

Avaliação da estabilidade foto-oxidativa dos óleos de canola e de milho em presença de antioxidantes sintéticos

Evaluation of stability photo-oxidative of canola oil and corn oil in the presence of synthetic antioxidants

Marina Caldeira Tolentino^I Francieli Kanumfre^{II} Luciano dos Santos Bersot^I
Noemi Nagata^{III} Paulo Irajara Borba Carneiro^{III} Neiva Deliberali Rosso^{III*}

RESUMO

A estabilidade dos óleos vegetais à oxidação depende do equilíbrio entre a composição e a presença de pró-oxidantes e antioxidantes. O objetivo deste estudo consistiu em avaliar o efeito da presença de antioxidantes sintéticos durante o processo de foto-oxidação dos óleos de canola e milho. As amostras dos óleos de canola e milho em presença e em ausência dos antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHA), propil galato (PG) e terc butil-hidroquinona (TBHQ), foram submetidas ao estresse foto-oxidativo. A reação de foto-oxidação seguiu uma cinética de primeira ordem. A constante de velocidade no período de 20 dias de foto-oxidação evidenciou que o antioxidante PG apresentou maior efeito protetor para o óleo de canola e o TBHQ para o óleo de milho. A partir dos dados de UV e RMN de ¹H, no período de 60 dias, constatou-se que os três antioxidantes apresentaram um efeito protetor a foto-oxidação. Os dados de UV evidenciaram aumento de absorção da banda em 232 nm devido à foto-oxidação e formação de dienos conjugados. A redução da intensidade de absorção desta banda na foto-oxidação com o tempo de exposição revelou que a proteção, tanto para o óleo de canola como para o de milho, foi mais efetiva com o antioxidante PG. Os índices de oxidação R_{ox} e fração residual de hidrogênios (H) dialílicos, alílicos e vinílicos também evidenciaram que o antioxidante PG apresentou o melhor desempenho na proteção dos dois tipos de óleo.

Palavras-chave: óleos vegetais, antioxidantes sintéticos, foto-oxidação, espectroscopia UV, RMN de ¹H.

ABSTRACT

The stability of vegetable oils in relation to oxidation depends on the balance between the composition and the presence of antioxidants and pro-oxidants. The objective of this study was to evaluate the effect of the presence of antioxidants in vegetable oils in the protection of photo-oxidation. Samples of canola oil

and corn oil in the presence and absence of the antioxidants, butylated hydroxytoluene (BHA), propyl gallate (PG) and tert-butylhydroquinone (TBHQ), were subjected to photo-oxidative stress at room temperature for 60 days. The photo-oxidation reaction followed a first order kinetics. The rate constant for the period of 20 days of photo-oxidation showed that the PG antioxidant showed greater protective effect for canola oil and TBHQ showed a greater protective effect for corn oil. The UV and ¹H NMR data at 60 days showed that the three antioxidants had a protective effect on photo-oxidation. The UV data showed increased absorption at the 232nm band due to photo-oxidation and the formation of conjugated dienes. The reduction in intensity of this absorption band in photo-oxidation with time of exposure revealed that the protection, both for the canola oil and for the corn oil, was more effective with the PG antioxidant. The rates of R_{ox} oxidation and residual fraction of diallyl, allyl and vinyl hydrogens also showed that the PG antioxidant showed the best performance in protecting both oils.

Key words: vegetable oils, synthetic antioxidants, photo-oxidation, UV spectroscopy, ¹H NMR.

INTRODUÇÃO

A estabilidade dos óleos depende da resistência à oxidação durante o processamento e armazenamento (CHOE & MIN, 2006). A oxidação pode ser minimizada pela remoção de pró-oxidantes e oxigênio, proteção contra a luz ou inativação de enzimas e de íons metálicos. Antioxidantes são adicionados aos óleos na tentativa de minimizar os efeitos da oxidação e aumentar a estabilidade

^IPrograma de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, Brasil.

^{II}Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brasil.

^{III}Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Av. Carlos Cavalcanti, 4748, 84010-919, Ponta Grossa, PR, Brasil. E-mail: ndrosso@uepg.br. *Autor para correspondência.

dos lipídeos (DECKER, 1998). Eles reduzem ou inibem a oxidação de substratos oxidáveis a baixas concentrações (CHOE & MIN, 2009). Os antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHA), propil galato (PG) e terc butil-hidroquinona (TBHQ) são os mais utilizados na indústria de alimentos (RAMALHO & JORGE, 2006).

O perfil de ácidos graxos presentes no óleo vegetal afeta diretamente a estabilidade à oxidação. Aqueles com maior grau de insaturação são os mais susceptíveis às reações oxidativas (LIU et al., 2002). No óleo de canola, predomina o ácido graxo monoinsaturado, o oleico, 64,1% contra 27,5% no óleo de milho. O óleo de canola apresenta 27,9% de ácidos graxos poli-insaturados (18,7% de ácido linoleico e 9,2% de ácido linolênico). Já o óleo de milho tem 57,9% (57,0% de ácido linoleico e 0,9% de ácido linolênico) (WHITE, 2000).

A luz acelera a oxidação lipídica, sendo o mecanismo de foto-oxidação promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (RAMALHO & JORGE, 2006; CHOE & MIN, 2009). A oxidação de lipídeos produz compostos conjugados pela abstração dos H alílicos e dialílicos da molécula insaturada, deslocando a dupla ligação e formando novas conjugações. Os dienos conjugados formados tornam a molécula mais estável, apresentam menor energia e absorvem em comprimentos de onda maiores (SMITH et al., 2007; CHOE & MIN, 2009).

A Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , RMN de ^1H , tem sido utilizada no estudo de óleos e gorduras. Um único ensaio da amostra detecta todos os H, e os sinais informam a quantidade de prótons presentes em um mesmo ambiente químico (GUILLÉN & RUIZ, 2001). Dados quantitativos dos espectros de RMN de ^1H permitem a determinação de parâmetros estruturais, como: teor de H alílicos, dialílicos, vinílicos, o perfil de ácidos graxos insaturados e a razão entre os H olefínicos e alifáticos (R_{oa}) (CARNEIRO et al., 2005).

Estudos têm utilizado RMN de ^1H para determinar a composição e o grau de insaturação de óleos de diferentes origens botânicas e para avaliar as alterações estruturais do óleo de girassol durante o processo de fritura (GUILLÉN & URIARTE 2012). LONGOBARDI et al. (2012) investigaram a autenticidade de azeite de oliva de diferentes regiões da Itália e Grécia. CORDELLA et al. (2012) avaliaram a formação de aldeídos em óleos quando aquecidos.

Alterações nos espectros de absorção na região do UV-VIS, e RMN de ^1H sugerem o grau de oxidação de óleos vegetais. Nesse contexto, o objetivo

deste estudo consistiu em avaliar o efeito da presença de antioxidantes sintéticos durante o processo de foto-oxidação dos óleos de canola e milho.

MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos de canola e milho, refinados e livres de antioxidantes, foram gentilmente doados pela Cargill (Brasil). As características iniciais da matéria-prima, como índice de peróxidos (0,8mEq/kg) e acidez (0,05mg KOH g^{-1} de amostra), evidenciaram que elas estavam livres de qualquer alteração oxidativa. Os antioxidantes BHA, PG, TBHQ (Sigma-Aldrich) e isopropanol (Vetec) foram utilizados sem prévia purificação.

As soluções dos antioxidantes foram preparadas em isopropanol na concentração de 0,05mol L^{-1} . Amostras de 0,80mmol de cada antioxidante foram adicionadas individualmente em béqueres contendo 50mL de óleo de canola e milho sob agitação constante. A dosagem utilizada para os antioxidantes BHA, PG e TBHQ encontra-se abaixo do máximo permitido pela legislação brasileira (BRASIL, 2005). As amostras contendo os antioxidantes e as amostras controle (isentas de antioxidante) foram mantidas durante 60 dias, a temperatura de $28\pm 2^\circ\text{C}$, em câmara de foto-oxidação - caixa retangular de 80cm de comprimento, 60cm de largura e 35cm de altura. Esta continha seis lâmpadas fluorescentes de 20W (OLIVEIRA, 2004), dispostas lateralmente - o que proporcionou às amostras uma intensidade luminosa média, medida com luxímetro, de 4000lux. Aliquotas de cada óleo foram retiradas periodicamente, de 5 em 5 dias, durante 60 dias, e analisadas por espectroscopia na região do UV. No entanto, para as análises de RMN de ^1H , somente foram utilizadas as amostras de óleo nos tempos de 0 e 60 dias de foto-oxidação.

Os espectros de UV-VIS foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo MultiSpec 1501, operando na região de 200-800nm. As amostras de óleo foram diluídas em isopropanol na proporção de 1:1000. A leitura foi realizada em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1cm. A partir dos dados de absorbância da reação de foto-oxidação, calculou-se a constante de velocidade de degradação dos óleos em ausência e em presença dos antioxidantes. Utilizou-se para o cálculo somente o período de 20 dias, pelo fato de a absorbância referente à formação dos dienos, neste período, corresponder à estabelecida segundo a lei de Beer-Lambert. Assim, a absorbância pode ser diretamente correlacionada à concentração de dienos no meio reacional. As constantes de velocidade foram calculadas com o programa Micronal Origin 5.0.

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em espectrômetro Varian modelo Mercuri-300 MHz, operando no modo FT. As amostras de óleo foram preparadas em CDCl_3 , com traços de TMS como referência interna (CARNEIRO et al., 2005). As condições de operação do equipamento foram: 16K, largura espectral de 14ppm, tempo de aquisição e relaxação de 3.6s e 1.3s, respectivamente, largura de pulso 45 μs , 16 varreduras em 90s. O valor inicial e final dos H dialílicos (G) e alílicos (E) foram obtidos diretamente do espectro de RMN de ^1H pela integração dos picos G e E, respectivamente. O teor de H vinílicos (V) e a razão entre os H olifínicos e alifáticos, da molécula de triacilglicerol, foi calculado para cada óleo em ausência e em presença de cada antioxidante, segundo CARNEIRO et al. (2005) e GUILLÉN E RUIZ (2001). Os teores residuais de cada H V, G e E foram determinados a partir do cálculo do percentual do H no tempo final, em relação ao teor do H inicial, $(H_{T_{60 \text{ final}}}/H_{T_{0 \text{ inicial}}}) \times 100$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de UV-VIS

Os espectros de UV-VIS foram analisados no comprimento de onda de 232nm, este corresponde à absorção de dienos conjugados (SMITH et al., 2007; CHOE & MIN, 2009). A partir da tabela 1, observa-se que, dos três antioxidantes testados no óleo de canola, o PG apresentou um efeito acentuado na proteção à foto-oxidação. Efeito semelhante foi observado, porém não tão acentuado, para o óleo de milho. Observou-se que, após 60 dias de exposição à luz, o controle e as amostras em presença dos antioxidantes no óleo de canola apresentaram absorvância menor em 232nm, em relação à absorvância do óleo de milho. Esse dado

Tabela 1 - Absorvâncias no tempo zero e após 60 dias de foto-oxidação dos óleos de canola e milho, em ausência e em presença de 0,80 mmol, dos antioxidantes (BHA, PG e TBHQ)¹.

Antioxidante	--- Óleo de canola ---		---- Óleo de milho ----	
	---- Absorvância ----		---- Absorvância ----	
	T ₀	T ₆₀	T ₀	T ₆₀
Controle	0,235	2,354	0,159	2,498
BHA	0,235	2,178	0,159	2,368
PG	0,235	0,704	0,159	2,127
TBHQ	0,235	1,905	0,159	2,160

¹Antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHA), propil galato (PG) e terc butil-hidroquinona (TBHQ).

informa a formação de um menor conteúdo de dienos conjugados no final da foto-oxidação.

No processo de foto-oxidação, segundo GORDON (2001), o oxigênio triplete [$^3\text{O}_2$] é convertido em oxigênio singlete [$^1\text{O}_2$], altamente reativo. Em presença de ácidos graxos, acrescidos de antioxidantes, o oxigênio singlete abstrai um átomo de hidrogênio de um ou de outro, produzindo um hidroperóxido. No presente estudo, observou-se a formação de um menor conteúdo de dienos conjugados pela ação dos antioxidantes fenólicos. Quanto maior o número de hidroxilas destes compostos, maior será o número de hidrogênios doados ao oxigênio singlete na formação e estabilização dos hidroperóxidos. Consequentemente, mais eficaz será o antioxidante no processo de foto-oxidação. Também se deve considerar que no óleo de canola predomina o ácido oleico, 64,1%, em relação a 27,5% no de milho (WHITE, 2000) e isso favorece a estabilidade do óleo de canola frente a processos oxidativos.

A partir dos dados de UV-VIS, observou-se que a reação de foto-oxidação seguiu uma cinética de primeira ordem e o coeficiente de correlação foi superior a 0,99. A tabela 2 representa as constantes de velocidade e verifica-se que, durante os primeiros 20 dias, para o óleo de canola, o antioxidante PG apresentou um efeito protetor. No entanto, o antioxidante BHA não atuou como protetor, pois a velocidade de foto-oxidação foi levemente superior a do controle. O antioxidante TBHQ, nos primeiros 20 dias de foto-oxidação, não apresentou um comportamento linear que possibilitasse o cálculo da constante de velocidade. Para o óleo de milho, observa-se que os três antioxidantes apresentaram efeito protetor em relação ao controle. Aquele que apresentou um efeito mais pronunciado nos primeiros 20 dias de foto-oxidação foi o TBHQ, pois reduziu a velocidade de reação em relação ao controle.

Tabela 2 - Constantes de velocidade da foto-oxidação, num período de 20 dias, dos óleos de canola e milho em ausência e em presença dos antioxidantes (BHA, PG e TBHQ)¹.

Antioxidante	----- Constante Velocidade, k (dias ⁻¹) -----	
	Óleo de canola	Óleo de milho
	Controle	4,97x10 ⁻²
BHA	5,72x10 ⁻²	9,10x10 ⁻²
PG	1,49x10 ⁻²	9,12x10 ⁻²
TBHQ	-	5,0 x10 ⁻²

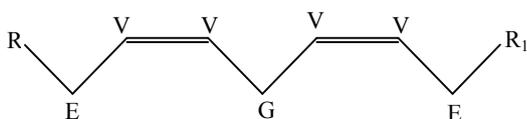
¹Antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHA), propil galato (PG) e terc butil-hidroquinona (TBHQ).

Estudos de RMN ¹H

A foto-oxidação promove a diminuição da concentração de H olefinicos na molécula do triacilglicerol. Assim, a análise do índice R_{oa} , obtido a partir dos espectros de RMN de ¹H, é uma informação precisa que permite avaliar a qualidade do óleo durante o processo e armazenamento (CARNEIRO et al., 2005; GUILLÉN & RUIZ, 2001). A tabela 3 apresenta a razão entre os H olefinicos e alifáticos (R_{oa}) para os controles das amostras do óleo de canola e milho, e para cada amostra em presença dos antioxidantes BHA, PG e TBHQ. Observa-se que o antioxidante que promoveu uma maior proteção foi o PG, seguido do TBHQ e do BHA, tanto para a amostra de óleo de canola como para a de milho.

A tabela 4 apresenta as frações residuais dos H dialílicos (G), alílicos (E) e vinílicos (V). Os dados evidenciam que, para os dois óleos, o H da posição dialílica foi o mais degradado, seguido dos H vinílicos e alílicos. Detectou-se também que a amostra controle do óleo de canola apresentou uma maior concentração desses H após 60 dias de foto-oxidação, quando comparada à amostra controle do óleo de milho. Segundo CARNEIRO et al. (2005), quanto maior o teor residual de cada tipo de H dialílicos, alílicos e vinílicos da molécula de triacilglicerol, mais estável será a amostra de óleo.

A maior estabilidade do óleo de canola frente aos processos oxidativos pode estar associada a sua composição, é rico em ácido oleico (monoinsaturado), enquanto que no óleo de milho predomina o ácido linoleico (WHITE, 2000). O esquema 1 mostra um fragmento insaturado de um ácido graxo com as posições de cada H mencionado.



Esquema 1 - Fragmento insaturado de uma molécula de ácido graxo. Em que: $R=(CH_2)_nCO_2H$ e $R_1=(CH_2)_nMe$

Segundo VIGLI et al. (2003), no espectro de RMN ¹H, os H dialílicos e alílicos são observados em 2,90-2,70ppm (G) e 2,10-1,90ppm (E), respectivamente. Os hidrogênios vinílicos são observados em 5,26-5,40ppm (K), no entanto, são obtidos por cálculo (CARNEIRO et al., 2005) devido à sobreposição deste pico na molécula do glicerol. A partir dos espectros de RMN de ¹H para o óleo de canola e milho em ausência e em presença dos antioxidantes, após 60 dias de foto-oxidação, T_{60} , obteve-se a percentagem dos H dialílicos e alílicos que está apresentada na tabela 4. Constatou-se que

Tabela 3 - Índice R_{oa} para os óleos de canola e milho, em ausência e em presença de antioxidantes (BHA, PG e TBHQ)¹ na concentração de 0,80mmol, em T_{60} no processo de foto-oxidação.

	Canola R_{oa}	Milho R_{oa}
Controle	0.780	0.710
BHA	0.790	0.789
PG	0.851	0.861
TBHQ	0.811	0.838

¹Antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHA), propil galato (PG) e terc butil-hidroquinona (TBHQ).

o óleo mais protegido é aquele que foi acrescido do antioxidante PG. Este promoveu uma maior concentração dos três tipos de H, nos óleos, após 60 dias de foto-oxidação.

A atividade dos antioxidantes depende dos grupos funcionais presentes no anel aromático, como as hidroxilas, posição que ocupam e o tamanho da cadeia alquílica. A conjugação do par de elétrons não ligante, do grupo hidroxila com o sistema pi (π) do anel aromático, ativa fortemente as posições *orto* e *para*. Do mesmo modo, o grupo alquila, por efeitos hiperconjugativos, ativa fracamente as posições *orto* e *para*. Esses grupos favorecem a deslocalização do elétron e estabilizam o radical fenoxil, formado nos processos de oxidação (SHAHIDI et al., 1992; LITWINIENKO et al. 1999).

Os dados de UV-VIS e de RMN ¹H evidenciaram que o PG foi o antioxidante mais eficiente na proteção a foto-oxidação no período de 60 dias, tanto para o óleo de canola como de milho. A estrutura molecular do PG apresenta três grupos hidroxilas no anel aromático. Este antioxidante disponibiliza assim até três H, que podem ser abstraídos pelo oxigênio singlete do meio. O TBHQ apresenta na estrutura dois grupos hidroxila e nenhum impedimento estérico (RAMALHO & JORGE, 2006).

Um estudo de ALMEIDA-DORIA & REGITANO D'ARCE (2000) mostrou que o TBQH, na dosagem de 200ppm, foi mais eficaz na proteção de óleo de soja quando submetido à termo-oxidação, que a mistura de antioxidantes BHA e BHT (200ppm). OLIVEIRA & REGITANO D'ARCE (2004) verificaram que 115ppm de TBQH foi eficiente na proteção de óleo de milho submetido a testes de oxidação acelerada. TANG et al. (2008) estudaram o efeito de antioxidantes sintéticos na estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de soja, algodão e óleo de fritura e constataram que o PG foi o mais eficiente, seguido por TBHQ e BHA. RUGER et al. (2002)

Tabela 4 - Frações residuais dos hidrogênios dialílicos (G), alílicos (E) e vinílicos (V) após 60 dias de foto-oxidação para os controles das amostras de óleo de canola e milho, e para as amostras em presença de cada antioxidante (BHA, PG e TBHQ)¹.

Antioxidante	----- Óleo de Canola T ₆₀ -----			----- Óleo de Milho T ₆₀ -----		
	G % res	E % res	V % res	G % res	E % res	V % res
Controle	74,1	95,2	89,5	73,1	90,2	84,0
BHA	74,6	94,1	88,8	84,1	89,7	87,7
PG	95,5	96,6	96,3	88,3	95,6	91,0
TBHQ	76,6	96,4	91,0	88,6	91,4	90,4

¹Antioxidantes butil-hidroxitolueno (BHA), propil galato (PG) e terc butil-hidroquinona (TBHQ).

verificaram que o TBHQ a 0,01% foi mais eficaz na proteção do óleo de soja que o BHA e o BHT.

Segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2005), antioxidantes podem ser adicionados em óleos vegetais, mas devem ser observados os limites permitidos. Para os três antioxidantes testados, o máximo permitido é 200ppm. O que equivale 0,94mmol para o PG, 1,2mmol para o TBHQ e 1,11 mmol de BHA. A dosagem utilizada neste trabalho para os três antioxidantes foi inferior ao máximo permitido.

CONCLUSÃO

A partir dos dados de UV-VIS, conclui-se que a reação de foto-oxidação seguiu uma cinética de primeira ordem. Constatou-se que, no período de 20 dias, a constante de velocidade para o óleo de canola na presença do PG foi menor que a amostra de óleo livre de antioxidante. Logo, o PG apresentou maior efeito protetor para o óleo de canola. Para o óleo de milho, os três antioxidantes apresentaram efeito protetor em relação ao controle, a menor constante de velocidade evidenciou que TBHQ exerceu um efeito mais pronunciado nos primeiros 20 dias de foto-oxidação. Conclui-se, a partir dos índices de oxidação R_{oa} , e fração residual de hidrogênios dialílicos, alílicos e vinílicos, determinados por análises de RMN de ¹H, após 60 dias de foto-oxidação, que o antioxidante PG apresentou o melhor desempenho na proteção em ambas as amostras de óleo. Os dados de ambas as análises, UV e RMN de ¹H, evidenciaram que os antioxidantes sintéticos PG, TBHQ e BHA exerceram um efeito protetor no período de 60 dias e que o óleo de canola é mais estável frente a processos foto-oxidativos que o óleo de milho. O PG e o TBHQ apresentaram um bom desempenho, quando comparado ao BHA. Logo, podem ser utilizados em óleos vegetais, para minimizar processos foto-oxidativos, pois o efeito protetor ocorreu numa dosagem permitida pela legislação brasileira.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro, e à Cargill Agrícola, por gentilmente ceder os óleos para realização da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA-DORIA, R.F.; REGITANO D'ARCE, M.A.B. Antioxidant activity of rosemary and oregano ethanol extracts in soybean oil under thermal oxidation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.20, p.197-203, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612000000200013&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1590/S0101-20612000000200013.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC n.23 de 15 de fevereiro, 2005. Seção I, p.24.
- CARNEIRO, P.I.B. et al. ¹H NMR characterization of seed oils from rangpur lime (*Citrus limonia*) and "sicilian" lemon (*Citrus limon*). **Annals of Magnetic Resonance**, v.4, n.3, p.64-68, 2005. Disponível em: <<http://www.auremn.org.br/Annals/2005-vol4-num3/2005-vol4-num3-64-68.pdf>>. Acesso em 02 dez. 2013.
- CHOE, E.; MIN, D.B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.5, p.169-186, 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x/full>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x.
- CHOE, E.; MIN, D.B. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.8, p.345-358, 2009. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2009.00085.x/full>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1111/j.1541-4337.2009.00085.x.
- CORDELLA, C.B.Y. et al. A multiway chemometric and kinetic study for evaluating the thermal stability of edible oils by ¹H NMR analysis: Comparison of methods. **Talanta**, v.88, p.358-368, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914-011009593>>. Acesso em: 20 out. 2012. doi: 10.1016/j.talanta.2011.11.001.
- DECKER, E.A. Strategies for manipulating the prooxidative/antioxidative balance of food to maximize oxidative stability. **Trends in Food Science & Technology**, v.9, p.241-248, 1998.

- Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224498000454>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1016/S0924-2244(98)00045-4.
- GORDON, M.H. The development of oxidative rancidity in foods. In: POKONY, J. et al. **Antioxidants in food**. England: Woodhead, 2001, p. 311-330.
- GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. High resolution ¹H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. **Trends in Food Science & Technology**, v.12, p.328-338, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224401001017>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1016/S0924-2244(01)00101-7>.
- GUILLÉN, M.D.; URIARTE, P.S. Simultaneous control of the evolution of the percentage in weight of polar compounds, iodine value, acyl groups proportions and aldehydes concentrations in sunflower oil submitted to frying temperature in an industrial fryer. **Food Control**, v.24, p.50-56, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713511003574>>. Acesso em: 20 out. 2012. doi: 10.1016/j.foodcont.2011.09.002.
- LITWINIENKO, G. et al. DSC studies of antioxidants properties of dihydroxyphenols. **Thermochimica Acta**, v.331, p.79-86, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603199000581>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1016/S0040-6031(99)00058-1.
- LIU, Q. et al. High-oleic and high-stearic cottonseed oils: nutritionally improved cooking oils developed using gene silencing. **Journal of the American College of Nutrition**, v.21, p.205-211, 2002. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07315724.2002.10719267#.Up0D6NljJqw>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1080/07315724.2002.10719267
- LONGOBARDI, F. et al. Classification of olive oils according to geographical origin by using ¹H NMR fingerprinting combined with multivariate analysis. **Food Chemistry**, v.130, p.177-183, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814611009320>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.06.045.
- OLIVEIRA, J.T.G.S.B.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Determining economical TBHQ doses for corn oil stability. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, p.413-418, 2004. Disponível: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612004000300020&lng=pt&nrm=iso>. Acesso 02 dez 2013. doi: 10.1590/S0101-20612004000300020.
- RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v.29, p.755-760, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400023&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1590/S0100-40422006000400023.
- RUGER, C.W. et al. Abilities of some antioxidants to stabilize oil in industrial use conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, n.7, p.733-736, 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-002-0550-2>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1007/s11746-002-0550-2.
- SMITH, S.A. et al. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. **Food Chemistry**, v.102, p.1208-1213, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814606005735>>. Acesso em 02 dez. 2013. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.06.058.
- TANG, H. et al. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, n.4, p.373-382, 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11746-008-1208-z/fulltext.html>>. Acesso em 02 dez. doi: 10.1007/s11746-008-1208-z.
- VIGLI, G. et al. Classification of edible oils by employing ³¹P and ¹H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.5715-5722, 2003. Disponível: <<http://link.periodicos.capes.gov.br/ez82>>. periodicos.capes.gov.br Acesso em 02 dez. doi: 10.1021/jf030100z.
- WHITE, P.J. Fatty acids in oilseeds (vegetable oils). In: CHOW, C.K. **Foods and their implications**. New York: Marcel Dekker, 2000. Cap.10, p.153-174.