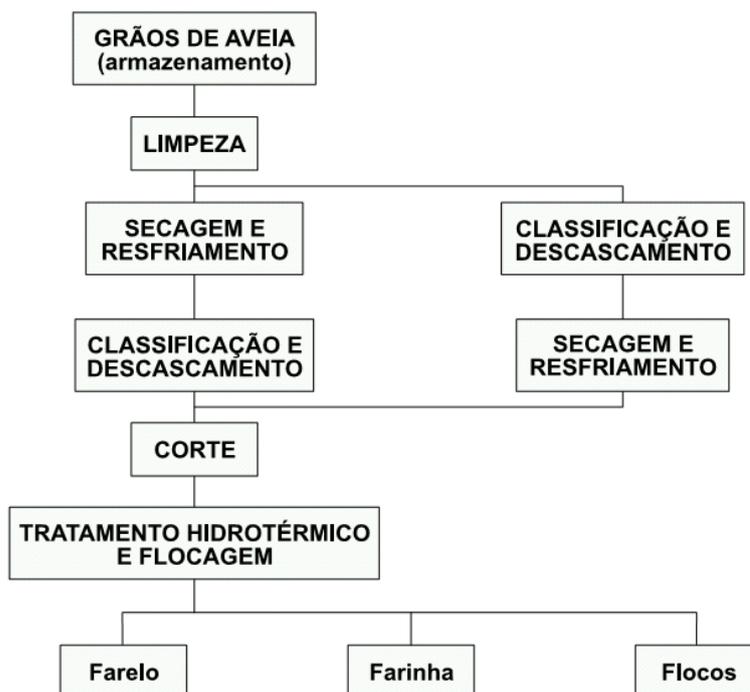


Figura 1 - Fluxograma das principais etapas da moagem do grão de aveia para a produção de flocos, farelo e farinha.

Fonte: GUTKOSKI e PEDÓ, 2000.

O processamento comumente causa liberação de compostos fenólicos solúveis em grãos processados sem a casca. A liberação de compostos fenólicos é altamente dependente do conteúdo de umidade e da relação tempo x temperatura durante o processamento. Como a atividade antioxidante e o sabor são derivados de compostos de baixo peso molecular, estes provavelmente poderão afetar as propriedades sensoriais dos produtos de aveia. Por isso a escolha da variedade, as condições de armazenamento e o processamento são cuidados importantes para a garantia da qualidade dos produtos alimentícios (DIMBERG et al. 1996).

2.3 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

Os lipídios podem ser oxidados por reações hidrolíticas catalisadas pelas enzimas lipases ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres (BARRERA-ARELLANO, 1993); por oxidação enzimática através de

lipoxigenases que atuam sobre ácidos graxos poliinsaturados catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada e produzindo peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem se envolver em diferentes reações degradativas; por fotoxidação promovida essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros), que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$), gerando o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) ou por autoxidação que é o principal mecanismo de oxidação de óleos e gorduras (BERGER e HAMILTON, 1995).

O retardo ou a prevenção da oxidação lipídica em óleos vegetais pode ser realizado pela adição de compostos químicos conhecidos como antioxidantes, que são empregados com a finalidade de inibir ou retardar os processos oxidativos, mantendo a qualidade e prolongando a vida útil do alimento (RAMALHO e JORGE, 2006).

Estas substâncias podem ser sintéticas ou naturais e atuam de diversas maneiras: interrompendo a cadeia de reações oxidativas; cedendo um hidrogênio a um radical lipídico livre e assumindo a forma de radical estável, diminuindo assim o número de radicais livres; reduzindo a velocidade da oxidação e prolongando-se o período de indução, que consiste no tempo que o material analisado necessita para começar a apresentar sinais detectáveis de oxidação (AMAROWICZ et al., 2004).

2.4 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são compostos que protegem o sistema biológico contra os efeitos nocivos de processos ou reações que possam causar a oxidação excessiva. Estes compostos retardam a velocidade de oxidação, através de um ou mais mecanismos, como inibição de radicais livres e complexação de metais. Assim, os possíveis mecanismos dos antioxidantes são: alteração da produção de radicais; eliminação de precursores de radicais; quelação de metais; e elevação dos níveis de antioxidantes endógenos (PIMENTEL; FRANCKI; BOIAGO, 2005).

Esses compostos podem ser classificados em primários, que atuam como doadores de prótons, impedindo o processo de iniciação da reação de oxidação,

desencadeado pelos radicais livres. Nesta classe encontram-se os compostos fenólicos, o tocoferol, os aminoácidos, os carotenóides e os antioxidantes sintéticos. A maioria dos flavonóides tem a capacidade de reagir com radicais livres e exercer funções antioxidantes no organismo. Os secundários atuam no bloqueio da decomposição dos peróxidos e hidroperóxidos, convertendo-os na forma inativa por ação de agentes redutores e bloqueando a reação em cadeia através da captura de intermediários reativos como os radicais peroxila e alcooxila. Nesta classe estão os antioxidantes sintéticos, as vitaminas A, C e E e também os compostos fenólicos (DONELLI e ROBINSON, 1995; PIETTA, 2000).

Além dos efeitos protetores do sistema de defesa antioxidante endógeno, produtos naturais com atividade antioxidante são também importantes para atenuar o dano oxidativo, desta maneira complementando estas defesas (KANTER, 1998). Neste sentido, há um interesse crescente pelos efeitos antioxidantes de produtos naturais e do seu papel na saúde nos últimos anos (ROCKENBACH, 2008).

Os compostos antioxidantes têm sido definidos pelo FDA (*Food and Drug Administration*) como substâncias usadas com a finalidade de conservar os alimentos pelo retardamento da deterioração, rancidez ou descoloração causada pela oxidação. A peroxidação lipídica é uma importante reação deteriorativa dos alimentos durante o processamento e armazenamento. Substâncias tóxicas formadas pela peroxidação lipídica podem levar a efeitos adversos como carcinogênese, mutação do DNA celular e envelhecimento.

Das centenas de compostos que têm sido propostos para inibir ou retardar a oxidação das substâncias oxidáveis, somente alguns podem ser usados para o consumo humano. Os antioxidantes sintéticos mais utilizados para esta finalidade são o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroxi-quinona (TBHQ), tri-hidroxi-butil-fenona (THBP) e galato de propila (GP).

Os antioxidantes, de acordo com seu modo de ação, também têm sido classificados como os compostos que neutralizam a cadeia de radicais livres na oxidação lipídica pela doação de elétrons ou de átomos de hidrogênio às gorduras que contém um radical livre, para a formação de um complexo entre a cadeia lipídica e o radical. Esses compostos interrompem a cadeia de radicais livres das reações

oxidativas doando hidrogênios dos grupos fenólicos hidroxila, formando eles mesmos radicais livres estabilizados que não iniciam ou propagam futuras oxidações lipídicas (*free radicalterminators*). Quando testados em óleos comestíveis e em produtos à base de peixe, carne e aves, extratos ricos em compostos fenólicos têm demonstrado atividade antioxidante comparável a dos sintéticos (KAUR e KAPOOR, 2001; BALASUNDRAM; SUNDRAM; SAMMAN, 2006).

Agentes redutores que transferem átomos de hidrogênio também têm sido classificados como eliminadores de oxigênio (*oxygen scavengers*). Alguns desses são sulfitos, ácido ascórbico, glicose oxidase e ácido eritórbico. Para serem efetivos em alimentos eles precisam ser adicionados durante a fabricação ou nos produtos acabados. Nenhum antioxidante individualmente oferece proteção contra a deterioração oxidativa em todos os produtos alimentares. A seleção de um antioxidante apropriado é determinada pela compatibilidade entre o efeito do antioxidante e as propriedades alimentares do produto. Tocoferol e ácido ascórbico têm sido extensivamente utilizados como antioxidantes naturais, mas sua atividade é bem menor que a dos antioxidantes sintéticos (KAUR e KAPOOR, 2001).

O emprego de antioxidantes sintéticos na indústria de alimentos tem sido alvo de questionamentos quanto à sua inocuidade e, devido a isso, pesquisas estão voltadas para a busca de compostos naturais que exibam esta propriedade funcional, atuando sozinhos ou sinergisticamente com outros aditivos, como alternativa para prevenir a deterioração oxidativa de alimentos e diminuir o uso dos antioxidantes sintéticos (PESCHEL et al., 2006; CAETANO et al., 2009).

Dentre as diversas classes de substâncias antioxidantes de ocorrência natural, destacam-se os compostos fenólicos, cuja atividade antioxidante deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Essas características desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo (NACZK e SHAHIDI, 2004).

Para tanto, é preciso concentrar estas substâncias tornando-as eficientes na inibição de reações de oxidação indesejadas. Segundo Pike, Aal e McElroy (2007),

isolar e concentrar antioxidantes a partir de grãos pode apresentar uma oportunidade de transformação para a fabricação de antioxidantes naturais.

Embora o uso dos antioxidantes sintéticos seja amplamente utilizado pela indústria alimentícia, existem alguns argumentos com relação a sua segurança e efeitos adversos destas substâncias quando usadas como aditivos alimentares (FORMANEK et al., 2001). Enquanto isso, os naturais como as vitaminas e polifenóis podem apresentar papéis importantes na prevenção de doenças associadas à presença dos radicais livres (SOARES; ANDREAZZA; SALVADOR, 2003).

2.4.1 Antioxidantes em grãos

Segundo De Luca e St Pierre (2000) as plantas possuem a capacidade de sintetizar compostos de baixo peso molecular denominados metabólitos secundários, que não fazem parte do metabolismo básico da planta e possuem características químicas complexas e variadas.

Compostos fenólicos são metabólitos secundários sintetizados pelas plantas, durante o desenvolvimento normal e são responsáveis por mecanismos de defesa das plantas, a fim de protegê-las contra patógenos, pragas e outras condições de estresse (seca, luz UV, etc), devendo ser uma resposta de defesa das plantas (BRAVO, 1998; PARR e BOLWELL, 2000). Em geral, eles têm propriedades antimicrobianas, antioxidantes e anti-cancerígenas (GRAY et al., 2002; SERPEN et al., 2008).

Estes compostos constituem um grupo quimicamente heterogêneo de fitoquímicos derivados de tirosina e fenilalanina, contendo um grupo fenol (grupo hidroxila funcional em um anel aromático) em sua estrutura básica (PETERSON, 2001; NACZK e SHAHIDI, 2006). Eles diferem estruturalmente desde moléculas simples, como os ácidos fenólicos, até compostos altamente polimerizados, como os taninos, compreendendo diferentes classes. Os níveis de fenólicos em plantas dependem de diversos fatores, tais como técnicas de cultivo, cultivar, condições de crescimento, e maturação, bem como condições de armazenamento e processamento. O seu conteúdo pode aumentar sob condições de estresse da

planta, tais como radiação UV, infecção por patógenos e parasitas, ventanias, ar poluído e exposição a altas temperaturas (NACZK e SHAHIDI, 2006).

Em plantas, os compostos fenólicos devem agir como fitoalexinas, atraentes para polinizadores, que contribuem para a pigmentação das plantas, agem como antioxidantes e como agentes protetores contra luz UV entre outros. Em alimentos, os compostos fenólicos contribuem para o amargor, cor, sabor, odor e estabilidade oxidativa (NACZK e SHAHIDI, 2006).

Grãos contêm compostos fitoquímicos únicos que complementam aqueles contidos em frutas e outros vegetais quando consumidos juntos. Várias classes de compostos fenólicos em grãos incluem derivados dos ácidos benzóico e cinâmico, antocianidinas, quinonas, flavonóis, calconas, flavonas, flavononas e compostos amino fenólicos. Muitos grãos contêm tocotrienóis e tocoferóis e o arroz contém orizanol. Alguns destes fitoquímicos tais como ácido ferúlico e diferulatos são encontrados predominantemente em grãos, mas estão presentes em quantidades significativas em frutas e vegetais que tem a maioria de seus fitoquímicos na forma de conjugados livres ou solúveis como glicosídeos. Ácidos fenólicos e flavonóides estão presentes em cereais na forma livre e conjugada. A maior concentração de ácidos fenólicos e flavonóides se encontra na camada de aleurona dos grãos de cereal, porém, esses compostos são encontrados também no embrião e na casca dos grãos (SHIRLEY, 1998 *apud* NACZK e SHAHIDI, 2006).

Os compostos fenólicos dos cereais podem ser classificados como livres (6%), solúveis (17-30%) ou ligados (66-80%). A sua distribuição dentro desses grupos é influenciada pelo método de fracionamento empregado, bem como do cereal que está sendo analisado. Em geral, a maioria dos compostos fenólicos em cereais está ligada através de ligação covalente com células de polissacarídeos e a sua remoção requer condições extremas de extração. Os compostos fenólicos simples na forma livre, apesar de raramente encontrados constituem a fração solúvel mais importante em termos de benefícios nutricionais (GRAY et al., 2002). Dentre os grãos, a aveia tem sido reconhecida como uma fonte de compostos antioxidantes (ADOM e LIU, 2002; SERPEN et al. 2008).

2.4.2 Antioxidantes em aveia

A aveia é rica em uma vasta variedade de compostos fenólicos com atividade antioxidante comprovada *in vitro* e *in vivo*, e, além disso, é normalmente consumida como grãos inteiros, conservando assim a camada de farelo que é particularmente rica nestes compostos (GRAY et. al, 2002; JI, et al., 2003; CHEN, et al., 2008).

Segundo Peterson (2001), os antioxidantes endógenos têm um papel importante na manutenção e estabilidade de produtos alimentícios de aveia por prevenir ou retardar a oxidação de ácidos graxos livres. A aveia é instável após o processamento devido a sua elevada concentração de óleo e da presença de atividade enzimática da lipase. Esta atividade enzimática deve ser inativada ou a hidrólise de ácidos graxos livres a triacilglicerídeos irá ocorrer rapidamente. Normalmente, os grãos são tratados hidrotérmicamente por vapor, antes da formação dos flocos, a fim de inativar a enzima.

Existe uma porcentagem de lipídios na forma de ácidos graxos livres nos grãos de aveia. Os ácidos graxos livres polinsaturados podem ser oxidados levando à formação de produtos com características de sabor desagradável. A oxidação enzimática ocorre pela atividade da lipoxigenase, localizada no germe de grãos inteiros de cereais. Em aveia, a lipoxigenase é inativada da mesma maneira que a lipase. Entretanto, a oxidação não enzimática também ocorre lentamente com o tempo. Este tipo de oxidação é retardada pela presença de antioxidantes endógenos, os quais estão concentrados suficientemente na aveia para manter a estabilidade dos grãos em armazenamento prolongado sob condições normais de temperatura e umidade. Caso a lipase não seja inativada no início do processamento da aveia, pode haver um acúmulo de ácidos graxos livres que rapidamente esgotam a capacidade dos antioxidantes endógenos em controlarem as reações de oxidação (PETERSON, 1999).

Do ponto de vista da dieta humana, a aveia tem sido considerada como uma fonte de fitoquímicos ativos, que podem ser extraídos, purificados e utilizados como suplementos alimentares, ou incorporados em outros produtos alimentícios, os quais podem agir em várias combinações, no sistema humano. Apesar de a aveia continuar a ser consumida na forma de grãos inteiros, pesquisas para identificar e

quantificar os compostos que contribuem para a atividade antioxidante dos grãos apontam para novas possibilidades de uso. Segundo Peterson (2001), somente quando estes compostos forem conhecidos e for determinada sua atividade antioxidante individual é que os biotecnologistas estarão aptos a desenvolver plantas matrizes e determinar metas específicas para a melhoria da qualidade nutricional.

Vários estudos têm identificado os compostos antioxidantes em aveia. Os ácidos ferúlico e caféico e seus ésteres foram os compostos inicialmente identificados e estudados (PETERSON; EMMONS; HIBBS, 2001). Vitamina E (tocoferol), ácido fítico, compostos fenólicos e avenantramidas são os antioxidantes mais abundantes encontrados na aveia. Flavonóides e esteróis também estão presentes. Estes antioxidantes estão concentrados na parte externa dos grãos (PETERSON, 2001).

Os compostos fenólicos de aveia contêm uma mistura de derivados dos ácidos benzóico e cinâmico, quinonas, flavonas, flavonóis, flavononas, antocianinas e amino-fenólicos. Os principais ácidos livres são ácido caféico, ácido siríngico, ácido ferúlico e ácido sinápico. Pontes fenólicas ácidas devem estar ligadas a açúcares, polissacarídeos, ligninas, aminas, álcoois de cadeia longa, glicerol, bem como cadeias longas de ácidos graxos ômega-hidróxi. (PETERSON, 2001; COLLINS, 1986).

Collins (1989) identificou e caracterizou um grupo de alcalóides que contêm grupos fenólicos nas cascas e grãos de aveia, denominados de avenantramidas, que devem ser oriundos do metabolismo secundário como uma resposta de defesa das plantas, uma vez que estes compostos são induzidos em aveia pela ferrugem nas folhas ou por esporos elicitores. As avenantramidas são conjugados substituídos do ácido hidroxicinâmico, que apresentam atividade antioxidante, descritos como fitoalexinas com potencial propriedade de promover benefícios à saúde (PETERSON e DIMBERG, 2008).

Avenantramidas (Figura 2) são compostos fenólicos especiais da aveia, ocorrem como componentes constitutivos de grãos de aveia e são considerados como compostos centrais do mecanismo de defesa da planta (Collins 1989, Dimberg et al. 1996). São um grupo de alcalóides que consistem de um derivado do ácido antranílico ligado a um derivado do ácido hydroxicinâmico por uma ponte pseudo

peptídio, que são comuns em grãos de aveia (COLLINS, 1989; DIMBERG; THEANDER; LINGNERT, 1992) e que possuem atividade antioxidante *in vitro* (PETERSON; HANN; EMMONS, 2002; BRATT et al., 2003) e *in vivo* (JI et al., 2003; CHEN et al., 2008).

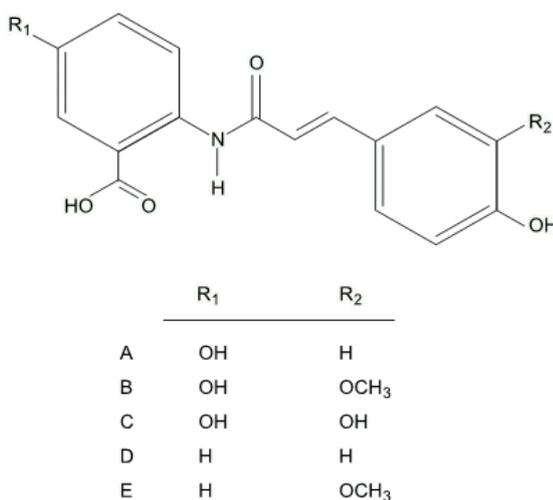


Figura 2 - Estrutura de avenantramidas em aveia.

Fonte: PETERSON, 2001.

Elas também são potenciais agentes anti-inflamatórios e anti-alergênicos (LIU et al., 2004; NIE et al., 2006). Embora cerca de 40 diferentes avenantramidas tenham sido identificadas em aveia por cromatografia (COLLINS, 1989), três são mais abundantes nos grãos de aveia (EMMONS e PETERSON, 1999; BRATT et al., 2003). São elas:

- N-(40-hydroxy-30-methoxycinnamoyl) - ácido 5-hydroxyanthranilic (Bf),
- N-(40-hydroxycinnamoyl) - ácido 5-hydroxyanthranilic (Bp), e
- N-(30,40-dihydroxycinnamoyl) - ácido 5-hydroxyanthranilic (Bc)

As concentrações de avenantramidas em grãos de aveia são influenciadas pelo genótipo e pelo ambiente de crescimento (EMMONS e PETERSON 1999; EMMONS; PETERSON; PAUL, 1999; BRYNGELSSON et al., 2002; DIMBERG; GISSE'N; NILSSON, 2005; PETERSON et al., 2005; PETERSON e DIMBERG, 2008). Alguns dos compostos antioxidantes são distribuídos uniformemente dentro

do grão, indicando um potencial para concentração dos mesmos empregando técnicas de moagem a seco (EMMONS e PETERSON, 2001).

Alguns testes *in vitro* têm sido usados para avaliar a atividade antioxidante de extratos de aveia, porém, a capacidade antioxidante nos organismos é limitada sem dados de biodisponibilidade e metabolismo desses compostos (COLLINS, 2005). Dimberg, Theander e Lingnert (1992) *apud* Peterson, Emmons e Hibbs (2001), reportaram que as concentrações de ácido caféico e avenantramidas foram maiores no farelo de aveia do que no endosperma amiláceo, e suas concentrações no exterior e interior do endosperma feculento não diferiram.

Segundo Peterson (2001), alguns exemplos mostram que dietas contendo aveia reforçaram a capacidade antioxidante do soro ou carne em animais. Os antioxidantes possuem a função de ajudar a manter a estabilidade de produtos transformados de aveia, e podem estabilizar óleos e gorduras contra a rancidez.

Os antioxidantes obtidos a partir de fontes naturais podem ter valor comercial para produtos industriais alimentícios destinados à prevenção da saúde das pessoas. Para tanto, é preciso concentrar estas substâncias tornando-as eficientes na inibição de reações de oxidação indesejadas. Isolar e concentrar estes compostos a partir de grãos pode apresentar uma oportunidade de transformação para a fabricação de antioxidantes naturais (PIKE; ABDEL-ALL; McELROY, 2007).

Além de sua importância na dieta, os antioxidantes podem também contribuir para a estabilidade e influenciar no sabor dos produtos alimentares. Segundo Pike, Abdel-All e McElroy (2007), o processamento do malte de aveia pode aumentar a concentração de produtos termoestáveis da reação de *Maillard* e compostos fenólicos antioxidantes tais como as avenantramidas e os ácidos p-cumárico, ferúlico e caféico. Os compostos termoestáveis como as avenantramidas, presentes no endosperma juntamente com os produtos da reação de *Maillard*, podem ser isolados através de técnicas específicas de moagem e processos de extração por solventes.

Vários ensaios *in vitro* têm sido usados para medir a atividade antioxidante em extratos de plantas e os resultados obtidos têm sido bastante diferentes. Isso se deve a cada ensaio medir diferentes propriedades, bem como às condições de extração e quantidades de antioxidantes extraídos. Reações de diferentes

compostos nos ensaios *in vitro* também diferem, sendo que os resultados finais destes testes frente à heterogeneidade dos extratos obtidos, é condicionante para a concentração e reatividade individual dos compostos antioxidantes da mistura (PETERSON, 2001; PETERSON et al., 2005).

Pesquisas devem ser realizadas para definir o melhor método de fracionamento de aveia que concentre compostos antioxidantes, de forma que possam ser incorporados nos sistemas alimentícios, bem como que visem aumentar o teor dessas substâncias em grãos de aveia através do melhoramento genético das plantas. Além disso, é preciso adquirir conhecimentos sobre a biodisponibilidade e função de sistemas antioxidantes na alimentação humana e animal.

2.5. EXTRAÇÃO DE ANTIOXIDANTES

Segundo Naczk e Shahidi (2004), a extração de compostos fenólicos de materiais vegetais é influenciada pela natureza química dessas substâncias, pelo método de extração empregado, tamanho das partículas da amostra, tempo e condições de armazenamento, bem como pela presença de substâncias interferentes. Prolongados tempos de extração aumentam a possibilidade de oxidação dos polifenóis, a menos que agentes redutores sejam adicionados ao sistema solvente. Além disso, segundo os autores, a razão amostra/solvente influencia diretamente a recuperação de compostos fenólicos de plantas.

A solubilidade é afetada pela polaridade dos solventes utilizados. Por isso, é muito difícil desenvolver um procedimento de extração apropriado para todos os fenólicos. Os extratos fenólicos de materiais vegetais são constituídos de uma mistura diversificada de compostos solúveis no sistema solvente utilizado (NACZK e SHAHIDI, 2006). Os solventes orgânicos, como por exemplo, metanol, etanol, propanol, acetona, acetato de etila e suas combinações têm sido utilizados, frequentemente com diferentes proporções de água (ANTOLOVICH et al., 2002).

O tipo de solvente e a polaridade podem afetar a transferência de elétrons e a transferência de átomos de hidrogênio, que são aspectos chaves na medida da capacidade antioxidante. A presença de outros compostos nas soluções testadas também pode afetar os resultados (PÉREZ-JIMÉNEZ e SAURA-CALIXTO, 2006).

2.6 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Os métodos para medir a atividade antioxidante dos alimentos ou de amostras biológicas *in vitro* ou *in vivo* apresentam uma grande diversidade. Na avaliação da atividade antioxidante, a fonte da espécie reativa de oxigênio (ERO) e o substrato devem ser sempre considerados. Um antioxidante pode tanto proteger os lipídios contra o estresse oxidativo, como acelerar o dano em outras moléculas. Por isso, quando se analisa a atividade antioxidante de uma amostra ou de um protetor, é preciso considerar o objetivo do estudo e estabelecer uma série de questões que servem como guia na avaliação da eficácia antioxidante (ANTOLOVICH et al., 2002). Segundo Mezadri (2005), não existe um sistema perfeito capaz de medir a atividade antioxidante real de uma determinada amostra.

A maioria dos métodos para determinação da atividade antioxidante *in vitro* que vem sendo aplicados envolvem um iniciador (aumento de temperatura e pressão parcial de oxigênio, adição de metais como catalisadores, exposição à luz, etc.) que tem como base a formação de radicais livres, que são capturados ao se deparar com o composto antioxidante. Também é muito importante o cuidado na interpretação dos dados e na medida dos parâmetros de oxidação para melhor avaliar a atividade antioxidante. Os resultados têm sido expressos de maneiras distintas o que dificulta a sua comparação (ANTOLOVICH et al., 2002).

A quantificação de compostos fenólicos em plantas é influenciada pela sua natureza química, método de extração empregado, granulometria da amostra, tempo e condições de estocagem, bem como o método analítico empregado, escolha de padrões e presença de substâncias interferentes tais como lipídios, ceras, terpenos e clorofilas (NACZK e SHAHIDI, 2006).

O conhecimento do potencial antioxidante em alimentos não indica necessariamente sua capacidade antioxidante *in vivo*. Os efeitos de cooperação que existem entre diferentes antioxidantes (sinergismo), significam que o efeito do conjunto de antioxidantes é maior que a soma da atividade de um antioxidante individual. Por esta razão, os métodos de quantificação são também conhecidos como Atividade Antioxidante Total, parâmetro que quantifica a capacidade de uma amostra (natural ou artificial) atuar sobre radicais livres em um meio determinado.

Tais métodos consideram a atividade antioxidante como uma característica global do produto em questão, independentemente de sua composição particular (MEZADRI, 2005).

Tanto os métodos *in vitro* como os métodos *in vivo* que têm sido usados na avaliação da atividade antioxidante possuem vantagens e limitações. Alguns métodos podem ser utilizados com extratos hidrossolúveis enquanto outros são mais apropriados para frações lipossolúveis (KAUR e KAPOOR, 2001). A maioria dos métodos para determinação da atividade antioxidante *in vitro* aplicados atualmente tem como base a formação ou inibição de radicais livres, os quais são capturados ao ser adicionado o composto antioxidante, ou então pelo consumo de oxigênio ou pela formação de produtos de oxidação.

2.6.1 Compostos fenólicos totais

A quantificação espectrométrica de compostos fenólicos pode ser realizada por meio de uma variedade de técnicas, todavia, a que utiliza o reagente de Folin-Ciocalteu figura entre as mais extensivamente utilizadas (ANTOLOVICH et al., 2002; TSAO e DENG, 2004; ANGELO e JORGE, 2007). O reagente consiste de mistura dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico, no qual o molibdênio e o tungstênio encontram-se no estado de oxidação 6+ porém, em presença de certos agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados molibdênio azul e tungstênio azul, nos quais a média do estado de oxidação dos metais está entre 5 e 6 e cuja coloração permite a determinação da concentração das substâncias redutoras, que não necessariamente precisam ter natureza fenólica (NACZK e SHAHIDI, 2004).

2.6.2 Atividade antioxidante total pela captura do radical livre ABTS^{•+}

O método ABTS é utilizado para medir a atividade antioxidante através da captura do radical 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfônico) (ABTS), que pode ser gerado através de uma reação química, eletroquímica ou enzimática (Figura 3). Com esse método, pode-se medir a atividade de compostos de natureza hidrofílica e lipofílica (KUSKOSKI et al., 2005).

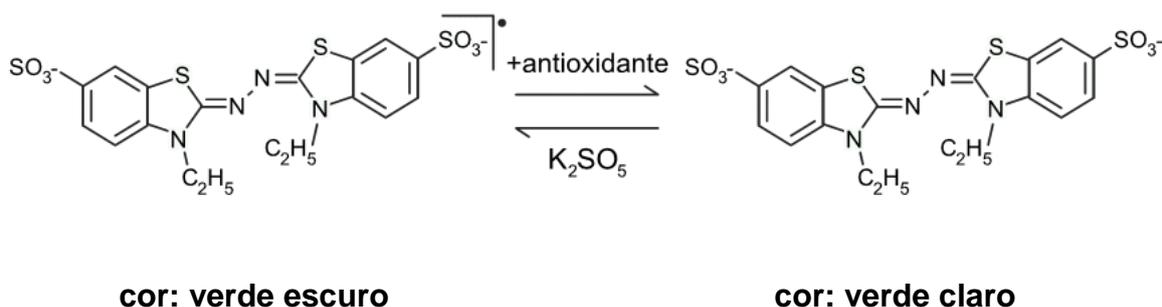


Figura 3 - Estabilização do radical $ABTS^{\bullet+}$ por um antioxidante e sua formação pelo persulfato de potássio.

Fonte: RUFINO et al. 2007a.

O radical $ABTS^{\bullet+}$ (ácido 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina)-6-ácido sulfônico) pode ser gerado por enzimas como a peroxidase, ou quimicamente, com dióxido de manganês, persulfato de potássio ou ABAP (2,2'-azinobis- (2-amidinopropano) HCl) (ARNAO, 2000).

2.6.3 Atividade antioxidante total pela captura do radical livre DPPH[•]

O método DPPH (BRAND-WILLIAMS; CUVÉLIER; BERSET, 1995) é baseado na captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) por antioxidantes (Figura 4). O DPPH é um radical livre que pode ser obtido diretamente por dissolução do reagente em meio orgânico. É um teste simples e amplamente empregado.

DPPH é um radical livre estável, não natural, cujas propriedades diferem dos radicais de oxigênio altamente reativos como os radicais hidroxil, alcoxil, superóxido, dentre outros, que apresentam um importante papel nos processos oxidativos biológicos. Várias séries de compostos químicos têm apresentado estreita correlação entre as atividades sequestradora de DPPH e antioxidante, determinada em modelos biológicos e não biológicos.



Figura 4 - Estabilização do radical livre DPPH[•].

Fonte: RUFINO, et al. 2007b.

Compostos como polifenóis tem a capacidade de deslocar elétrons, conferindo a estes compostos propriedades oxidáveis. Por isso, o ensaio de atividade sequestradora do radical livre DPPH se apresenta como um teste de prognóstico de uma potencial atividade antioxidante e pode ser empregado para triagem de compostos químicos sintéticos e produtos naturais. O ensaio fundamenta-se na propriedade do DPPH apresentar uma forte absorção no espectro visível, comprimento de onda de 515nm, caracterizado por uma coloração violácea intensa, devido à presença de radicais livres. Quando o DPPH é colocado em presença de substâncias capazes de sequestrar radicais livres, a absorção é inibida, resultando em uma descoloração estequiométrica em relação ao número de elétrons retirados e independente de qualquer atividade enzimática. O grau de descoloração indica a capacidade sequestradora de radical livre (OZBEN, 1998).

O princípio do método consiste na capacidade do DPPH reagir com doadores de hidrogênio. Na presença de substâncias antioxidantes o mesmo recebe H⁺ sendo então reduzido. Pode ser facilmente detectado por espectroscopia devido a sua intensa absorção na região visível. A capacidade da amostra de reduzir o DPPH, ou seja, evitar sua oxidação é evidenciada pela porcentagem de DPPH restante no sistema. Então, a porcentagem de DPPH restante é proporcional à concentração de antioxidante. O radical DPPH é estável, de coloração púrpura, porém quando reduzido passa a ter coloração amarela (BRAND-WILLIAMS; CUVÉLIER; BERSET, 1995; BONDET; BRAND-WILLIAMS; BERSET, 1997).

2.6.4 Atividade antioxidante total pelo método da redução do ferro - FRAP

Pulido, Bravo e Saura-Calixto (2000) descrevem o método FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) – Poder Antioxidante de Redução do Ferro (Figura 5) como uma alternativa desenvolvida para determinar a redução do ferro em fluidos biológicos e soluções aquosas de compostos puros.

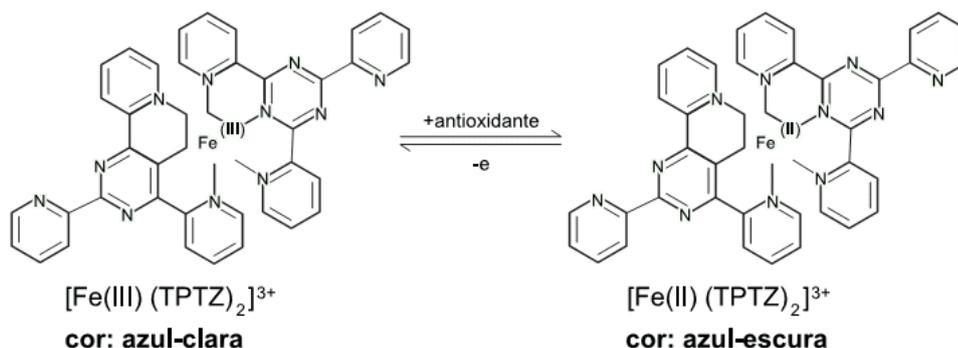


Figura 5 - Redução do complexo Fe^{3+} /tripiridiltriazina - TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) a Fe^{2+} .

Fonte: RUFINO, et al., 2006.

Este método se baseia na redução do ferro e não na captura de radicais livres como os demais métodos acima descritos. Em meio ácido, o complexo férrico tripiridiltriazina (Fe^{3+} /tripiridiltriazina - TPTZ) é reduzido à sua forma ferrosa (Fe^{2+}) de intensa cor azul na presença de antioxidantes, causando um aumento na absorbância a 595nm (PULIDO; BRAVO; SAURA-CALIXTO, 2000; Rufino et al., 2006).

O método pode ser aplicado não somente para estudos da atividade antioxidante em extratos de alimentos e bebidas, mas, também, para o estudo da eficiência antioxidante de substâncias puras, com resultados comparáveis àqueles obtidos com outras metodologias mais complexas.

2.7 TESTE ACELERADO EM ESTUFA (*Schaal Oven Test*)

A estabilidade de óleos adicionados de antioxidantes pode ser avaliada pela sua estocagem em condições normais de armazenamento e em condições aceleradas, nas quais análises periódicas são realizadas para acompanhar alterações químicas, físicas ou sensoriais. Além disso, podem-se mensurar alterações primárias e secundárias (OLIVEIRA, 2003).

Nos testes de oxidação acelerada as amostras são submetidas a condições extremas de degradação o que, possibilita a avaliação rápida de diferentes técnicas analíticas e verificação da eficácia dos antioxidantes. No teste acelerado em estufa, também conhecido como método de *Schaal*, o óleo é submetido à temperatura entre 60 a 65° C, na ausência de alimento, em um determinado período de tempo, com a finalidade de conhecer a sua estabilidade e prever sua vida útil. Os resultados fornecidos por este teste apresentam uma boa correlação com a avaliação efetuada em condições normais de armazenamento (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999; ANTONIASSI, 2001; GÓMEZ-ALONSO et al., 2007). A oxidação neste teste é geralmente mensurada pelo índice de peróxidos, sendo as amostras analisadas em intervalos regulares, diariamente ou semanalmente (ROSSEL, 1998; MAKHOUL; GHADDAR; TOUFEILI, 2006). Os principais compostos originados por este tipo de tratamento são os monômeros oxidados (MÁRQUEZ-RUIZ; PÉREZ-CAMINO; DOBARGANES, 1990).

Os antioxidantes, quando empregados de forma individual, não oferecem proteção contra a deterioração oxidativa em todos os produtos alimentares. A seleção do antioxidante apropriado é determinada pela sua compatibilidade com as propriedades alimentares do produto (KAUR e KAPOOR, 2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho é constituído de três estudos. O Estudo 1 avalia os efeitos do processamento hidrotérmico em escala industrial sobre parâmetros de composição química, atividade enzimática e teor de compostos fenólicos solúveis totais em aveia. O Estudo 2 avalia a atividade antioxidante de aveia processada em escala industrial, enquanto o Estudo 3 avalia a ação antioxidante de extratos de aveia na estabilidade de óleo de soja em teste de estocagem acelerada.

3.1 Material experimental

Para a realização dos experimentos 1 e 2 do trabalho foram utilizados grãos de aveia (*Avena sativa* L.), cultivar URS 21, safra 2008, adquiridos de produtores da região noroeste do estado do Rio Grande do Sul, pela Indústria de processamento de aveia “*Saboreal Cereais e Alimentos Ltda.*”, de Ajuricaba, RS. Este cultivar foi desenvolvido e selecionado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A seleção ocorreu a partir da linhagem UFRGS 952570-4, Genealogia: UFRGS 10 / CTC 84B993 lançada no ano de 2000.

Para a realização do experimento 3 do trabalho, além do material acima mencionado foi utilizado óleo de soja recém refinado e sem a adição de qualquer tipo de antioxidante e/ou ácido cítrico fornecido pela indústria de processamento de óleos vegetais *Olvebra Industrial S/A*, de Eldorado do Sul/RS.

3.2 Métodos

3.2.1 Obtenção dos flocos

O processamento realizado na indústria foi por batelada. A aveia foi limpa, classificada, descascada, polida e cortada entre 3 e 5 pedaços e a quantidade de 720kg colocada no tratador hidrotérmico, que consiste de uma câmara com altura de 1,5m, base inferior de 60 x 45cm, superior de 50 x 30cm, contendo três injetores de vapor para umedecer uniformemente todas as áreas da coluna durante a queda lenta e gradual das cariopses de grãos cortados e um agitador no interior da coluna para uniformizar o tratamento hidrotérmico. O equipamento contém controladores

que monitoram a injeção de vapor, a pressão interna e a temperatura do sistema. O tempo de retenção é variável, ocorrendo neste período aumento na temperatura das cariopses. Com a injeção de vapor a umidade das cariopses aumenta de 10% iniciais para 17%. O equipamento foi regulado com temperatura e pressão de vapor constantes de 110°C e 49,05kPa, respectivamente. O tempo de retenção das cariopses na coluna em cada processo variou de 37 minutos, sendo denominado convencional e de 110 minutos, denominado processo drástico.

Amostras de flocos de aveia, com teor médio de água de 7,5%, resultantes de cada processo foram coletadas, identificadas, resfriadas, embaladas e conduzidas ao Laboratório de Cereais do Centro de Pesquisa em Alimentação – CEPA da Universidade de Passo Fundo – UPF.

3.2.2 Obtenção das frações

Os flocos de aveia foram submetidos à moagem em moinho de martelos Trapp, modelo TRF 70 (Brasil), com peneira de 14 mesh de abertura (1,18mm) e fracionadas em aparelho Retsch, modelo 1000 (Alemanha), utilizando o conjunto de peneiras 28 e 50 mesh de abertura (0,59 e 0,30mm, respectivamente). A fração retida na peneira de 28 mesh foi submetida à nova moagem em moinho rotor Tecnal modelo TE 651 (Brasil), com peneira de 20 mesh de abertura (0,84 mm) e novamente fracionada, obtendo-se as frações denominadas “farinha” e “farelo”. Outra fração, denominada “integral” foi obtida pela moagem dos flocos de aveia em granulometria inferior a 28 mesh. As três frações farinha, farelo e integral foram identificadas e armazenadas hermeticamente a -20° C até o momento das análises.

3.2.3 Composição centesimal

Os teores de proteína bruta, lipídios, carboidratos e fibra alimentar total foram determinados em base seca no aparelho Perstorp Analytical NIRSystems modelo 5000, (Suécia), por meio de espectrofotometria do infravermelho proximal, através do programa New Infracsoft International Software.

As curvas de determinação de proteínas, lipídios e fibra alimentar e carboidratos foram construídas no laboratório de análises físico-químicas do Centro de Pesquisas em Alimentação – CEPA da Universidade de Passo Fundo – UPF, utilizando os métodos n° 991.20 (AOAC, 2000), n° 920.39 (AOAC, 2000), n° 993.19 (AOAC, 2000), método número 995.16 (AOAC, 1997), respectivamente. O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, com circulação natural de ar, por 24 horas, de acordo com o método oficial de análise de sementes preconizada pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 1992). A matéria mineral foi determinada através da calcinação da matéria orgânica e inorgânica volátil a temperatura de 600°C conforme método descrito pelo Diário Oficial da União - 17/09/91 seção 1 - pág. 19819 e 19820 (BRASIL, 1991).

3.2.4 Atividade da enzima lipase

A atividade residual da enzima lipase foi determinada de acordo com o método proposto por Kaur, Ramamurthy e Kothari (1993), através do preparo de substrato pela homogeneização de 2g de álcool polivinílico, 40mg de desoxicolato de sódio e 50mL de óleo de oliva em 100mL de tampão fosfato 0,2M, pH 7,4 por 2,5 minutos. A seguir, 2g de amostra foram dispersas em 5mL de substrato, incubado a 38°C por 24 horas, sendo a reação paralisada pela adição de 20mL de solução de álcool etílico e acetona (1:1), neutralizada. A atividade de lipase foi expressa em porcentagem de hidrólise com base no índice de saponificação do substrato.

3.2.5 Atividade da enzima peroxidase

A atividade residual da enzima peroxidase foi determinada de acordo com o método proposto por Ekstrand, Gangby e Akesson (1992) com adaptações. Uma massa de 0,625g de amostra dissolvidas em 25mL de tampão TRIS-HCL 0,2M, pH 8,5 foram agitadas por 10 minutos e centrifugadas por 15 minutos a 2000 G. Uma alíquota de 0,5mL do sobrenadante foi misturada com 3mL da solução de substrato, realizando-se imediatamente a leitura da absorbância em espectrofotômetro Marca Unico, modelo 2100 (EUA) em comprimento de onda de 420nm, utilizando-se o substrato como branco para zerar o equipamento. O substrato foi preparado pela

homogeneização de 1,55mL de guaiacol 50mM, 0,565mL de peróxido de hidrogênio 20mM e 12,5mL de etanol 5% em tampão acetato de sódio 0,1M, pH 5,0 qsp 250mL. Uma atividade de peroxidase corresponde ao aumento de 0,001 na absorbância a 420nm.min⁻¹.g⁻¹ de amostra.

3.2.6 Determinação do teor de β -glicanas

A determinação do teor de β -glicanas foi realizada conforme método nº 995.16 proposto pela AOAC (1997). Este método é um procedimento rápido e direto para determinação de $\beta(1\rightarrow3)$ e $(1\rightarrow4)$ glicanas em amostras gelatinizadas de farinhas usando enzimas altamente purificadas de lichenase e β -glicosidase. As β -glicanas foram hidrolisadas pela lichenase obtendo-se oligossacarídeos e quantitativamente clivadas a glicose pela β -glicosidase. A glicose é medida usando glicose oxidase-peroxidase e os resultados expressos em porcentagem de β -glicanas.

3.2.7 Preparo dos extratos

As amostras das frações de aveia (farinha, farelo e integral) obtidas dos dois tratamentos hidrotérmicos foram desengorduradas em extrator Soxhlet, com solvente hexano, por 2 horas a 30°C. Os extratos foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Adom e Liu (2002), com adaptações, com 2,5g de amostra, utilizando como solvente extrator solução aquosa de etanol 80 % (v.v⁻¹). A extração (2 x 5mL) foi procedida sob agitação mecânica e ao abrigo da luz no intervalo de 10 minutos, sendo a centrifugação realizada a 2500G. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro Whatman nº 1, transferido para balão de fundo redondo e o etanol rota evaporado com uso de vácuo a 45°C até obter uma suspensão viscosa, com aspecto de mel. Para as determinações de compostos fenólicos solúveis totais e atividade antioxidante pelo método ABTS a suspensão foi ressuspendida em 20mL de água, enquanto que, para as análises de atividade antioxidante pelos métodos DPPH e FRAP, foi ressuspendida em 20mL de metanol. No experimento 3 a suspensão foi ressuspendida diretamente no óleo de soja.

3.2.8 Compostos fenólicos solúveis totais

A concentração dos compostos fenólicos solúveis totais (CFST) dos extratos foi determinada em espectrofotômetro UV/Vis, Unico, modelo 2100 (EUA), que opera na faixa de comprimento de onda de 200 a 1100nm, de acordo com o método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ORTHOFER; LAMUELA-RAVENTÓS, 1999; IQBAL; BHANGER; ANWAR, 2005), com leitura da absorvância em 764nm. Os resultados foram expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico (EAG) por 100 gramas de amostra. Uma alíquota de 0,5mL da amostra diluída foi misturada com 2,5mL do reagente de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,0mL de carbonato de sódio 7,5%. A mistura foi agitada com auxílio do agitador de tubos Phoenix, modelo AP 56 (Brasil) e deixada em repouso por 5 minutos em banho maria Tecnal, modelo 0541 (Brasil), a 50°C, ao abrigo da luz. O aparelho foi zerado com água destilada e a concentração do conteúdo de fenólicos totais foi medida e seu valor comparado com curva padrão de ácido gálico.

3.2.9 Atividade antioxidante pelo método ABTS^{•+}

Para determinar a atividade antioxidante utilizou-se o método descrito por Rufino et al. (2007a). O radical ABTS^{•+} foi preparado a partir da reação de 5mL da solução estoque de ABTS 7mM com 88µL da solução de persulfato de potássio. A mistura foi mantida ao abrigo da luz, em temperatura ambiente, por 16 horas. Em seguida, 1mL desta mistura foi diluída em álcool etílico até obter absorvância de $0,70 \pm 0,05$ em comprimento de onda de 734nm. A absorvância foi medida em espectrofotômetro Unico UV/Vis, modelo 2100 (EUA) no comprimento de onda de 734nm. A mistura reacional foi preparada, ao abrigo da luz, pela adição de 30µL da amostra e 3,0mL do radical ABTS^{•+}. Após o tempo de 6 minutos do preparo da mistura reacional foram lidas as absorvâncias. A atividade antioxidante total da amostra foi calculada em relação à atividade do antioxidante sintético Trolox, (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico), nas mesmas condições, e os resultados foram expressos em µMol TEAC.g⁻¹ (atividade antioxidante equivalente ao Trolox) (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).

3.2.10 Atividade antioxidante pelo método DPPH

A atividade antioxidante foi avaliada através da habilidade sequestrante de radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995) com modificações de Rufino et al. (2007b). Antes do início da análise, o espectrofotômetro foi zerado com metanol e a solução de DPPH foi diluída com metanol até atingir absorvância de $1,1 \pm 0,02$ a 515nm. Em tubos de ensaio foram adicionados, na ordem: 3,9mL da solução de DPPH, 90 μ L de metanol e 10 μ L de extrato de aveia ressuspenso em metanol. Um branco foi conduzido simultaneamente contendo metanol no lugar da amostra. A absorvância foi medida em espectrofotômetro Unico UV/Vis modelo 2100 (Brasil) no comprimento de onda de 515nm após a mistura reacional ser mantida em ambiente escuro a 23°C durante 30 minutos. A mistura de reação foi incubada por 24h a temperatura ambiente, ao abrigo da luz, para completar a reação. A absorvância foi novamente medida em espectrofotômetro a 515nm. A atividade antioxidante foi expressa em Trolox (μ Mol TEAC.100g⁻¹) de amostra, por comparação com curva padrão construída com Trolox na faixa de concentração de 50 a 150 μ Mol TEAC.

3.2.11 Poder redutor pelo método FRAP

O poder redutor dos extratos foram determinados de acordo com o método proposto por Rufino et al. (2006). Em ambiente escuro, uma alíquota de 90 μ L do extrato metanólico de aveia foi transferida para tubos de ensaio e em seguida foram adicionados 270 μ L de água destilada e 2,7mL do reagente FRAP. A mistura foi homogeneizada em agitador de tubos Phoenix, modelo AP 56 (Brasil) e mantida em banho-maria Tecnal, modelo 0541, Brasil, a 37°C por 30 minutos. A leitura das absorvâncias foi realizada em espectrofotômetro Unico UV/Vis modelo 2100 (EUA), no comprimento de onda de 595nm. Usou-se o reagente FRAP como branco para zerar o espectrofotômetro. A atividade antioxidante total foi calculada através de curva padrão construída com sulfato ferroso, na faixa de concentração de 1000 a 5000 μ M sulfato ferroso e os resultados foram expressos em μ M sulfato ferroso.g amostra⁻¹.

3.2.12 Oxidação acelerada em estufa (*Schaal Oven Test*)

O volume de 250mL de óleo de soja contendo $2500\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de extrato de cada uma das frações de aveia (farinha, farelo e integral) provenientes dos tratamentos hidrotérmicos convencional e drástico, bem como óleo contendo $20\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de antioxidante sintético TBHQ e controle, sem adição de antioxidante sintético e ácido cítrico foram divididos, em sete porções de 35mL cada em bequers de 100mL. Os bequers foram identificados e as amostras submetidas a estresse oxidativo térmico em estufa com circulação forçada de ar a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$ durante 18 dias, totalizando 56 tratamentos. As amostras foram retiradas nos tempos 0, 3, 6, 9, 12, 15 e 18 dias, para a realização dos ensaios, em duplicata.



Figura 6 – Amostras de óleos vegetais durante o *Schaal Oven Test*.

3.2.13 Acidez em ácido oléico

A determinação da acidez dos óleos foi realizada de acordo com o método descrito por Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). A quantidade de 2g de amostra foi dissolvida em erlenmeyer de 125mL com 25mL da solução neutra de álcool-éter. À solução foram adicionados 0,5mL de fenolftaleína a 1% e realizada a titulação com NaOH 0,01N padronizada, até o aparecimento de coloração rósea

permanente por 30 segundos. Os resultados foram expressos em percentual de acidez em ácido oléico.

3.2.14 Índice de peróxidos

O índice de peróxidos foi determinado de acordo com AOAC (2000). Este método determina a quantidade de oxigênio ativo, calculada em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000g de óleo, medida a partir do iodo liberado do iodeto de potássio oxidado pelos peróxidos presentes no óleo, sob as condições do teste. Para isso foram pesadas $5g \pm 0,05$ da amostra em frasco erlenmeyer de 250mL, com tampa esmerilhada e então se adicionou 30mL da solução de ácido acético-clorofórmio sob agitação até a amostra se dissolver na solução. Na sequência foram adicionados 0,5mL de solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Decorrido o tempo foram acrescentados 30mL de água e a solução foi titulada lentamente com tiosulfato de sódio 0,1N com constante e vigorosa agitação até que a cor amarela tivesse quase desaparecido. Em seguida, foram adicionados 0,5mL de solução indicadora de amido a 1% e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Os resultados foram expressos em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de matéria graxa.

3.2.15 Teste do Ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA)

Este teste é baseado na reação do ácido tiobarbitúrico com os produtos de decomposição dos hidroperóxidos. Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído (MA), um aldeído com 3 átomos de carbono. Neste ensaio, uma molécula de MA reage com duas moléculas de TBA para formar um complexo de cor vermelha, o qual absorve a 532-535nm. A reação ocorre em meio ácido (pH 1-2) e a alta temperatura (100°C), no sentido de aumentar a sua velocidade e sensibilidade (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

O valor de TBA foi determinado conforme descrito pela AOCS (2001), método Cd 19-90, com adaptações. O valor de TBA é definido como o aumento na medida de absorbância a 530nm, devido a reação de 1mg de amostra por mL de volume, com o

2-thiobarbituric acid. Para o teste pesou-se precisamente 0,05g da amostra em um balão de 10mL, dissolveu-se a amostra em um pequeno volume de 1-butanol e completou-se o volume com o mesmo solvente. Transferiu-se 2mL da solução de cada amostra para tubos teste e adicionou-se 5mL da solução de TBA. Os tubos foram tampados, agitados e colocados em banho maria termostaticado Tecnal, modelo 0541 (Brasil), a 95°C por 120 min. Decorrido o tempo removeu-se os tubos do banho e esfriou-se em água de torneira por 10 min. até temperatura ambiente. A absorbância da solução da amostra foi medida em comprimento de onda de 530nm em espectrofotômetro UV/Vis, Unico, modelo 2100 (EUA), usando água destilada como referência. Paralelamente foi preparado um branco cuja leitura não excedeu 0,1 em cubeta de 10mm. Os resultados foram expressos em valor de TBA, definido como a massa, em miligrama, de malonaldeído por quilograma de amostra.

3.2.16 Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta – (Absortividade em 232 e 270nm)

A análise espectrofotométrica na região do ultravioleta pode fornecer informações sobre a qualidade de um óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento. A oxidação de ácidos graxos poliinsaturados pode ser analisada pelo aumento da absortividade na faixa do espectro ultravioleta. Durante a oxidação, lipídios contendo dienos ou polienos apresentam uma alteração na posição de suas duplas ligações, resultado da isomerização e conjugação. A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação. Estes dienos e trienos apresentam intensa absorção nos comprimentos de onda 232 e 270nm, respectivamente, especificados no método (OLIVEIRA, 2003).

Para determinar a absortividade na região do ultravioleta foram utilizados como referência os métodos descritos por Instituto Adolfo Lutz (2008) e AOCS (2001), com adaptações. A amostra a ser analisada foi homogeneizada e filtrada através de papel de filtro à temperatura de aproximadamente 30°C. Aproximadamente 0,25g da amostra foram pesadas em um balão volumétrico de 25mL, dissolvidas com isoctano até completar o volume e homogeneizadas (solução A). Transferiu-se 5mL desta solução e diluiu-se a 25mL com isoctano em balão volumétrico (solução B). A

absorbância da solução A foi medida em comprimento de onda de 270nm usando o mesmo solvente como referência, em espectrofotômetro UV/Vis, Unico, modelo 2100 (EUA) previamente calibrado. Procedendo da mesma maneira, a absorbância da solução B foi medida a 232nm. Observou-se para que os valores das absorbâncias obtidas estivessem compreendidos na faixa de 0,1 a 0,8. Os resultados foram expressos como extinção específica ou absorvidade.

3.2.17 Delineamento experimental e análise estatística

Em cada um dos Estudos 1 e 2, o experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial 2 x 3 (dois tipos de processamento x três produtos), totalizando seis tratamentos, sendo realizadas duas repetições para cada tratamento e as análises em triplicata. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e nos modelos significativos as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P \leq 0,05$).

No Estudo 3 o experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial 2 x 3 x 7 (dois tipos de processamento x três frações de aveia x sete tempos de análise), mais uma amostra contendo antioxidante sintético TBHQ e outra amostra controle sem adição de antioxidante sintético e ácido cítrico, totalizando cinquenta e seis tratamentos, sendo realizadas as análises em duplicata. Os resultados obtidos foram submetidos às análises de variância (ANOVA), com emprego do software Sisvar® Version 5.3, Build 75 (FERREIRA, 2010) e nos modelos significativos as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância ($P \leq 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO I

EFEITOS DO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO EM ESCALA INDUSTRIAL SOBRE PARÂMETROS DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA, ATIVIDADE ENZIMÁTICA E TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS SOLÚVEIS TOTAIS EM AVEIA

Os valores de proteínas, lipídios, matéria mineral, umidade, fibra alimentar total e carboidratos determinados em base seca nas diferentes frações de aveia dos processos convencional e drástico estão apresentados nas Tabelas 1 a 6.

Tabela 1 - Teor de proteínas (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	C14,03 ^a ± 0,06	A19,39 ^a ± 0,42	B16,57 ^a ± 0,20
Drástico	C14,05 ^a ± 0,10	A18,60 ^b ± 0,15	B15,64 ^b ± 0,09

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 2 - Teor de lipídios (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Processamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	B6,87 ^a ± 0,06	A8.49 ^a ± 0,70	A8.26 ^a ± 0,65
Drástico	A7.49 ^a ± 0,06	A7.51 ^b ± 0,10	A7,90 ^a ± 0,11

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 3 - Teor de cinzas (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	C0,83 ^a ± 0,12	A2,70 ^a ± 0,05	B1,76 ^a ± 0,03
Drástico	C0,79 ^a ± 0,09	A2,72 ^a ± 0,02	B1,76 ^a ± 0,03

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 4 - Teor de água (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	A8,49 ^a ± 0,10	B7,42 ^a ± 0,51	C6,48 ^a ± 0,71
Drástico	A8,32 ^a ± 0,51	A7,64 ^a ± 0,05	B6,91 ^a ± 0,02

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 5 - Teor de fibra alimentar total (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	C8,23 ^a ± 0,00	A9,88 ^a ± 0,17	B9,72 ^a ± 0,26
Drástico	C8,14 ^a ± 0,24	A9,80 ^a ± 0,04	B8,88 ^b ± 0,02

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 6 - Teor de carboidratos (%) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	A73,60 ^a ± 0,50	C65,50 ^a ± 1,05	B69,70 ^b ± 0,81
Drástico	A73,10 ^a ± 0,13	C65,86 ^a ± 0,59	B71,14 ^a ± 0,03

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Os teores de proteína encontrados neste estudo foram ligeiramente influenciados pela drasticidade do tratamento hidrotérmico e variaram de um mínimo de 14,03% para a fração farinha e um máximo de 19,39% para o farelo, ambas do tratamento hidrotérmico convencional (Tabela 1). Estes resultados estão de acordo com Mälkki e Virtanen (2001) que obtiveram valores de proteína entre 12 e 18% para amostras de aveia grão e entre 12 e 20% para amostras de farelo de aveia. Simioni et al. (2007) encontraram valores percentuais médios de 14,45% ± 0,4 para cariopses de aveia branca analisados. Em outro estudo, Milach et al. (2000) analisaram 25 diferentes genótipos de aveia cultivados em diferentes ambientes do Sul do Brasil e o conteúdo de proteínas encontrado nos genótipos variou entre 12,7 e 16,9%. Os teores de lipídios (Tabela 2) variaram de 6,87 a 8,49%, estando de acordo com valores encontrados por Pedó e Sgarbieri (1997) em estudo para diferentes cultivares brasileiros de aveia, bem como com os valores entre 5,0 e 11% relatados por Mälkki e Virtanen (2001) para amostras de farelo de aveia. Sá, De Francisco e Soares (1998) estudando a variação da composição química da aveia após tratamento térmico, encontraram valores de lipídios de 8,67% em aveia tratada termicamente.

A determinação do teor de cinzas (Tabela 3) foi um importante indicativo para a diferenciação das frações avaliadas, pois a constituição do grão de aveia possui maior concentração de minerais na parte externa do grão.

Os valores encontrados neste estudo para a fibra alimentar total não apresentaram diferenças significativas entre os dois processamentos, porém foram

significativamente diferentes entre as frações (Tabela 5). Esses resultados estão de acordo com Miller et al. (1993) e Peterson (2001) que ao avaliarem os teores de fibra alimentar total em aveia, verificaram que a mesma variou estatisticamente entre as condições estudadas e durante os diferentes tempos de armazenamento. Em outro estudo Sá et al. (2000) encontraram teor de fibra alimentar total de 11,55 para o cultivar brasileiro IAC 7.

Nas Tabelas 7 e 8 estão apresentados os resultados das determinações da atividade residual das enzimas lipase e peroxidase nas frações farinha, farelo e integral provenientes dos processamentos industriais distintos.

Tabela 7 - Atividade residual da lipase (% hidrólise) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
hidrotérmico			
Convencional	C4,45 ^a ± 0,29	A10,09 ^a ± 0,96	B8,16 ^a ± 0,49
Drástico	C2,35 ^b ± 0,19	A10,64 ^a ± 0,16	B6,47 ^b ± 0,48

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 8 - Atividade residual da peroxidase (Abs_{420nm}.min⁻¹.g⁻¹) em frações de aveia tratadas hidrotermicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
hidrotérmico			
Convencional	C4160 ^a ± 484,42	A13060 ^a ± 1156,32	B6800 ^a ± 730,30
Drástico	C4140 ^a ± 596,43	A10060 ^b ± 779,40	B6090 ^b ± 358,33

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

As condições nas quais foi realizado o estudo foram suficientes para promover alteração significativa da atividade da lipase nas frações farinha e integral analisadas. Weber, Gutkoski e Elias (2002b), avaliando o efeito do tempo de imersão e da temperatura da água, observaram diminuição drástica nos valores de atividade de lipase em aveia, nos tratamentos com maior tempo de imersão e temperatura mais elevada.

De acordo com Marini, Gutkoski e Elias (2005), a enzima lipase é lábil ao calor e muito mais sensível ao calor úmido. Em outro estudo, Keying, Changzhong e Zaigui (2009) avaliaram a inativação da enzima lipase com o uso de aquecimento por microondas e encontraram valores percentuais de hidrólise para amostras de aveia que variaram de um mínimo de 3,3% a um máximo de 29,2%, com temperaturas variáveis de 101,3 a 105,9°C. Os percentuais de hidrólise encontrados neste estudo, com temperatura de 110°C variaram de 2,35% a 10,64%.

A peroxidase é uma enzima altamente termoestável, por isso as condições do processamento industrial utilizadas neste estudo não foram suficientes para observar a redução de sua atividade na fração farinha analisada. As frações farelo e integral provenientes do tratamento convencional apresentaram atividade de peroxidase mais elevada quando comparada ao processamento drástico, porém, considerando-se os estudos de Marini, Gutkoski e Elias (2007), que observaram decréscimo na atividade de lipase e peroxidase com secagem estacionária a partir de 80°C, pode-se afirmar que, pelas condições de temperatura e pressão de vapor empregado neste estudo, houve inativação parcial da atividade enzimática da peroxidase.

Os teores de β -glicanas encontrados neste estudo variaram de 1,50% na fração farinha a 6,56% na fração farelo (Tabela 9).

Pode-se observar que a intensidade do tratamento hidrotérmico industrial não promoveu redução do teor desta fibra, porém os valores foram significativamente diferentes entre as frações nos dois tempos de retenção estudados. Sá et al. (2000), trabalhando com genótipos brasileiros observaram valores de β -glicanas entre 3,51 e 6,50g.100⁻¹, similares aos valores encontrados neste estudo.

Tabela 9 - Teor de β -glicanas (%) em frações de aveia tratadas hidrotérmicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	C1,66 ^a ± 0,14	A6,56 ^a ± 0,11	B3,86 ^a ± 0,36
Drástico	C1,50 ^a ± 0,12	A6,24 ^a ± 0,02	B3,12 ^a ± 1,11

Resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

O teor de β -glicanas na aveia é variável, depende do cultivar e é influenciado por fatores genéticos e ambientais, além disso sua solubilidade e extração podem ser afetadas pelo processamento (WOOD, 2001; 2007). Wood, Weisz e Blackwell. (1991) estudando as frações grossas e finas de onze cultivares de aveia separadas por procedimento simples de moagem encontraram diferenças significativas em β -glicanas, tanto na cariopse (3,91 a 6,82%), quanto no farelo (5,81 a 8,89%). Em outro estudo, Wood (1992) encontrou para a aveia integral sem casca teores que variaram de 3,4 a 4,8%; para o farelo 5,8 a 8,8%; para o farelo comercialmente disponível 7 a 10% e para a goma de aveia aproximadamente 78%. As variações nos teores de β -glicanas encontradas nas diferentes frações neste estudo confirmam os dados encontrados pelos autores.

Os compostos fenólicos, em função de suas características químicas podem ser parcialmente solubilizados no vapor d'água durante o tratamento hidrotérmico da aveia. A concentração de compostos fenólicos solúveis totais encontrada neste estudo diferiu significativamente entre os processamentos utilizados para todas as frações estudadas, apresentando valores mais elevados quando o tratamento utilizado foi mais brando (convencional). Entre as frações os valores foram superiores nas frações ricas em farelo, seguida da integral e farinha, para os dois processos estudados (Tabela 10).

Tabela 10 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais – CFST (mg EAG.100g⁻¹ amostra) em frações de aveia tratadas hidrotêrmicamente a 110°C, 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Tratamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	C394,75 ^a ± 3,82	A717,50 ^a ± 10,15	B662,00 ^a ± 7,38
Drástico	C279,00 ^b ± 21,86	A493,00 ^b ± 2,93	B437,00 ^b ± 2,68

¹compostos fenólicos solúveis totais, expresso como mg de equivalente ácido gálico -EAG- por 100g de amostra; resultados expressos como média ± desvio padrão; Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Os valores foram superiores nas frações ricas em farelo, seguida das frações integral e farinha para os dois tratamentos estudados. Todas as frações analisadas do tratamento drástico apresentaram valores significativamente inferiores daqueles obtidos para as mesmas frações do processamento convencional. Houve diferença estatisticamente significativa ($P \leq 0,05$) para todas as frações e processos analisados.

A concentração média de fenólicos totais encontrada nas frações de aveia provenientes dos tratamentos hidrotêrmicos analisados foi relativamente elevada quando comparada à média dos valores do total de compostos fenólicos (268mg EAG.100 g⁻¹farelo) da fração farelo de trigo de diferentes variedades descrita por Iqbal, Bhangar e Anwar (2007). O conteúdo de compostos fenólicos analisados por Iqbal, Bhangar e Anwar (2005) em farelo de arroz de diferentes genótipos foram significativamente diferentes e variaram entre valores mínimos de 251 a máximos de 359mg EAG.100g⁻¹. Serpen et al (2008) estudaram o conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais em diversos cereais e encontraram valores de 285mgGAE.100g⁻¹ para grãos de aveia descascados e moídos.

Gray et al. (2000) extraíram lipídios polares com isopropanol e analisaram o conteúdo de compostos fenólicos totais por quimiluminescência em frações de aveia ricas em amido e em frações ricas em farelo. Foram encontrados valores médios de 82,3mg/kg de atividade antioxidante para as frações ricas em farelo, significativamente maiores do que os valores médios de 43,3mg/kg encontrados nas

frações ricas em amido. Os resultados obtidos neste estudo confirmam aqueles encontrados pelos autores onde frações de aveia ricas em fibras contêm maior concentração de compostos fenólicos, quando comparadas às frações ricas em amido. Além disso, pode-se afirmar que a intensidade do processamento hidrotérmico industrial, no tempo de 110 minutos de retenção na coluna, degradou pela metade a concentração destes compostos nas frações analisadas.

A análise conjunta dos resultados das Tabelas 1 a 10 permite verificar que as características químicas das frações de aveia analisadas foram pouco afetadas pelo aumento do tempo de retenção na coluna de tratamento hidrotérmico da aveia processada em escala industrial. O mesmo foi observado para os teores de fibra alimentar total e fibra alimentar solúvel β -glicanas analisados, que estão de acordo com dados encontrados na literatura. Por outro lado, foi possível observar redução da atividade enzimática das enzimas lipase e peroxidase na maioria das frações analisadas, bem como perda de aproximadamente 50% do conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais com o aumento da intensidade do tratamento hidrotérmico aplicado neste estudo. Por isso é importante a indústria monitorar a intensidade do tratamento hidrotérmico aplicado a fim de preservar tais compostos nos produtos de aveia destinados à comercialização e consumo

4.2 ESTUDO II

ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE AVEIA PROCESSADA EM ESCALA INDUSTRIAL

4.2.1 Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais

Diferentes métodos de análise de polifenóis têm sido publicados (ANTOLOVICH et al., 2002; TSAO e DENG, 2004). Normalmente são classificados como aqueles que quantificam o conteúdo total de fenólicos ou como os que determinam um grupo específico ou classe de compostos fenólicos (ROBARDS, 2003). Os compostos fenólicos, em função de suas características químicas podem ser parcialmente solubilizados no vapor d'água durante o tratamento hidrotérmico da aveia. A concentração de compostos fenólicos solúveis totais encontrada neste estudo diferiu significativamente entre os processamentos utilizados para todas as frações

estudadas, apresentando valores mais elevados quando o tratamento utilizado foi mais brando (convencional) (Figura 7).

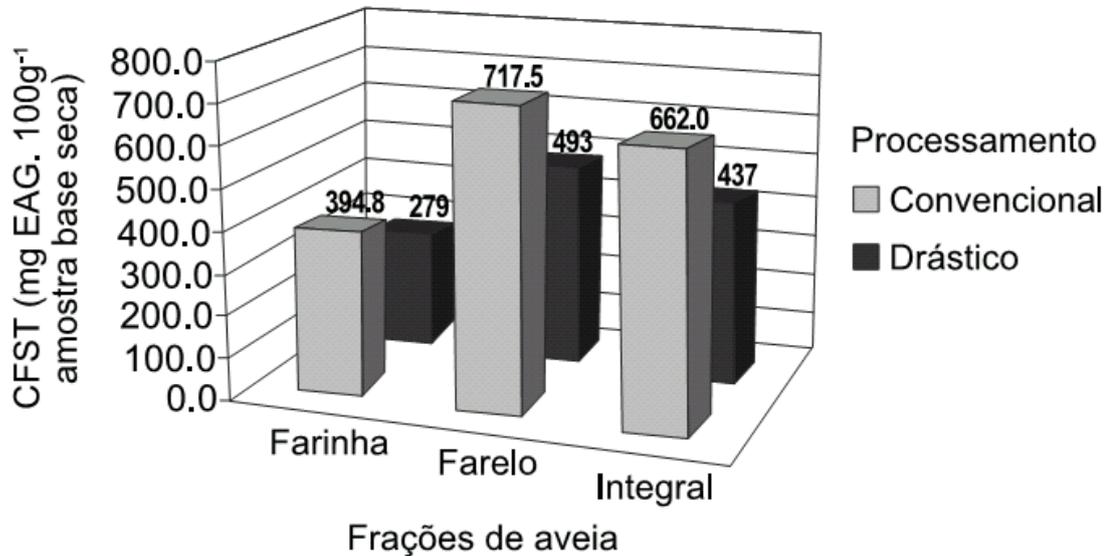


Figura 7 - Conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais (CFST) em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Pela avaliação da distribuição dos polifenóis no grão de aveia, foi possível observar que a fração farelo concentra o maior percentual dos compostos fenólicos presentes em relação à fração farinha analisada e que a intensidade do tratamento hidrotérmico utilizado neste estudo provocou a perda destes compostos em todas as frações analisadas.

Estes resultados estão de acordo com Peterson (2001) que afirma que os compostos fenólicos na aveia estão associados principalmente ao pericarpo. Levando em consideração que as concentrações de compostos fenólicos totais encontrados neste estudo atingiram, 717,50mg EAG/100g de amostra seca na fração farelo do processamento convencional, pode-se afirmar que a fração farelo, rica em fibras, representa uma fonte 80% superior de compostos fenólicos, quando comparada à fração farinha, rica em amido, bem como que a intensidade do tratamento hidrotérmico industrial, necessário para a estabilização enzimática, pode reduzir significativamente a concentração destes compostos em produtos comerciais

de aveia, porém não indica necessariamente a redução de sua capacidade antioxidante *in vivo*, na mesma proporção.

4.2.2 Atividade antioxidante pelo método DPPH

Desenvolvido por Brand-Willams, Cuvelier e Berset (1995), o método se baseia na transferência de elétrons de um composto antioxidante para um radical livre, o DPPH[•] (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), que ao se reduzir perde sua coloração púrpura, com redução da absorbância na região visível em comprimento de onda de 515nm. Desta forma, avalia apenas o poder redutor do antioxidante, que ao doar elétrons se oxida e por isso não detecta substâncias pró-oxidantes (DUARTE-ALMEIDA et al., 2006).

Neste estudo, foram observadas diferenças significativas entre todas as frações e tratamentos hidrotérmicos aplicados sendo os valores máximos de atividade antioxidante encontrados nas frações provenientes do tratamento convencional ($113,00\mu\text{MolTEAC}\cdot 100\text{g}^{-1}$). Os menores valores foram observados na fração farinha do tratamento drástico ($77,25\mu\text{MolTEAC}\cdot 100\text{g}^{-1}$). (Tabela 11).

Tabela 11 - Atividade antioxidante pelo método DPPH ($\mu\text{Mol TEAC}\cdot 100\text{g}^{-1}$ amostra) em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

		DPPH ²		
Processamento	Frações			
hidrotérmico	Farinha	Farelo	Integral	
Convencional	C96,00 ^a ± 1,00	A113,00 ^a ± 0,71	B101,50 ^a ± 0,61	
Drástico	C77,25 ^b ± 1,10	A97,00 ^b ± 0,08	B88,75 ^b ± 0,84	

² atividade antioxidante pelo método DPPH, expresso como $\mu\text{Mol TEAC}$ por 100g de amostra, resultados expressos como média ± desvio padrão; Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Assim como na concentração de compostos fenólicos solúveis totais, também foram observadas diferenças na atividade antioxidante nos dois tratamentos, demonstrando variabilidade nessa característica dentro dos tratamentos e frações estudadas.

Em outro estudo, Peterson, Emmons e Hibbs (2001) encontraram valores decrescentes para a concentração de fenólicos totais com o aumento da redução do pericarpo. O declínio nos valores da concentração de fenólicos totais com o aumento do percentual de massa removida está de acordo com os ensaios de atividade antioxidante e DPPH, indicando que a medida de compostos fenólicos totais deve contribuir para a atividade antioxidante.

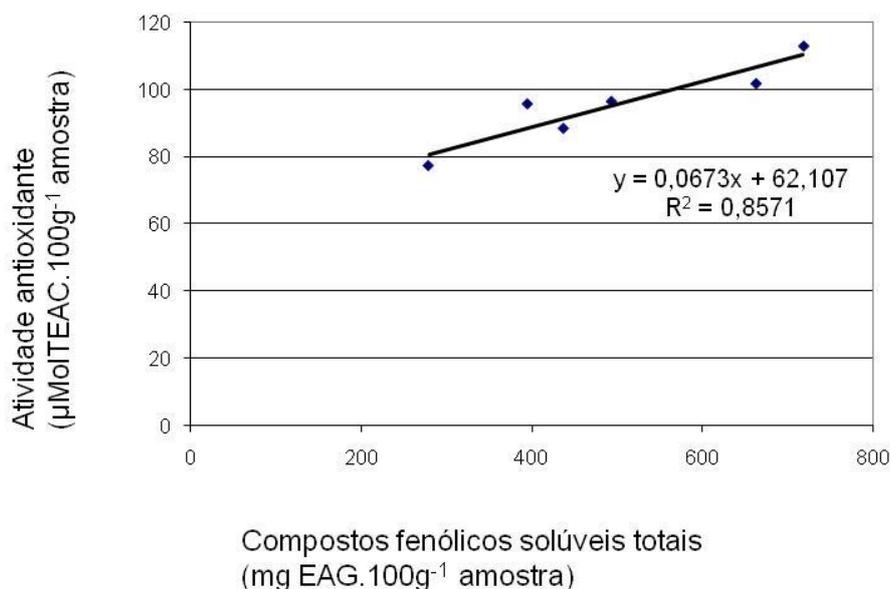


Figura 8 - Correlação entre a atividade antioxidante pelo método DPPH e a concentração de compostos fenólicos solúveis totais em frações de aveia nos processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, com tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

A atividade antioxidante dos extratos obtidos pelo método DPPH está correlacionada positiva e significativamente ($R^2 = 0,8571$) com a concentração de compostos fenólicos solúveis totais (Figura 8), indicando que os compostos fenólicos estão entre os principais responsáveis pela atividade antioxidante nos extratos das frações de aveia avaliados. Correlação semelhante para grãos de arroz foi

observada por Walter (2009), Goffman e Bergman (2004) e Shen et al. (2009), sendo também observada para outros alimentos, como amora, mirtilo, linhaça, trigo, aveia e ginseng, entre outros (VELIOGLU et al., 1998; ADOM e LIU, 2002; CHOI; JEONG; LEE, 2007; CÉSPEDES et al., 2008).

4.2.3 Atividade antioxidante pelo método ABTS^{•+}

Os valores encontrados para a atividade antioxidante, pelo método ABTS^{•+}, foram superiores no processamento convencional para todas as frações utilizadas, porém, neste processo não foram encontradas diferenças significativas entre as frações farelo e integral. A menor atividade antioxidante equivalente ao Trolox foi observada na fração farinha do processo drástico, o que indicou diferença na atividade antioxidante dessa fração em relação às demais avaliadas, bem como entre os tratamentos hidrotérmicos utilizados (Tabela 12).

Tabela 12 - Atividade antioxidante através do sequestro de radicais livres do ABTS^{•+} em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

ABTS ($\mu\text{Mol TEAC}\cdot\text{g}^{-1}$) ³			
Processamento hidrotérmico	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	B477,00 ^a ± 16,66	A547,75 ^a ± 23,01	A518,75 ^a ± 24,82
Drástico	C326,25 ^b ± 5,97	A520,00 ^b ± 15,76	B470,00 ^b ± 15,63

³ atividade antioxidante pelo método ABTS, expresso como $\mu\text{Mol TEAC}$ por grama de amostra; resultados expressos como média ± desvio padrão; Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Maior atividade antioxidante utilizando ensaio ABTS^{•+} em farelo de trigo de diferentes variedades foi observada por Iqbal, Bhangar e Anwar (2007). Em outro estudo Kuskoski et al. (2005), determinaram atividade antioxidante em polpas de frutas de grande consumo no mercado sul brasileiro (amora, uva, açaí, goiaba,

morango, acerola, abacaxi, manga, graviola, cupuaçu e maracujá), aplicando método ABTS^{•+} e os valores de atividade antioxidante equivalente ao Trolox encontrados pelos autores oscilaram entre valores mínimos de 2,0 e máximos de 67,6 $\mu\text{Mol TEAC/g}$ em peso fresco.

Serpen et al. (2008) determinaram a atividade antioxidante de vários cereais aplicando método ABTS^{•+}. Os valores de atividade antioxidante equivalente ao Trolox obtidos para aveia foram de 28,5 $\mu\text{Mol TEAC.g}^{-1}$, valores muito inferiores aos encontrados neste estudo.

Utilizando o método ABTS, Soares et al. (2008), encontraram o coeficiente de regressão entre o conteúdo de fenólicos totais e atividade antioxidante (ABTS) em bagaço de maçã igual a $R^2 = 0,9283$, $p < 0,05$. No estudo de Sun et al. (2002), foi encontrada uma relação direta ($R^2 = 0,9788$, $p < 0,01$) entre atividade antioxidante e o conteúdo de fenólicos totais em diferentes frutas.

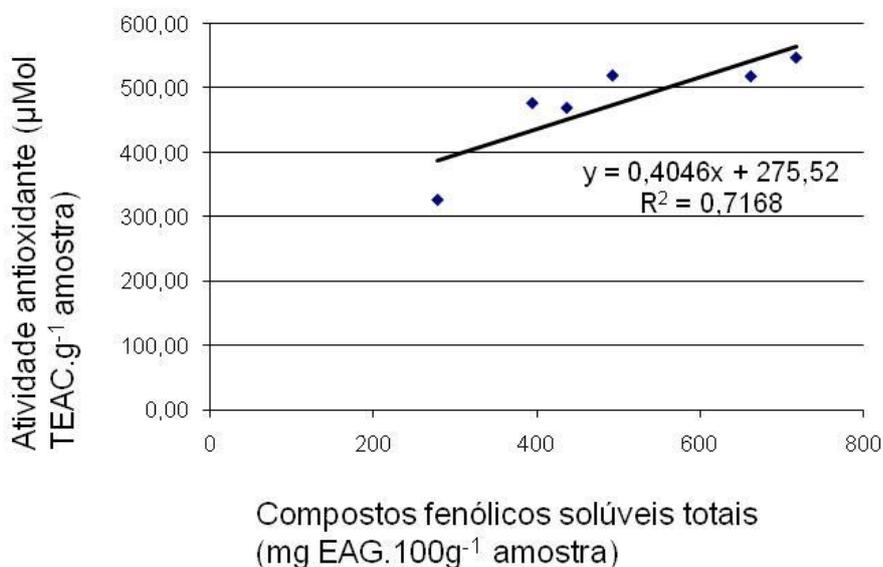


Figura 9 - Correlação entre a atividade antioxidante pelo método ABTS^{•+} e a concentração de compostos fenólicos solúveis totais em frações de aveia nos processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, com tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Os diferentes tratamentos hidrotérmicos avaliados neste estudo afetaram a atividade antioxidante das frações analisadas, de forma semelhante ao efeito sobre os compostos fenólicos solúveis totais, observando-se correlação significativa entre

a concentração de compostos fenólicos solúveis totais no grão e a atividade antioxidante através do emprego do método ABTS^{•+} ($R^2=0,7168$) (Figura 9).

4.2.4 Atividade antioxidante pelo método FRAP

Este método se baseia na redução do ferro e não na captura de radicais livres como os métodos DPPH[•] e ABTS^{•+}. Em meio ácido, o complexo férrico tripiridiltriazina (Fe^{3+} /tripiridiltriazina - TPTZ) é reduzido à sua forma ferrosa (Fe^{2+}) de intensa cor azul na presença de antioxidantes, causando um aumento na absorbância a 595nm (PULIDO; BRAVO; SAURA-CALIXTO, 2000; RUFINO et al., 2006). Os dados obtidos neste estudo apresentaram valores que variaram de 1607,75 a 4057,00 μ M sulfato ferroso.g⁻¹ amostra, sendo significativamente diferentes entre os processos e frações estudadas, com exceção das frações farelo e integral do processamento drástico (Tabela 13).

Tabela 13 - Atividade antioxidante pela determinação do poder redutor – Método FRAP em frações de aveia provenientes de processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, nos tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

FRAP (μ M sulfato ferroso / g amostra base massa seca) ⁴			
Processamento	Frações		
	Farinha	Farelo	Integral
Convencional	C2492,75 ^a ± 43,94	A4057,00 ^a ± 66,10	B3269,25 ^a ± 42,08
Drástico	B1607,75 ^b ± 57,45	A2923,25 ^b ± 15,91	A2862,50 ^b ± 48,95

⁴ atividade antioxidante pelo método FRAP, expresso como μ M sulfato ferroso por grama de amostra; resultados expressos como média ± desvio padrão; médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

De acordo com os estudos de Thaipong et al. (2006), que avaliaram a atividade antioxidante total de extratos obtidos de frutos de goiaba por diversos métodos, o método FRAP foi o que forneceu maior reprodutibilidade de dados e aquele que

apresentou uma elevada correlação com os teores de ácido ascórbico e grupos fenólicos.

A correlação entre a atividade antioxidante pelo método FRAP com a concentração de compostos fenólicos solúveis totais (Figura 10), foi positiva e significativa ($R^2 = 0,9056$). Isso confirma a interação entre atividade antioxidante pelo poder redutor e grupos fenólicos, podendo este método também ser utilizado para medir a atividade antioxidante em aveia.

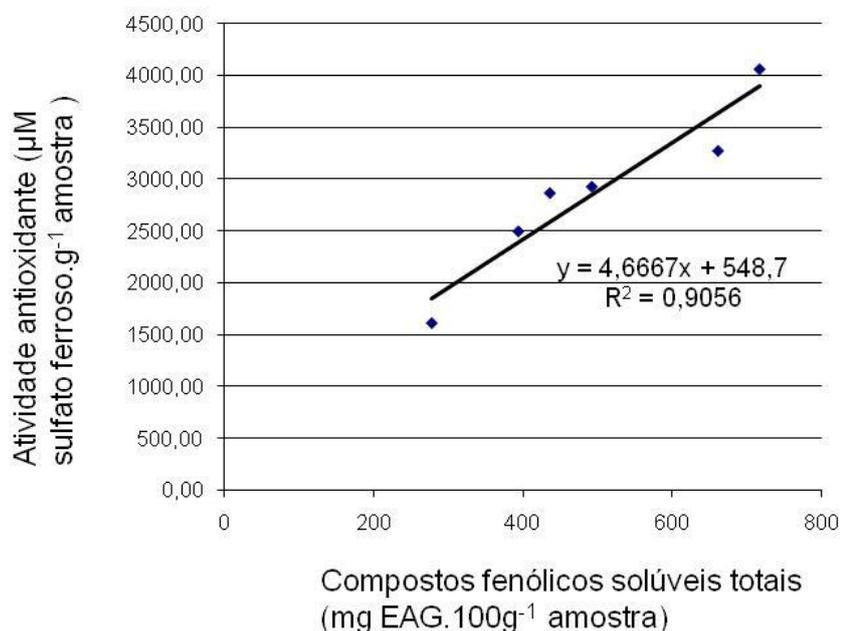


Figura 10 - Correlação entre a atividade antioxidante pelo método FRAP e a concentração de compostos fenólicos solúveis totais em frações de aveia nos processos hidrotérmicos a 110°C e 49,05kPa, com tempos de retenção na coluna de 37 minutos (convencional) e 110 minutos (drástico).

Diversas pesquisas têm demonstrado que os compostos fenólicos de diferentes fontes podem sofrer decomposição sob altas temperaturas e esse efeito é dependente das condições empregadas durante o processamento (temperatura, tempo, constituintes) (LARRAURI; RUPÉRES; SAURA-CALIXTO, 1997; PIGA; DEL CARO; CORDA, 2003). Portanto, a presença de compostos fenólicos solúveis totais está diretamente correlacionada à atividade antioxidante e a intensidade do processo hidrotérmico utilizado pela indústria de processamento de aveia.

A análise conjunta dos resultados das Tabelas 11 a 14 e das Figuras 7 a 10 permitiu verificar que o processamento industrial afetou o conteúdo de compostos fenólicos totais em produtos de aveia, bem como a atividade antioxidante. A indústria deve controlar a intensidade do tratamento hidrotérmico aplicado na aveia para que as perdas de antioxidantes sejam mínimas. Foi possível também observar correlação positiva e significativa entre o conteúdo de polifenóis e os métodos empregados para a medida da atividade antioxidante em aveia.

4.3 ESTUDO III

ACÇÃO ANTIOXIDANTE DE EXTRATOS DE AVEIA NA ESTABILIDADE DE ÓLEO DE SOJA EM TESTE DE ESTOCAGEM ACELERADA

4.3.1 Acidez em ácido oléico

O teste de oxidação acelerada, sob condições padronizadas, pela elevação de temperatura é uma forma eficiente para se verificar a estabilidade dos óleos ou a sua suscetibilidade à oxidação (ANTONIASSI, 2001). A decomposição dos glicerídios é acelerada por aquecimento e pela luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido livre. O óleo de soja utilizado para este estudo apresentou valores médios de umidade de 0,13%, e de acidez em ácido oléico de 0,109%, estando dentro dos parâmetros de qualidade estabelecidos pela RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005, publicada no DOU de 23/09/2005 para óleos e gorduras (BRASIL, 2005).

4.3.2 Estabilidade oxidativa do óleo de soja adicionado do extrato de frações de aveia

4.3.2.1 Índice de peróxidos

Os peróxidos são compostos intermediários instáveis, sobretudo a temperaturas elevadas. Os resultados médios de índice de peróxidos para os óleos contendo 2500mg.kg⁻¹ de extrato de cada uma das frações de aveia (farinha, farelo e integral), provenientes dos tratamentos hidrotérmicos convencional e drástico, submetidos ao teste acelerado em estufa a 63°C ± 2 por 18 dias, encontrados neste estudo, estão

apresentados na Tabela 14. Analisando os tratamentos hidrotérmicos dentro de cada tempo de aquecimento pode-se observar um aumento dos valores ao longo do período de estocagem, havendo diferença significativa entre os tempos de aquecimento.

Tabela 14 - Índice de peróxidos (meq.kg^{-1}) do óleo de soja com adição de 2500mg.kg^{-1} de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$).

Frações	Farinha		Farelo		Integral	
	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico
0	A0,0 ^e					
3	A3,0 ^e	A2,0 ^e	A2,0 ^e	A3,0 ^e	A3,0 ^e	A3,0 ^e
6	A13,5 ^e	A13,5 ^e	A10,5 ^e	A14,5 ^e	A13,0 ^e	A13,0 ^e
9	B67,0 ^d	A125,5 ^d	A144,5 ^d	A125,5 ^d	A101,5 ^d	A112,5 ^d
12	B144,5 ^c	A190,5 ^c	A153,5 ^c	A163,5 ^c	A180,0 ^c	A177,5 ^c
15	B188,5 ^b	A228,5 ^b	A252,0 ^b	A217,5 ^b	B208,5 ^b	A212,0 ^b
18	A499,0 ^a	B391,5 ^a	B443,0 ^a	B439,5 ^a	B451,5 ^a	A551,5 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Luzia e Jorge (2009) ao avaliarem óleo de soja com adição de 2.400mg.kg^{-1} de extrato de sementes de limão galego em teste de estufa a 60°C por 12 dias, encontraram valores para o índice de peróxidos de $10,54\text{meq.kg}^{-1}$ para o 6º dia de análise. Este resultado está em concordância com o encontrado neste estudo para o óleo com adição de 2500mg.kg^{-1} de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional ($10,5\text{meq.kg}^{-1}$). Considerando-se as demais frações de aveia nos diferentes tempos de análise, em até 6 dias não foi observada diferença significativa entre os extratos das diferentes frações estudadas, porém o valor encontrado para o óleo com extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional foi o mais próximo daquele recomendado pela legislação vigente no Brasil, que permite no máximo 10meq.kg^{-1} para o índice de peróxidos. A partir de

seis dias de estresse térmico até o 18º dia os valores encontrados foram muito superiores aos permitidos em óleos para consumo.

4.3.2.2 TBA – 2-Ácido tiobarbitúrico em óleos

O 2-Ácido tiobarbitúrico ou teste de TBA quantifica malonaldeído, que é um dos principais compostos de decomposição dos hidroperóxidos oriundos de ácidos graxos poliinsaturados formados durante o processo oxidativo. A formação destes compostos de ranço nas amostras de óleo de soja ocorreu de forma crescente no decorrer do tempo, conforme esperado. Os valores de TBA analisados periodicamente nas amostras de óleo armazenadas a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$ durante 18 dias (Tabela 15) indicaram que os extratos provenientes das 3 frações de aveia do tratamento hidrotérmico convencional não apresentaram variação estatística significativa até o 15º dia de análise, porém, o mesmo não foi observado nas amostras contendo extratos de frações oriundas do tratamento hidrotérmico drástico, sendo observadas variações significativas já no 3º dia de análise.

Tabela 15 - Valor de ácido tiobarbitúrico - TBA do óleo de soja com adição de 2500mg.kg^{-1} de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$).

Frações	Farinha		Farelo		Integral	
	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico
0	A0,009 ^f	A0,009 ^e	A0,009 ^c	A0,010 ^f	A0,009 ^e	A0,011 ^e
3	A0,037 ^e	A0,043 ^d	A0,073 ^b	B0,029 ^e	A0,057 ^d	A0,041 ^d
6	A0,074 ^d	A0,071 ^c	A0,077 ^b	B0,049 ^d	A0,077 ^c	B0,062 ^c
9	A0,098 ^c	B0,077 ^c	A0,096 ^a	B0,067 ^c	A0,078 ^c	A0,078 ^c
12	A0,105 ^{b^c}	A0,095 ^b	A0,098 ^a	B0,074 ^{bc}	A0,088 ^{bc}	A0,096 ^b
15	A0,120 ^b	A0,111 ^a	A0,102 ^a	B0,085 ^b	A0,099 ^b	A0,109 ^b
18	A0,172 ^a	B0,113 ^a	B0,107 ^a	A0,122 ^a	B0,117 ^a	A0,136 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Shahidi (1998), analisando a variação do valor de TBA para diferentes óleos vegetais e marinhos, sob condições de estocagem acelerada, encontrou resultados crescentes para o valor de TBA no decorrer do tempo, similares aos obtidos para o índice de peróxidos, sendo os óleos de soja e canola menos susceptíveis à oxidação do que os óleos marinhos testados. O teste de TBA apresenta certa limitação de uso para avaliar a evolução do processo oxidativo em óleos submetidos ao teste acelerado em estufa, provavelmente devido a sua complexidade química.

De qualquer forma, pode-se observar neste trabalho, que após o término do estresse térmico aos 18 dias de análise houve aumento progressivo nos teores de TBA, sendo o menor valor encontrado para o óleo com adição de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional, sugerindo esta fração como a que apresentou melhor resultado quando comparada ao índice de peróxido.

4.3.2.3. Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta – (Absortividade em 232 e 270nm)

A estabilidade de óleos e gorduras tem sido avaliada através da determinação da extinção específica pela absortividade em 232 e 270nm que é a medida quantitativa de dienos e trienos conjugados. A peroxidação de ácidos graxos insaturados é equivalente à variação da dupla ligação na formação de hidroperóxidos conjugados, que tem absorção máxima em comprimento de onda de 232nm. Os produtos secundários da oxidação dos hidroperóxidos conjugados, como as cetonas insaturadas, apresentam absorção máxima em 272nm (LUZIA e JORGE, 2009). Os valores médios encontrados neste estudo para a medida da absortividade em 232 e 270nm estão apresentados nas Tabelas 16 e 17.

Durante todo o período de aquecimento, foi possível observar um aumento progressivo dos teores de dienos conjugados a 232nm, porém sem diferença significativa entre as frações até o 9º dia de análise.

Tabela 16 - Absortividade em 232nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg⁻¹ de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a 63°C ± 2).

Frações	Farinha		Farelo		Integral	
	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico
0	A1,0 ^e	A1,0 ^g	A1,5 ^e	A1,0 ^f	A1,0 ^f	A1,5 ^f
3	A3,0 ^e	A4,0 ^f	A2,0 ^e	A3,5 ^f	A2,0 ^f	A3,0 ^f
6	A7,0 ^d	A7,0 ^e	A6,5 ^d	A6,5 ^e	A6,5 ^e	A6,0 ^e
9	A14,0 ^c	A14,0 ^d	A14,5 ^c	A14,0 ^d	A14,5 ^d	A13,5 ^d
12	B25,0 ^b	A29,0 ^c	B23,0 ^b	A33,5 ^c	A26,5 ^c	A26,0 ^c
15	A43,5 ^a	B35,5 ^b	A44,0 ^a	B39,0 ^b	A43,5 ^b	A44,5 ^b
18	B46,0 ^a	A51,0 ^a	B43,5 ^a	B48,0 ^a	B48,5 ^a	A67,5 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 17 - Absortividade em 270nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg⁻¹ de extratos das frações de aveia (farinha, farelo e integral) para cada tratamento (convencional e drástico) e tempo de estresse térmico (18 dias a 63°C ± 2).

Frações	Farinha		Farelo		Integral	
	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico	Conven- cional	Drástico
0	A0,99 ^c	A0,98 ^d	A0,95 ^f	A0,98 ^e	A1,01 ^e	A0,97 ^d
3	A1,11 ^d	B1,03 ^d	A1,05 ^f	A1,07 ^e	A1,07 ^e	B1,03 ^d
6	A1,22 ^{cd}	A1,27 ^c	A1,20 ^e	A1,23 ^d	A1,26 ^d	A1,19 ^c
9	A1,25 ^c	A1,30 ^c	A1,36 ^d	A1,25 ^d	A1,31 ^{cd}	A1,26 ^c
12	B1,29 ^c	A1,37 ^c	A1,61 ^c	B1,37 ^c	A1,39 ^c	B1,29 ^c
15	A2,10 ^b	B1,87 ^b	B2,03 ^b	A2,13 ^b	A2,22 ^b	A2,13 ^b
18	A2,91 ^a	B2,26 ^a	B2,67 ^a	B2,56 ^a	B2,77 ^a	A3,52 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Para a determinação dos trienos conjugados, analisados pela absorvidade a 270nm, houve similaridade estatística entre todas as frações até o 6º dia de análise, com exceção do óleo adicionado do extrato de farinha de aveia proveniente do tratamento hidrotérmico drástico que diferiu significativamente no 3º dia de análise.

Ruth, Shaker e Monrrissey (2001) evidenciaram redução de 23% no valor de dienos conjugados em óleo de linhaça, com adição de 4% de extrato metanólico de semente de soja. Em outro estudo Juntachote et al. (2007) observaram que o extrato etanólico de manjeriço retardou a formação de dienos conjugados durante a estocagem de carne de porco, evidenciando a utilização de extratos naturais com características polares contra a oxidação lipídica.

Vários estudos têm identificado os compostos antioxidantes em aveia. Esses compostos são conjugados substituídos do ácido hidroxicinâmico, com características polares que apresentam atividade antioxidante (PETERSON; EMMONS; HIBBS, 2001). Uma forma de avaliar a capacidade de antioxidantes naturais é compará-los aos antioxidantes sintéticos, contudo, esta avaliação é dependente do tipo de composto analisado e da concentração utilizada.

4.3.3 Comparação entre antioxidante natural de aveia e sintético TBHQ na estabilidade oxidativa de óleo de soja

De acordo com a RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005, publicada no DOU de 23/09/2005 (BRASIL, 2005) que estabelece parâmetros de qualidade e identidade para óleos e gorduras, o valor máximo permitido para o índice de peróxidos em amostras de óleos e gorduras refinadas (exceto azeite de oliva refinado e óleo de bagaço de oliva refinado) é no máximo 10meq.kg^{-1} . Valor próximo foi encontrado na amostra de óleo contendo 2500mg.kg^{-1} de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional, após 6 dias de estresse térmico. Este tratamento foi selecionado e comparado com óleo contendo 20mg.kg^{-1} de antioxidante sintético TBHQ. Também foi empregado uma amostra de óleo sem adição de antioxidantes, denominada controle.

4.3.3.1 Índice de peróxidos

A comparação entre os resultados médios de índice de peróxidos obtidos neste estudo está apresentada na Tabela 18. Para as amostras analisadas observou-se que aquela contendo extrato de farelo de aveia teve ação antioxidante similar ao TBHQ até o 6º dia de estresse térmico a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$, não apresentando diferenças significativas entre as amostras e com valores dentro dos limites estabelecidos pela legislação para o TBHQ e 0,5% superior para o farelo de aveia.

Nos demais períodos de análise houve diferença significativa no 9º e 15º dias e similaridade no 12º e 18º dias, porém os valores encontrados foram muito superiores àqueles permitidos para óleos vegetais (Figura 11).

Tabela 18 - Índice de peróxidos (meq.kg^{-1}) do óleo de soja com adição de 2500mg.kg^{-1} de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg^{-1} de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$.

Amostra / Tempo (dias)	Farelo (Convencional)	TBHQ	Controle
0	A0,0 ^d	A0,0 ^d	A0,0 ^f
3	A2,0 ^d	A3,0 ^d	A3,0 ^f
6	B10,5 ^d	B4,5 ^d	A57,5 ^e
9	B114,5 ^c	C30,0 ^d	A149,5 ^d
12	B153,5 ^c	B150,5 ^c	A351,0 ^b
15	B252,0 ^b	A300,5 ^b	AB276,0 ^c
18	B443,0 ^a	B468,5 ^a	A531,5 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

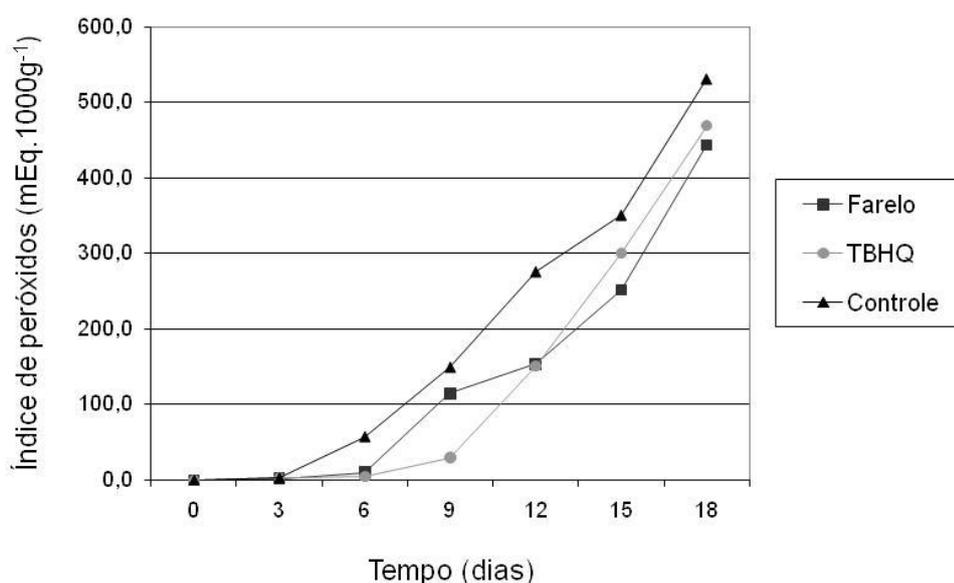


Figura 11 - Progressão do índice de peróxidos (meq.kg⁻¹) em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2.

Os valores de peróxidos do óleo adicionado de extrato de farelo de aveia foram, entretanto, inferiores ao do óleo controle, isento de antioxidantes, revelando que o extrato de farelo de aveia possui capacidade de inibir a oxidação lipídica, em proporções similares a do antioxidante sintético TBHQ, durante todo o período de estresse térmico, dentro das condições de realização deste estudo.

Andreo e Jorge (2007) observaram que o extrato de gengibre, o antioxidante sintético TBHQ e a mistura dos dois, quando adicionados ao óleo de soja, provocaram redução de 57, 90 e 92%, respectivamente, na formação de peróxidos após 12 dias de estocagem acelerada a 60° C.

Em outro estudo Rehman (2006) verificou que o extrato de cascas de citrus adicionado em óleo de milho, na concentração de 2000mg.kg⁻¹, apresentou efeito semelhante ao antioxidante sintético BHT na concentração de 200mg.kg⁻¹ na proteção contra a formação de peróxidos em teste de estocagem acelerada a 45° C por 6 meses. Considerando a afirmação de Abou-Gharbia et al. (1996) que 1 dia sob as condições de *Schaal Oven Test* é equivalente a 1 mês de armazenamento à

temperatura ambiente, pode-se afirmar que os resultados encontrados neste estudo são concordantes com óleo adicionado de extrato de farelo de aveia na concentração de 2500mg.kg^{-1} é capaz de prevenir a oxidação lipídica por 6 meses.

Neste estudo foi observado que a formação de hidroperóxidos após os 18 dias de aquecimento ocorreu em maior porcentagem no óleo controle, sem adição de antioxidantes, seguido do óleo adicionado de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional e do óleo com adição do antioxidante sintético TBHQ.

4.3.3.2 TBA – 2-Ácido tiobarbitúrico em óleos

Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído (MA). Analisando os resultados obtidos para cada amostra dentro de cada tempo, não foi observada diferença significativa entre o extrato de farelo de aveia e a amostra controle para os valores médios de TBA, durante todo o período de estresse oxidativo térmico (Tabela 19), indicando que os produtos de oxidação secundária dos óleos analisados reagiram com 2-ácido tiobarbitúrico, formando produtos de condensação, que puderam ser detectados a 530nm.

Tabela 19 - Valor de TBA do óleo de soja com adição de 2500mg.kg^{-1} de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg^{-1} de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$.

Amostra / Tempo (dias)	Farelo (Convencional)	TBHQ	Controle
0	B0,009 ^c	B0,009 ^e	A0,060 ^c
3	A0,073 ^b	B0,029 ^d	A0,079 ^{bc}
6	A0,077 ^b	B0,033 ^{cd}	A0,063 ^c
9	A0,096 ^a	B0,044 ^c	A0,094 ^b
12	A0,098 ^a	B0,086 ^b	A0,115 ^b
15	B0,102 ^a	B0,094 ^{ab}	A0,147 ^a
18	B0,107 ^a	B0,117 ^a	A0,156 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Os valores de TBA encontrados para as amostras de óleo com adição de $20\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de TBHQ diferiram significativamente das demais, sendo este antioxidante sintético mais eficiente que a concentração do antioxidante natural de aveia utilizada neste estudo para a decomposição de hidroperóxidos oriundos da oxidação secundária.

A Figura 12 representa o gráfico valor de TBA x tempo das três amostras analisadas. Verifica-se que a partir do tempo nove dias o óleo controle apresentou valores de TBA superiores àqueles com adição de antioxidante natural de aveia e TBHQ (sintético), o que demonstra a maior oxidação lipídica do mesmo.

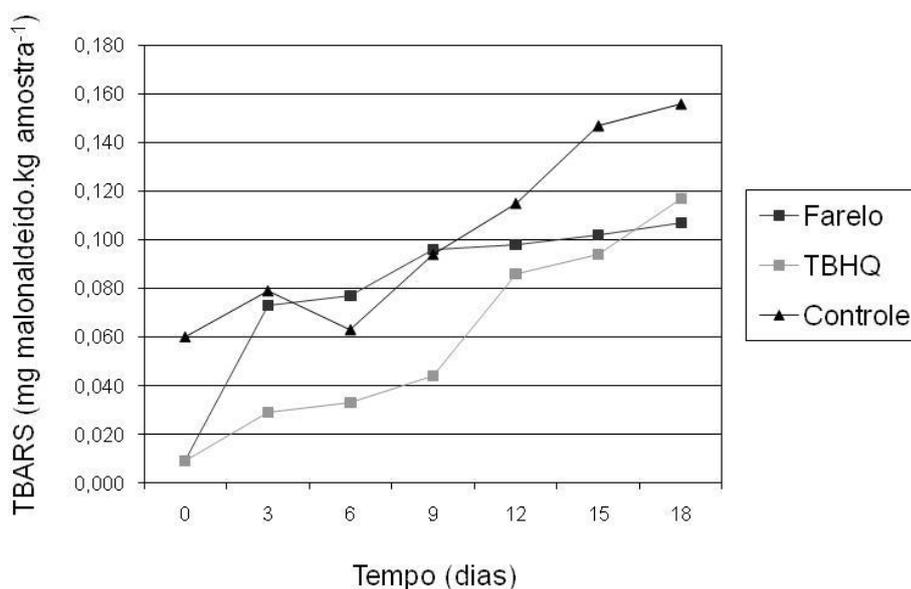


Figura 12 - Progressão do valor de TBA em amostras de óleo de soja com adição de $2500\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de $20\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$.

Zainol et al. (2003) avaliaram a atividade antioxidante dos extratos de quatro espécies de centela asiática (*Centella asiatica* (L.) Urban) usando os métodos de tiocianeto férrico (FTC) e ácido tiobarbitúrico (TBA), comparando a atividade antioxidante com a do α -tocoferol (natural) e BHT (sintético). Os resultados encontrados pelos autores mostraram que a folha e a raiz da centela apresentaram

alta atividade antioxidante, similar a do α -tocoferol. Os autores sugeriram que os compostos fenólicos foram os principais contribuintes para a atividade antioxidante da centela asiática.

4.3.3.3 Determinação da extinção específica por absorção na região do ultravioleta – (Absortividade em 232 e 270nm)

A formação de dienos e trienos conjugados ao longo do teste acelerado em estufa, medida através da absortividade em 232 e 270nm para a comparação entre os antioxidantes natural, sintético e o controle, apresentou aumento gradual, de forma progressiva, do início ao final do aquecimento, tanto para o óleo contendo extrato de farelo de aveia, quanto para aquele contendo TBHQ e o controle sem antioxidante, como se pode observar nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Absortividade em 232nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C \pm 2.

Amostra / Tempo (dias)	Absortividade 232 nm		
	Farelo (Convencional)	TBHQ	Controle
0	B1,5 ^e	B1,0 ^g	A3,0 ^f
3	B2,0 ^e	AB3,0 ^f	A4,0 ^f
6	A6,5 ^d	A7,0 ^e	A6,0 ^e
9	B14,5 ^c	C9,0 ^d	A17,5 ^d
12	C23,0 ^b	B27,0 ^c	A51,0 ^c
15	B44,0 ^a	B43,5 ^b	A53,0 ^b
18	C43,5 ^a	B47,0 ^a	A57,5 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Tabela 21 - Absortividade em 270nm do óleo de soja com adição de 2500mg.kg⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2.

Amostra / Tempo (dias)	Absortividade 270 nm		
	Farelo (Convencional)	TBHQ	Controle
0	A0,95 ^f	A0,96 ^d	A0,94 ^e
3	A1,05 ^{ef}	A1,00 ^d	A0,97 ^e
6	A1,20 ^{de}	AB1,08 ^d	B1,00 ^e
9	A1,36 ^d	B1,10 ^d	A1,38 ^d
12	C1,61 ^c	B2,15 ^c	A2,46 ^c
15	C2,03 ^b	B2,55 ^b	A3,63 ^b
18	B2,67 ^a	B2,71 ^a	A6,05 ^a

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna e maiúsculas na linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

Estatisticamente, não houve diferença significativa entre as absortividades 232 e 270nm, dienos e trienos conjugados respectivamente, nas amostras analisadas até o 3º dia de análise, com exceção da amostra controle, cujos teores de dieno conjugados diferiram das demais em 232nm.

Ângelo e Jorge (2008) ao estudarem o efeito da estabilidade do óleo de girassol adicionado de antioxidantes por meio do teste acelerado em estufa a 60°C por 25 dias, observaram que o óleo de girassol, isento da adição de antioxidantes, e o óleo adicionado de extrato de coentro apresentaram diferença significativa entre os teores de dienos conjugados durante o aquecimento, enquanto os óleos adicionados de palmitato de ascorbila e da mistura de antioxidantes diferiram significativamente apenas nos tempos de aquecimento de 8 e 10 dias. Com relação à atividade de outros antioxidantes naturais, Andreo e Jorge (2007) verificaram que o óleo de soja adicionado de TBHQ (50mg/kg) apresentou redução de 65% na formação de dienos conjugados no tempo de aquecimento final de 12 dias.

Em outro estudo, Iqbal e Bhangar (2007) verificaram que o extrato de alho adicionado em óleo de girassol submetido à estocagem acelerada em temperatura ambiente por 24 dias foi capaz de inibir a oxidação lipídica, diminuindo a formação de dienos conjugados e peróxidos.

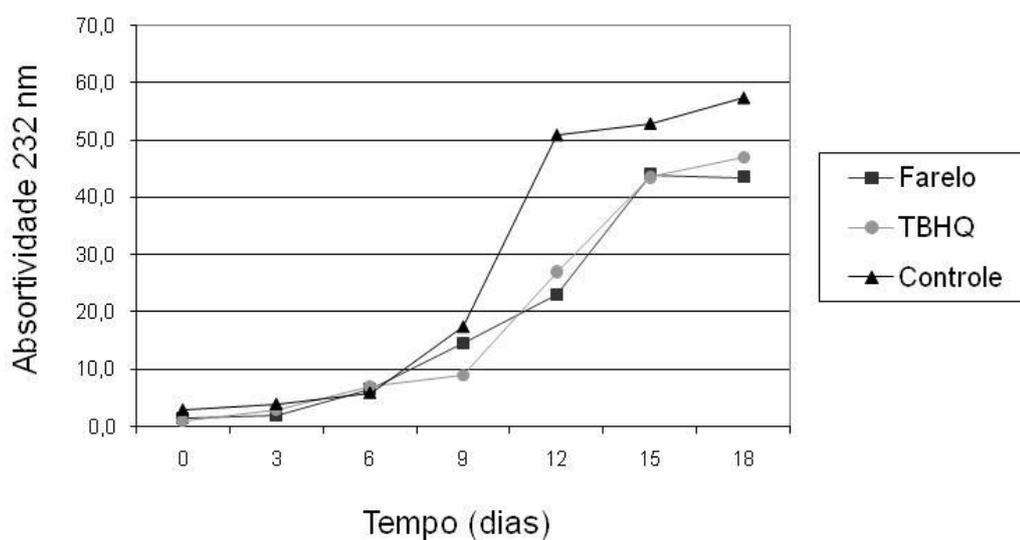


Figura 13 - Progressão da absorvância em 232nm (dienes conjugados) em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg^{-1} de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional; com adição de 20mg.kg^{-1} de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a $63^{\circ}\text{C} \pm 2$.

Notou-se que os teores de dienos e trienos conjugados obtidos nos óleos com extrato de farelo de aveia e antioxidante sintético TBHQ estudados, apesar de terem aumentado após o período de 18 dias de estresse térmico, apresentaram valores médios inferiores àqueles encontrados na amostra controle (Figuras 13 e 14), indicando que o farelo de aveia apresentou poder antioxidante na proteção do óleo em retardar a formação de dienos e trienos conjugados em 24,4% e 55,9%, seguida pelo TBHQ em 18,3% e 55,2% respectivamente ao final do estresse térmico.

Suja et al. (2004), avaliaram a atividade antioxidante de extrato metanólico de gergelim em óleo de soja e girassol, usando o método da estufa a 60°C . Os resultados mostraram que o extrato de gergelim, em concentrações entre 5 e

100mg.kg⁻¹ nos óleos testados reduziu significativamente o índice de peróxidos e dienos conjugados.

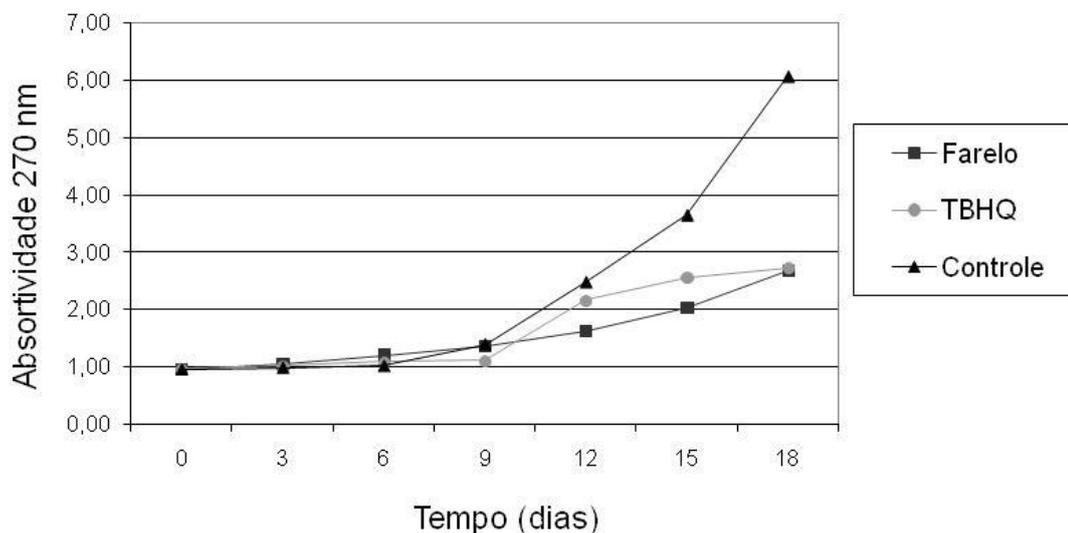


Figura 14 - Progressão da absorvidade em 270nm (triênio conjugados) em amostras de óleo de soja com adição de 2500mg.kg⁻¹ de extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional, com adição de 20mg.kg⁻¹ de antioxidante sintético TBHQ e sem adição de antioxidantes (controle) para os tempos de estresse térmico de 0 a 18 dias a 63°C ± 2.

Lima et al. (2004), avaliaram a atividade antioxidante do extrato aquoso do broto de feijão-mungo (*Vigna radiata L.*), o qual apresentou atividade oxidante (48,07% de inibição da oxidação) embora tenha sido inferior ao BHT usado como referência. Os autores evidenciaram que a ação antioxidante desse vegetal está relacionada ao teor de compostos fenólicos, assim como aconteceu com o extrato aquoso de canela com 60%, germe de trigo e ginseng com 64,9 e 69,1% de inibição da oxidação, respectivamente.

Melo et al. (2003) avaliaram a atividade antioxidante de extratos de coentro (*Coriandrum sativum L.*). O extrato aquoso exibiu 69,83% e o extrato etéreo 51,89% de proteção contra a oxidação, sendo essa habilidade atribuída, respectivamente, aos seus constituintes fenólicos e carotenóides.

Ao final do processo, pode-se verificar que o extrato de farelo de aveia do tratamento hidrotérmico convencional foi eficaz na prevenção da oxidação lipídica,

comprovando sua ação antioxidante, com nível de proteção similar ao antioxidante sintético TBHQ para a formação de dienos e trienos conjugados durante todo o período de estresse térmico.

A análise conjunta dos dados das Tabelas 15 a 22 e das Figuras 11 a 14 permitiu verificar que de todas as amostras analisadas, o óleo adicionado de antioxidante natural extraído da fração farelo de aveia oriundo do tratamento hidrotérmico convencional foi o que apresentou melhor ação antioxidante indicando que os compostos fenólicos em aveia estão concentrados na parte externa dos grãos e que é preciso monitorar a intensidade do tratamento hidrotérmico aplicado na indústria a fim de evitar a degradação dos mesmos. O antioxidante natural de farelo de aveia, quando comparado ao sintético TBHQ e à amostra controle apresentou ação antioxidante na proteção do óleo por retardar a formação dos produtos secundários da oxidação.

5. CONCLUSÕES

5.1 O aumento do tempo de retenção na coluna de tratamento hidrotérmico da aveia processada em escala industrial não altera as características químicas das frações de aveia e nem os teores de fibra alimentar e β -glicanas, mas pode provocar a perda de até 50% do conteúdo de compostos fenólicos solúveis.

5.2 O processamento industrial interfere no conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais em produtos de aveia, bem como em sua atividade antioxidante, havendo correlação significativa entre o conteúdo de compostos fenólicos solúveis totais e os métodos empregados para a medida da atividade antioxidante.

5.3 O antioxidante natural do farelo de aveia oriundo do tratamento hidrotérmico convencional apresenta capacidade de proteção do óleo retardando a formação dos produtos secundários da oxidação, tendo sua eficiência comparável à do sintético TBHQ quando adicionado ao óleo de soja.

6. REFERÊNCIAS

ABOU-GHARBIA, H. A.; SHEHATA, A. A. Y.; YOUSSEF, M. M.; SHAHIDI, F. Oxidative stability of extracted sesame oil from raw and processed seeds. **Journal of Food Lipids**, v.3, p. 59-72, 1996.

ADAMS, J.B. Review: enzyme inactivation during heat processing of food-stuffs. **International Journal of Food Science and Technology**, London, v.26, n.1, p.1-20, 1991.

ADOM, K.K., and LIU, R.H., Antioxidant activity of grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.6182-6187. 2002.

AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B.; RAHIMI-MOGHADDAM, P.; BARL, B.; WEIL, Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies, **Journal American of Food Chemistry**, v. 84, p. 551-562 , 2004.

ANDREO, D; JORGE, N., Avaliação da capacidade antioxidante do extrato de gengibre (*Zingiber officinale*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, p. 152-157, 2007.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. Avaliação do óleo de girassol adicionado de antioxidantes sob estocagem, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n.2, p. 498-502, 2008.

ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P.D.; PATSALIDES, E.; MCDONALD, S.; ROBARDS, K. Methods for testing antioxidant activity. **The analyst**, v. 127, p. 183-198, 2002.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim Ceppa**, v.19, n.2, p.353-380, 2001.

AOAC – Association of Official Analytical Chemistry. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. 16 ed. Washington: AOAC, V. 1 e 2, 1997.

AOAC- Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**, 17 ed. In: HORWITZ, W. (ed). Arlington: Washington, v.2, 2000.

AOCS - American Oil Chemists Society; **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Cd 19-90, Champaign: AOCS, 2001.

ARNAO, M. B. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. **Trends in Food Science & Technology**, v. 11, p. 419-421, 2000.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.

BARRERA-ARELLANO, D., **Óleos e Grãos**, v.6, n.10, 1993.

BERGER, K.G., HAMILTON, R.J., Em **Developments in oil and fats**, Hamilton, R.J., ed. Chapman & Hall: London, cap. 7, 1995.

BONDET, V.; BRAND-WILLIAMS, W.; BERSET, C. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH free radical method. **Food Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 609-615, 1997.

BRAND-WILIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v.28, p.25-30. 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Regras para análise de sementes. Brasília: **MAPA**, 1992. 365 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Métodos Analíticos Oficiais Físico-Químicos. **Diário Oficial da União**, de 17 de setembro de 1991. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução – **RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**, publicada no DOU em 23/09/2005.

BRATT, K., SUNNERHEIM, K., BRYNGELSSON, S., FAGERLUND, A., ENGMAN, L., ANDERSSON, R.E., DIMBERG, L.H. Avenanthramides in oats (*Avena sativa* L.) and structure-activity relationships. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v.51, n.3, p.594–600, 2003.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutrition significance. **Nutrition Reviews**, v. 56, n. 11, p. 317-333, 1998.

BRYNGELSSON, S., MANNERSTEDT-FOGELFORS, B., KAMAL-ELDIN, A., ANDERSSON, R., DIMBERG, L.H. Lipids and antioxidants in groats and hulls of Swedish oats (*Avena sativa* L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture** v.82, n.1, p. 606–614, 2002.

BUTT, M. S., TAHIR-NADEEM, M., KHAN, M.K.I., SHABIR, R., BUTT, M.S. Oat: unique among the cereals. *European Journal of Nutrition*, v. 47, n.2, p. 68-79, 2008.

CAETANO, A.C.S., MELO, E. A., LIMA, V.L.A.G., MACIEL, M.I.S., ARAÚJO, C.R., Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola, **Brazilian Journal of Food Technology**, v.12, n.2, p. 155-160, 2009.

CALDWELL, E.F.; DAHL, M.; FAST, R. B.; SEIBERT, S.E. Hot cereals. In: FAST, R.B.; CALDWELL, E.F. **Breakfast cereals**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, p.243-272, 1991.

CÉSPEDES, C. L.; EL-HAFIDI, M.; PAVON, N.; ALARCON, J. Antioxidant and cardioprotective activities of phenolic extracts from fruits of Chilean blackberry *Aristotelia chilensis* (Elaeocarpaceae), Maqui. **Food Chemistry**, Oxford, v. 107, n. 2, p. 820-829, Mar. 2008.

CHEN, C.-Y., MILBURY, P.E., KWAK, H.-K., COLLINS, F.W., SAMUEL, P., BLUMBERG, J.B., Avenanthramides and phenolic acids from oats are bioavailable and act synergistically with vitamic C to enhance hamster and human LDL resistance to oxidation. **Journal of Nutrition**, v.134, p.1459-1466, 2008.

CHOI, Y.; JEONG, H. S.; LEE, J. Antioxidant activity of methanolic extracts from some grains consumed in Korea. **Food Chemistry**, Oxford, v. 103, n. 1, p. 130-138, Jan. 2007.

COLLINS, A. R. Assays for oxidative stress and antioxidant status: applications to research into the biological effectiveness of polyphenols. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v. 81, n. 1, p. 261S-267S, Jan. 2005.

COLLINS, F.W. Oat phenolics: avenanthramides, novel substituted Ncinnamoylanthranilate alkaloids from oat groats and hulls. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.37, n. 1, p. 60–66, 1989

COLLINS, F.W. Oat phenolics: structure, occurrence and function. In: Webster F. H. **Oats: chemistry and technology**. American Association of Cereal Chemists. 1. ed. Hardcover St. Paul, p 227-295, 1986.

DE LUCA, V.; ST PIERRE, B. The cell and developmental biology of alkaloid biosynthesis. **Trend Plant Science**, v. 5, p. 168-173, 2000.

DEANE, D.; COMMERS, E. Oat cleaning and processing- general steps. In: Webster F. H. **Oats: chemistry and technology**. American Association of Cereal Chemists. 1. ed. Hardcover St. Paul, p 227-295, 1986.

DIMBERG, L.H., GISSE´N, C., NILSSON, J. Phenolic compounds in oat grains grown in conventional and organically systems. **AMBIO**, v.34, n.4, p. 331–337, 2005.

DIMBERG, L.H., MOLTEBERG, E.L., SOLHEIMT, R., FRÖLICHTS, W. Variation in oat groats due to variety, storage and heat treatment. I: Phenolic compounds. **Journal of Cereal Science**, v. 24, p. 263-272, 1996.

DIMBERG, L.H., THEANDER, O., LINGNERT, H. Avenanthramides: a group of phenolic antioxidants in oats. **Cereal Chemistry**. v.70, n.6, p. 637–641, 1992.

DONELLI, J. K.; ROBINSON, D. S. Free radical in foods. **Free Radical Resource**, v. 22, n.2, p. 147-176, 1995.

DUARTE-ALMEIDA, J.M., SANTOS, R.J., GENOVESE, M.I., LAJOLO F.M., Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema β -caroteno/ácido linoléico e

método de sequestro de radicais DPPH*, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26(2), p. 446-452, 2006.

EKSTRAND, B.; GANGBY, I.; AKESSON, G. Lipase activity in oats – distribution, pH dependence and heat inactivation. **Cereal Chemistry**, Saint paul, v.69 n.4, p.379-381, 1992.

EKSTRAND, B.; GANGBY, I.; AKESSON, G.; STÓLMANN, V.; LINGNERT, H.; DAHL, S. Lipase activity and development of rancidity in oats and oat products related to heat treatment during processing. **Journal of Cereal Science**, v.17, n.3, p.247-254, 1993.

EMMONS, C.L., PETERSON, D.M. and PAUL, G.L. 1999. Antioxidant capacity of oat (*Avena sativa* L.) extracts. 2. In vitro antioxidant activity and contents of phenolic and tocol antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47 ,n.12, p.4894-4898, 1999.

EMMONS, C.L., PETERSON, D.M. Antioxidant activity and phenolic content of oat as affected by cultivar and location. **Crop Science**, v. 41, n.3 , p. 1678-1681, 2001.

EMMONS, C.L., PETERSON, D.M.. Antioxidant activity and phenolic contents of oat groats and hulls. **Cereal Chemistry**, v.76, n.6 ,p. 902–906, 1999.

FEDERIZZI, L. C. e ALMEIDA, J. Análise de alguns parâmetros de qualidade do grão de aveia. In: **REUNIÃO DA COMISSÃO BRASILEIRA DE PESQUISA DE AVEIA**, 18, 1998. Londrina. *Resumos*. Londrina, Paraná, 1998. p. 49-50.

FERREIRA, D.F. Sisvar 5.3, Build 75. 2010. Available at: <<http://www.dex.ufla.br/danielff/sisvar>>. Acesso: 13 abril, 2010.

FORMANEK, Z.; KERRY, J.P.; HIGGINS, F.M.; BUCKLEY, D.J.; MORRISSEY, P.A.; FARKAS, J., Addition of synthetic and natural antioxidants to α -tocopheryl acetate supplemented beef patties: effects of antioxidants and packaging on lipid oxidation, **Meat Science**, v. 58, n. 4, p. 337-341, 2001.

FUJITA, A. H., FIGUEROA, M. O. R. Composição centesimal e teor de β -glicanas em cereais e derivados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 116-120, 2003.

GALLIARD, T. Rancidity in cereal products. In: ALLEN, J.C.; HAMILTON, R.J. **Rancidity in Foods**. London: Applied Science Publishers, p.109-130, 1983.

GOFFMAN, F. D.; BERGMAN, C. J. Rice kernel phenolic content and its relationship with antiradical efficiency. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 84, n.10, p. 1235-1240, Aug. 2004.

GÓMEZ-ALONSO, S.; MANCEBO-CAMPOS, V.; SALVADOR, M.D.; FREGAPANE, G., Evolution of major and minor components and oxidation indices of virgin olive oil during 21 months storage at room temperature **Food Chemistry** v. 100 p. 36–42, 2007.

GRAY, D.A.; AUERBACH, R.H.; HILL, S.; WANG, R.; CAMPBELL, G.M.; WEBB, C. SOUTH, J.B. Enrichment of oat antioxidant activity by dry milling and sieving. **Journal of Cereal Science**. v.32, n.1 ,p. 89-98, 2000.

GRAY, D.A.; CLARKE, M.J.; BAUX,C.; BUNTING, J.P.; SALTER, A.M.; Antioxidant activity of oat extracts added to human LDL particles and in free radical trapping assays. **Journal of Cereal Science**. v.36, n.7 , p. 209-218, 2002.

GRAY, J. A. e BEMILLER, J. N. Bread Staling: Molecular Basis and Control Comprehensive. **Reviews in Food Science and Food Safety**, v.2, n.1, p.1–21, 2003.

GUTKOSKI, L. C.; PEDÓ, I. Aveia: composição química, valor nutricional e processamento. São Paulo: **Varela**, 192p., 2000.

HART, F. **Caracterização química da cultivar UPF-18 e estudo de farinhas estabilizadas termicamente por vapor e água quente**. 2001.101f Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

HOSENEY, R.C. **Princípios de ciências e tecnologia de los cereales**. Zaragoza:Acribia, 1991.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento sistemático da produção agrícola**, Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br> >Acesso em 14 nov. 2010.

Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: **Instituto Adolfo Lutz**, p.1020, 2008.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. **Food Chemistry**, London, v. 100, n. 2, p. 246-254, 2007.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I.; ANWAR, F. Antioxidant properties and components of some commercially available varieties of rice bran in Pakistan. **Food Chemistry**, Oxford, v. 93, n.2, p. 265-272, Nov. 2005.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I.; ANWAR, F. Antioxidant properties and components of bran extracts from selected wheat varieties commercially available in Pakistan. **LWT**, v. 40, p. 361-367, 2007.

JI, L.L., LAY, D., CHUNG, E., FU, Y., PETERSON, D.M. Effects of avenanthramides on oxidant generation and antioxidant enzyme activity in exercised rats. **Nutrition Research** v.23, n.11, p.1579–1590, 2003.

JUNTACHOTE, T.; BERGHOFER, E.; SIEBENHANDL, S.; BAUER, F., Antioxidative effect of added dried Holy basil and its ethanolic extracts on susceptibility of cooked ground pork to lipid oxidation, **Food Chemistry**, v. 100, n.1, p. 129-135, 2007.

KANTER, M. Free radicals, exercise and antioxidant supplementation. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 57, p. 9-13, 1998.

KAUR, C.; KAPOOR, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables – the millennium's health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 703-725, 2001.

KAUR, J.; RAMAMURTHY, V.; KOTHARI, R.M. Characterization of oat lipase for lipolysis of rice bran oil. **Biootechnology Letters**, London, v.15, n.3, p.257-262, 1993.

KEYING, Q., CHANGZHONG, R., ZAIGUI, L., An investigation on pretreatments for inactivation of lipase in naked oat kernels using microwave heating, **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 280-284, 2009.

KLENSPORF, D. and JELEN, H.H., Effect of heat treatment on the flavor of oat flakes. **Journal of Cereal Science**, 02.005, p. 1-6, 2008.

KLOSE, C.; SCHEHL, B.D.; ARENDT, E.K.. Fundamental study on protein changes taking place during malting of oats. **Journal of Cereal Science**. v.49, n.1, p.83-91, 2009.

KRIS-ETHERTON, P. M. et al. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **American Journal of Medicine**, Oxford, v. 113, n. 9, p.71S-88S, Dec. 2002.

KUSKOSKI, E.M.; ASUERO, A.G.; TRONCOSO, A.M.; MANCINI-FILHO, J. FETT, R. Aplicação de diversos métodos químicos para determinar atividade antioxidante em pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n.4, p.726-732, 2005.

LARRAURI, J. A.; RUPÉRES, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, n. 4, p. 1390-1393, Apr. 1997.

LIMA, V. L. A. G.; MELO, E. A.; MACIEL, I. S.; SILVA, G. S. B.; Fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato aquoso de broto de feijão-mungo (*Vigna radiata* L.) **Revista de Nutrição**, Campinas, v.17, n.1, p. 53-57, 2004.

LIU, L., ZUBIK, L., COLLINS, F.W., MARKO, M., MEYDANI, M. The antiatherogenic potential of oat phenolic compounds. **Atherosclerosis**, v.175, n.1 , p.39-49, 2004.

LIUKKONEN, K.; JOHNSON, T.; LAAKSO, S. Alkaline sensitivity of lipase activity in oat flour: factors contributing to inhibition. **Journal of Cereal Science**, New York,

v.21, n.1, p.79-85, 1995.

LOBO, A. R.; SILVA, G. M. de L. Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Revista de Nutrição**, v. 16, n. 2, p. 219-226, 2003.

LUZIA, D.M.M.; JORGE, N., Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada, **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

MAKHOUL, H.; GHADDAR, T.; TOUFEILI, I., Identification of some rancidity measures at the end of the shelf life of sunflower oil, **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n.2, p. 143-148, 2006.

MÄLKKI, Y. e VIRTANEN, E., Gastrointestinal effects of oat bran and oat gum – A Review. **Lebensm.-Wiss.u-Technology (LWT)**, v. 34, p.337-347, 2001.

MARINI, L.J.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C., Efeito da secagem intermitente na estabilidade de grãos de aveia, **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.8, n.3 p.260-267, 2005.

MARINI, L.J.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C., Efeito da temperatura de secagem e relação de intermitência na inativação enzimática e viscosidade de pasta de aveia. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.13, n.1, p.55-60, jan-mar, 2007.

MARQUART, L.; JACOBS, D.R.; SLAVIN, J.L. Whole grains and health an overview. **Journal of the American College Nutrition**, v.19, n.90003, p.289-290, 2000.

MELO, E. A.; MANCINI-FILHO, J.; GUERRA, N. B.; MACIEL, G. R.; Atividade antioxidante de extratos de coentro (*Coriandrum sativum L.*) **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 195-199, 2003.

MEZADRI, T. **Evaluación de la actividad antioxidante de frutos de acerola (Malpighia emarginata DC.) y sus derivados**. Sevilla, 2005. 209 p. Tesis de Doctorado – Facultad de Farmacia – Universidad de Sevilla.

MILACH, S.C.K.; TISIAN, L.M.; WEILER, R.; FEDERIZZI, L.C.; TEIXEIRA, M.C.; LIMBERGER, E. Conteúdo de proteína em genótipos de aveia cultivados em

diferentes ambientes do sul do Brasil, In: **XX Reunião da Comissão Brasileira de Pesquisa de Aveia**, Pelotas, RS, 21-23 de março de 2000.

MILLER, S.S.; WOOD, P.J.; PIETRZAK, N.L.; FULCHER, R.G. Mixed linkage β -glucan, protein content, and kernel weight in *Avena* species. **Cereal Chemistry**, v.70, p.231-233, 1993.

NACZK, M. and SHAHIDI, F., Extraction and analysis of fenolic in foods, **Journal of Cromatography A**, v.1054, n.1/2, p.411-424, 2004.

NACZK, M. and SHAHIDI, F., Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 41, n.1, p.1523-1545, 2006.

NIE, L., WISE, M., PETERSON, D., MEYDANI, M. Mechanism by which avenanthramide-c, a polyphenol of oats, blocks cell cycle progression in vascular smooth muscle cells. **Free Radical Biology and Medicine**, v.41, n.1 , p.702–708, 2006.

NIRS. Disponível em: <<http://nirs.net/prod01.htm>>. Acesso em: 16.abr.2010.

OLIVEIRA, J.T.G.S.B., **Melhor dose econômica de TBHQ nos oleos de milho e canola**. 2003. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

OZBEN, T. Free radical, oxidative stress and antioxidants. Pathological and Physiological Significance, **Plenum Press**, New York, 1998

PARR, A. J.; BOLWELL, G. P. Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 985-1012, 2000.

PEDÓ, I.; SGARBIERI, V. C. Caracterização química de cultivares de aveia (*Avena sativa* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 2, p.78-83, 1997.

PÉREZ-JIMENEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, p. 791-800, 2006.

PESCHEL, W.; SANCHÉZ-RABANEDA, F.; DIEKMAN, W.; PLESCHER, A.; GARTZIA, I.; JIMÉNEZ, D.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; BUXADERAS, S.; CODINA, C., An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. **Food Chemistry**, v. 97, n.1, p.137-150, 2006.

PETERSON, D.M. e DIMBERG, L. H. Avenanthramide concentration and hydroxycinnamoyl-CoA: hydroxyanthranilate N- hydroxycinnamoyltransferase activities in developing oats. **Journal of Cereal Science**. v.47, n.1, p.101-108, 2008.

PETERSON, D.M. Lipase activity and lipid metabolism during oat malting. **Cereal Chemistry**. v.76, n.1 ,p.159-163, 1999.

PETERSON, D.M. Oat Antioxidants. **Journal of Cereal Science**. v.33, n.2 , p.115-129, 2001.

PETERSON, D.M., EMMONS, C.L., HIBBS, A.H. Phenolic antioxidants and antioxidant activity in pearling fractions of oat groats. **Journal of Cereal Science**, v.33, n.1, p.97–103, 2001.

PETERSON, D.M., HAHN, M.J., EMMONS, C.L. Oat avenanthramides exhibit antioxidant activities in vitro. **Food Chemistry**. v.79, n.4 ,p.473–478, 2002.

PETERSON, D.M., WESENBERG, D.M., BURRUP, D.E., ERICKSON, C.A. Relationships among agronomic traits and grain composition in oat genotypes grown in different environments. **Crop Science**. v.45, n.3 ,p.1249–1255, 2005.

PIETTA, P-G. Flavonoids as antioxidants. **Journal of Natural Products**, v. 63, n. 7, p. 1035-1042, 2000.

PIGA, A.; DEL CARO, A.; CORDA, G. From plums to prunes: influence of drying parameters on polyphenols and antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 12, p. 3675-3681, Jun. 2003.

PIKE, P.R., AAL, EI-S.M.A., McELROY, A.R. Antioxidant activity of oat malt extracts in accelerated corn oil oxidation. **Journal American Oil Chemical Society**. v.84, n.1 ,p. 663-667, 2007.

PIMENTEL, C. V. M. L.; FRANCKI, K. M.; BOIAGO, A. P. **Alimentos Funcionais – Introdução às principais substâncias bioativas em alimentos**. 1ª ed., Metha, 95 p., 2005.

PORTARIA MINISTERIAL Nº 191 DE 14 DE ABRIL DE 1975. Especificações para a padronização, classificação e comercialização interna da Aveia (*Avena Sativa*, L) aprovadas pela **Portaria Ministerial nº 191 de 14 de abril de 1975** em observância ao disposto no art. 39, Ministério da Agricultura, item VIII, do Decreto-lei nº 200, de 25 de fevereiro de 1967 e tendo em vista o disposto no art. 1º do Decreto nº 69.502, de 05 de novembro de 1971.

PULIDO, R., BRAVO, L., SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of dietary as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, v. 48, p. 3396-3402, 2000.

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

REHMAN, Z. Citrus peel extract: a natural source of antioxidant. **Food. Chemistry**, v. 99, n. 3, p. 450-454, 2006.

ROBARDS, K. Strategies for the determination of bioactive phenols in plants, fruit and vegetables. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, p. 657-691, 2003.

ROCKENBACH, I. I. **Compostos fenólicos, ácidos graxos e capacidade antioxidante do bagaço da vinificação de uvas tintas (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*)**. 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ROSSEL, J.B., Processo industrial de fritura. **Instituto de La grasa (CSIC)** Sevilla, España, v.49, n. 3-4, p. 282-295, 1998.

RUFINO, M.S.M., ALVES, R.E., BRITO, E.S., MORAIS, S.M., SAMPAIO, C.G., PÉREZ-JIMÉNEZ, J., SAURA-CALIXTO, F.G., Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP) **Comunicado técnico on line EMBRAPA Agroindústria Tropical**, nº 125, 2006.

RUFINO, M.S.M., ALVES, R.E., BRITO, E.S., MORAIS, S.M., SAMPAIO, C.G., PÉREZ-JIMÉNEZ, J., SAURA-CALIXTO, F.G., Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS^{•+}. **Comunicado técnico on line EMBRAPA Agroindústria Tropical**, nº 128, 2007a.

RUFINO, M.S.M., ALVES, R.E., BRITO, E.S., MORAIS, S.M., SAMPAIO, C.G., PÉREZ-JIMÉNEZ, J., SAURA-CALIXTO, F.G., Metodologia científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH **Comunicado técnico on line EMBRAPA Agroindústria Tropical**, nº 127, 2007b.

RUTH, S.M.V.; SHAKER, E.S.; MONRRISSEY, P.A., Influence of methanolic extracts of soybean seeds and soybean oil on lipid oxidation in linseed oil, **Food Chemistry**, v.75, p.177-184, 2001.

SÁ, R.M.; DE FRANCISCO, A.; SOARES, F.C.T. Composição química do cultivar de aveia (*Avena sativa* L) IAC 7 e influência do processamento térmico sobre suas características. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 1, n. 1, p. 53-58, 1998.

SÁ, R.M.; DE FRANCISCO, A.; OGLIARI, P.J.; BERTOLDI, F.C. Variação no conteúdo de β -glicanas em cultivares brasileiros de aveia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, n.1, p.99-102, 2000.

SASAKI, T.; YASUI, T.; MATSUKI, J. Effect of amilose content on gelatinization, retrogradation and posting properties of starcher from Waxy and monwaxy wheat and their F1 seeds. **Cereal Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 58-63, 2000.

SERPEN, A., GÖKMEN, V., PELLEGRINI, N., FOGLIANO, V. Direct measurement of the total antioxidant capacity of cereal products. **Journal of cereal Science**, v. 48, p. 816-820, 2008.

SHAHIDI, F. Indicators for evaluation of lipid oxidation and off-flavor development in food. **Food Flavors: Formation, Analysis and Packaging Influences**, Elsevier Science B.V., p. 55-68, 1998.

SHEN, Y.; JIN, L.; XIAO, P.; LU, Y.; BAO, J. Total phenolics, flavonoids, antioxidant capacity in rice grain and their relations to grain color, size and weight. **Journal of Cereal Science**, Oxford, v. 49, n. 1, p.106-111, Jan. 2009.

SHUKLA, T.P. Chemistry of oats: proteins foods and other industrial products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v.6, n.4, p.383-431, 1975.

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**, v. 22, n. 1, 1999.

SIMIONI, D., WEBBER, F. H., GUTKOSKI, L. C., ELIAS, M. C., OLIVEIRA, L. da C., AOSANI, E. Caracterização química de cariopses de aveia branca, **Alimentos e Nutrição**, v.18, n.2, p. 191-196, 2007.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, Oxford, v. 299, n. 1, p. 152-178, Jan. 1999.

SOARES, D. G.; ANDREAZZA, A. C.; SALVADOR, M. Sequestering Ability of Butylated Hydroxytoluene, Propyl Gallate, Resveratrol, and Vitamins C and E against ABTS, DPPH, and Hydroxyl Free Radicals in Chemical and Biological Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 10, p. 1077-1080, 2003.

SOARES, M., WELTER, L., GONZAGA, L., LIMA, A., MANCINI-FILHO, J. FETT, R. Avaliação da atividade antioxidante e identificação dos ácidos fenólicos presentes no bagaço de maçã cv. Gala, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 727-732, 2008.

SUJA, K. ABRAHAM, J.T., THAMIZH, S.N., JAYALEKSHMY, A., ARUMUGHAN, C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection, **Food Chemistry**, v. 84, p. 393-400, 2004.

SUN, J.; CHU, Y.F.; WU, X.; LIU, R.H. Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 25, p. 7449-7454, 2002.

THAIPONG, K., BOONPRAKOB, U., CROSBY, K., CISNEROS-ZEVALLOS, L., BYRNE, D. H. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP and ORAC assays for estimating activity from guava fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 669-675, 2006.

TSAO, R.; DENG, Z. Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. **Journal of Chromatography B**, v. 812, p. 85-99, 2004.

VELIOGLU, Y. S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OOMAH, B.D. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables and grain products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, n. 10, p.4113-4117, Oct. 1998.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 761-771, 2007.

WALTER, M., **Composição química e propriedades antioxidantes de grãos de arroz com pericarpo marrom-claro, vermelho e preto**. 2009. 119f. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

WEBER, F.H.; GUTKOSKI, L.C.; ELIAS, M.C. Caracterização química de cariopses de aveia (*Avena sativa* L) da cultivar UPF 18. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.22, n.1, p.39-44, 2002a.

WEBER, F.H., GUTKOSKI, L.C., ELIAS, M.C., Processo de estabilização de farinha de aveia por imersão das cariopses em água quente, **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 225-235, 2002b.

WEBSTER, F.H. Oat utilization: past, present and future. In: WEBSTER, F.H. (Ed.). **Oats chemistry and technology**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, p.413-426, 1986.

WOOD, P. J. Cereal β -glucans in diet and health. **Journal of Cereal Science**, v. 46, n. 1, p. 230-238, 2007.

WOOD, P. J.; WEISZ, J.; BLACKWELL, B. A. molecular characterization of β -D-glucans: structural analysis of oat β -D-glucan and rapid structural evaluation of β -D-glucans from different sources by high-performance liquid chromatography of oligosaccharides released by lichenase. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 68, n. 1, p. 31-39, 1991.

WOOD, P.J. Aspects of the chemistry and nutritional effects of non-starch polysaccharides of cereal. In: **Developments in carbohydrates chemistry**, ALEXANDER, R.J., ZOBEL, H.F., St. Paul, MN: AACC.p.293-314.1992.

WOOD, P.J. Cereal β -glucans: structure, properties and health claims. In: B.V. McCleary, L. Prosky. **Advanced Dietary Fibre Technology** (pp. 315-327). Oxford: Blackwell Science, 2001.

ZAINOL, M.K., ABD-HAMID, A. YUSOF, S., MUSE, R., Antioxidative activity and total phenolic compounds of leaf, root and petiole of four accessions of *Centella asiatica* (L.) Urban , **Food Chemistry**, v. 81, p.575-581, 2003.