

UFRRJ

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE
ABÓBORA (*Cucurbita moschata* Duchesne) e MORANGA (*Cucurbita
maxima* Duchesne)**

JÚLIO CESAR DE CARVALHO

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE
ABÓBORA (*Cucurbita moschata* Duchesne) e MORANGA (*Cucurbita
maxima* Duchesne)**

JÚLIO CESAR DE CARVALHO

*Sob Orientação do Professor,
Murillo Freire Júnior, D. Sc.*

*e Co-Orientação do professor,
Antonio Gomes Soares, D. Sc.*

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Tecnologia de Alimentos.

**SEROPÉDICA – RJ
MARÇO, 2013.**

633.85

Carvalho, Júlio Cesar de, 1984-

C331a

T

Avaliação da composição do óleo de semente de abóbora (*Cucurbita moschata* Duchesne) e moranga (*Cucurbita maxima* Duchesne) / Júlio Cesar de Carvalho. - 2013.

64 f.: il.

Orientador: Murillo Freire Júnior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2013.

Bibliografia: f. 55-64.

1. Sementes oleaginosas - Composição - Teses. 2. Sementes oleaginosas - Qualidade - Teses. 3. Abóbora - Semente - Teses. 4. Moranga - Semente - Teses. 5. Óleos vegetais - Teses. 6. Tecnologia de alimentos - Teses. I. Freire Júnior, Murillo, 1954-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS**

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE SEMENTE DE
ABÓBORA (*Cucurbita moschata* Duchesne) e MORANGA (*Cucurbita
maxima* Duchesne)**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Ciência e tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Tecnologia de alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/03/2013.

Murillo Freire Júnior, Dr.
(Embrapa agroindústria de alimentos)

Rosemar Antoniassi, Dra.
(Embrapa agroindústria de alimentos)

Cristiane Hess de Azevedo-Meleiro, Dra.
(UFRRJ)

Aos meus pais, que com amor e carinho me ensinaram que a melhor forma para vencer é a perseverança e estar preparado para fazer das pedras no caminho um castelo. Aos meus irmãos pela inspiração. A minha namorada pelos anos dedicados ao mais puro e nobre dos sentimentos, o amor. Aos meus queridos amigos.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Murillo Freire Júnior e meu co-orientador Dr. Antonio Gomes Soares pelos ensinamentos, confiança e apoio.

A CAPES/REUNI pela concessão da bolsa.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em especial para o Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia e seus funcionários, pela oportunidade e confiança.

A Embrapa Agroindústria de Alimentos pela infraestrutura cedida para realização dos experimentos.

A pesquisadora Dra. Rosemar Antoniassi, pela paciência, confiança e ensinamentos.

Aos funcionários e ex-funcionários do laboratório de óleos.

As estagiárias: Tissiane, Fernanda, Joyce pelo auxílio durante os experimentos.

Aos funcionários da planta de fisiologia da pós-colheita: Agnelli, Rodrigo, Henriqueta, Marco Antunes, Caetano.

A todos que de certa forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

CARVALHO, Júlio Cesar. **Avaliação da Composição do Óleo de Semente de Abóbora (*Cucurbita moschata* Duch.) e Moranga (*Cucurbita maxima* Duch.).** 2013. 64p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Tecnologia de Alimentos). Instituto de Tecnologia. Departamento de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2013.

A espécie *Cucurbita moschata* (abóbora) é originária da região central do México e a *Cucurbita maxima* (moranga) é originária da região que abrange o sul do Peru, a Bolívia e o Norte da Argentina. Portanto, são plantas tipicamente tropicais cuja cultura já era praticada pelos indígenas séculos antes da colonização europeia. No Brasil a produção de abóbora e de morangas é estimada em 385 mil toneladas de frutos, ocupando área de aproximadamente 88,2 mil ha, predominantemente de pequenos e médios produtores, se colocando entre as principais hortaliças produzidas no país gerando resíduos como cascas e sementes. Dentre os resíduos as sementes são importantes fontes de óleos com relevâncias nutricionais, industriais e farmacêuticas. O consumo de óleo vegetal vem aumentando em todo mundo substituindo em parte o uso de gorduras de origem animal. Em razão desse aumento de consumo tem-se buscado fontes alternativas de obtenção destes em todo mundo. O interesse no estudo da obtenção e avaliação do óleo de semente de abóbora surgiu devido à crescente busca por alimentos mais saudáveis e/ou que tenham ação específica benéfica para o ser humano. As sementes foram enviadas pela Embrapa Hortaliças previamente processadas para Embrapa Alimentos onde foram realizadas as análises de índice de peróxido, índice de acidez, índice de estabilidade oxidativa, dienos conjugados, matéria insaponificável, teor de ácidos graxos e de carotenóides do óleo extraído por prensa e pelo método Soxhlet. A análise estatística foi realizada pelo teste de comparação de médias (LSD-Fisher) a 5% de probabilidade. O elevado teor de óleo (37,85% para abóbora e 39,34% para moranga) mostra o potencial para extração por prensa, e as análises de qualidade indicam que se deve ter cuidado no processamento das sementes devido ao elevado teor de peróxido 23,18 – 21,54 meq/kg para semente de abóbora e 10,71 e 8,06 meq/kg para semente de moranga para extração por solvente e prensa respectivamente. O índice de estabilidade oxidativa de 6,52 e 6,59 horas para abóbora e moranga são considerados baixos e a presença de dienos conjugados (0,63% e 0,37%) é elevada. Os principais ácidos graxos são palmítico (11,78% e 14,17%), esteárico (9,55% e 10,48%), oleico (26,3% e 23,5%) e linoleico (50,79% e 49,11%) para semente de abóbora e moranga. Os principais fitoesteróis encontrados foram spinasterol + Δ^7 , 22, 25 estigmastatrienol (41,40% e 35,07%), Δ^7 , 25 Estigmastadienol (19,46 e 21,11%) para moranga e abóbora respectivamente. O teor de carotenóides totais 9,88 $\mu\text{g/mL}$ para abóbora e 4,65 $\mu\text{g/mL}$ para moranga é considerado baixo e os principais carotenóides são luteína e β -caroteno. As sementes de abóbora e moranga são fontes alternativas de nutrientes para a nutrição humana por apresentarem em sua composição centesimal teores satisfatórios de proteínas, carboidratos e extrato etéreo. Através das análises realizadas neste estudo estas sementes podem ser uma fonte alternativa nutricional, farmacêutica e industrial.

Palavras-chave: Óleo, Semente, Abóbora, Moranga, Qualidade.

ABSTRACT

CARVALHO, Júlio Cesar. Assess the Composition of Pumpkin Seed Oil (*Cucurbita moschata* Duch.) and Squash (*Cucurbita maxima* Duch.). in 2013. 64p. Dissertation (master in science and food technology, food technology). Institute of Technology. Department of Food, Rural Federal University of Rio de Janeiro, RJ, 2013.

The species *Cucurbita moschata* (pumpkin) originated in central Mexico and *Cucurbita maxima* (Squash) is originally from the region encompassing southern Peru, Bolivia and northern Argentina. So they are typically tropical plants whose culture was already being practiced by the natives centuries before European colonization. In Brazil the production of pumpkin and squash is estimated at 385.000 tons of fruit, occupying an area of approximately 88.200 ha, mainly of small and medium producers, putting them between the major vegetables produced in the country generating waste such as bark and seeds. Among the waste seeds are important sources of oils with nutritional relevance, industrial and pharmaceutical industries. The vegetable oil consumption is increasing worldwide superseding the use of animal fats. Due to this increase in consumption has been sought alternative sources of obtaining these worldwide. The interest in the collection and evaluation of oil pumpkin seed arose due to the growing demand for healthier foods and/or have specific action beneficial to humans. The seeds were sent by Embrapa Hortaliças previously processed for Embrapa Alimentos where analyzes were performed peroxide value, acid value, oxidative stability index, conjugated dienes, unsaponifiable matter, content of fatty acids and carotenoid oil extracted by pressing and Soxhlet method. Statistical analysis was performed by comparison of means test (Fisher-LSD) at 5% probability. The high oil content (37, 85% to 39.34% for pumpkin and squash) shows the potential for extraction press, and quality analyzes indicate that care should be taken in the processing of seeds due to high peroxide content 23.18 to 21.54 meq/kg pumpkin seed and 10.71 and 8.06 meq/kg of pumpkin seed to solvent extraction and press respectively. The oxidative stability index of 6.52 and 6.59 hours for squash and pumpkin are considered low and the presence of conjugated diene (0.63% and 0.37%) is high. The main fatty acids are palmitic acid (11.78% and 14.17%), stearic acid (9.55% and 10.48%), oleic (26.3% and 23.5%) and linoleic acid (50.79% and 49.11%) for seed squash and pumpkin. The major phytosterols were found spinasterol + $\Delta 7$, 22, 25 estigmastatrienol (41.40% and 35.07%), $\Delta 7$, 25 estigmastadienol (19.46 and 21.11%) to squash and pumpkin respectively. The total carotenoids 9.88 $\mu\text{g/mL}$ for pumpkin and 4.65 $\mu\text{g/mL}$ for squash is considered low and the major carotenoids are lutein and β -carotene. Pumpkin seeds and Squash are alternative sources of nutrients for human nutrition because they present in their chemical composition satisfactory concentrations of proteins, carbohydrates and lipids. Through the analysis performed in this study these seeds can be an alternative source nutritional, pharmaceutical and industries.

Keywords: oil, seed, pumpkin, pumpkin, quality.

LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

Duch.	Duchesne
C.	Cucurbita
SIBRARGEN	Sistema Brasileiro de Informação de Recursos Genéticos
ha	Hectare
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia
UEMS	Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul
USDA	United States Department of Agriculture
AcG	Acido Graxo
Ac.	Acido
kg	Quilograma
g	Gramma
L	Litro
°C	Graus Celsius
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta
mg.kg ⁻¹	Miligrama por quilo
p.	Página
SFE	Supercritical Fluid Extraction
PLE	Pressurized Liquid Extraction
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NRC	Nacional Research Council
RDA's	Recommended Dietary Allowances
HDL	High Density Lipoproteins
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CCD	Cromatografia em camada delgada
SPE	Solid phase extraction
BAG's	Bancos Ativos de Germoplasma
UFV	Universidade Federal de Viçosa
EPAGRI	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa

	Catarina
CENARGEN	Centro Nacional de Recursos Genéticos
CNPQ	Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças
CPACT	Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado
COLBASE	Coleção de Base de Sementes
DF	Distrito Federal
AOAC	Association of Analytical Communities
N	Normalidade
mL	Mililitro
AOCS	American Oil Chemists' Society
v/v	Volume/volume
P.A .	Para análise
L/h	Litros por hora
m	Metro
mm	Milímetro
µm i.d.	Micrometro
µg/mL	Microgramas por mililitro
mL . min ⁻¹	milímetro por minuto
nm	Nanômetro
Kpa	Quilopascal
HPLC	High Performance/Pressure Liquide Chromatography

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Produção das Principais óleos Vegetais no Mundo (USDA, 2012).....	22
Tabela 2. Conteúdo de esteróis vegetais em alimentos (valores médios por 100 g).....	32
Tabela 3. Composição Centesimal de Abóbora e Moranga	43
Tabela 4. Índice de acidez total, ácidos graxos livres, índice de peróxidos, estabilidade antioxidante, dienos conjugados.....	44
Tabela 5. Ácidos Graxos de óleo de semente de abóbora e de moranga.....	50
Tabela 6. Principais Ácidos Graxos do Óleo de Cucurbitaceas.....	51
Tabela7. Composição de esteróis (%)* de óleo de semente de abóbora e moranga.....	52
Tabela 8. Carotenóides totais e Perfil.....	53

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1. Espécies da família das Cucurbitáceas cultivadas como olerícolas.....	19
Quadro 2. Ácidos Graxos comuns.....	23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Condensação da molécula de triacilglicerol.....	22
Figura 2. Principais ácidos graxos encontrados no óleo de semente de abóbora.....	25
Figura 3. Rota clássica de autoxidação	29
Figura 4. Conversão de beta-caroteno em vitamina A.....	31
Figura 5. (A) Sementes de abóbora e (B) Sementes de moranga.....	34
Figura 6. Extração pelo método de Soxhlet.....	36
Figura 7. (A) Óleo de semente de abóbora e (B) Óleo de semente de moranga	36
Figura 8. Komet Screw Oil Expeller CA 59 G.....	37
Figura 9. Thermo Scientific modelo Legend XTR centrífuga.....	37
Figura 10. Titulador Metrohm 655 Dosimat	39
Figura 11. Equipamento Rancimat Metrohm 679	40
Figura 12. Matéria insaponificável.....	41
Figura 13. Isolamento de esteróis	41
Figura 14. Composição Média de Ácidos Graxos.....	47
Figura 15. Comparação de Ácidos Graxos Insaturados, Mono e Poli-insaturados.....	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivo Geral.....	17
1.2 Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Aproveitamento de Resíduos Agrícolas	18
2.2 Botânica	18
2.3 Produção	20
2.4 Colheita e Armazenamento.....	21
2.5 Características e Composição dos Óleos e Gorduras Vegetais.....	21
2.6 Triacilglicerol e Ácidos Graxos	22
2.7 Composição e Utilização do Óleo de Sementes de Abóbora.....	24
2.8 Extração do Óleo	26
2.9 Qualidade de Óleos	28
2.9.1 Determinação de Acidez	28
2.9.2 Oxidação em Óleos	28
2.9.2.1 Teoria dos radicais livres	28
2.9.2.2 Fotoxidação.....	30
2.9.2.3 Oxidação enzimática (lipoxygenase)	30
2.10 Determinação de Dienos e Trienos Conjugados.....	30
2.11 Pró-vitamina A.....	30
2.12 Fitoesteróis em Óleos Vegetais.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Materiais	34
3.2 Métodos	34
3.2.1 Extração do óleo	34
3.2.2 Composição centesimal das sementes	35

3.2.2.1 Umidade.....	35
3.2.2.2 Nitrogênio Total/proteína	35
3.2.2.3 Determinação de resíduo mineral fixo.....	35
3.2.2.4 Extrato etéreo	35
3.2.2.5 Carboidratos totais	35
3.3 Extração do óleo	35
3.3.1 Extração do óleo pelo método de Soxhlet	35
3.3.2 Extração por prensa.....	37
3.4 Caracterização do óleo.....	38
3.4.1 Índice de acidez	38
3.4.2 Índice de peróxido	38
3.4.3 Índice de estabilidade oxidativa do óleo.....	39
3.4.4 Dienos Conjugados	40
3.4.5 Determinação da composição de ácidos graxos	40
3.4.6 Matéria insaponificável e fitoesterol.....	41
3.4.7 Carotenóides	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Composição Centesimal das Sementes.....	43
4.2 Análises Físico-Químicas do Óleo	44
4.3 Composição Média de Ácidos Graxos.....	46
4.4 Matéria Insaponificável e Fitoesterol.....	51
4.5 Carotenóides	53
5 CONCLUSÃO.....	54
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

A abóbora é uma planta anual que apresenta o desenvolvimento da parte vegetativa, da floração e da frutificação simultaneamente. É cultivada em todo território nacional principalmente por produtores familiares, sendo fonte de renda alternativa e nutricional para os mesmos. É importante fonte de sais minerais e vitaminas, principalmente o β -caroteno (pró-vitamina A) essencial para a visão, para o crescimento adequado e para a diferenciação dos tecidos, tornando-se fonte alternativa de suplemento vitamínico para população brasileira, principalmente a de baixa renda.

No Brasil a produção de abóbora (*Cucurbita moschata* Duch.) e de morangas (*Cucurbita maxima* Duch.) é estimada em torno de 385 mil toneladas de frutos, ocupando área de aproximadamente 88,2 mil hectares, predominantemente de pequenos e médios produtores, se colocando entre as principais hortaliças produzidas no país. Apesar da alta produção, o seu potencial produtivo é considerado baixo devido ao uso de sementes não melhoradas, pelo nível de tecnologia adotado e ocorrência de doenças.

A utilização da abóbora no preparo de saladas, cozidos, refogados, sopas, purês, pães, bolos, pudins e doces gera um co-produto que é a semente. Esta pode ser, considerada suplemento protéico, sendo muito consumida em algumas regiões do Brasil. Em algumas regiões do mundo, como na Grécia, são tostadas e salgadas sendo muito apreciadas. Na Áustria o óleo de semente, produzido em moinhos artesanalmente é utilizado como tempero de salada devido ao seu sabor e aroma característicos. Há também o efeito anti – helmíntico sem muitas comprovações científicas a respeito, sendo bem difundido pela medicina popular.

As indústrias de processamento de alimentos de origem vegetal utilizam frutos e hortaliças na fabricação de sucos, doces, polpas e extratos, produzindo resíduos como cascas e sementes que podem tornar-se potenciais fontes de nutrientes para a dieta do brasileiro, minimizando o desperdício e gerando lucros. A obtenção de óleos desses coprodutos é uma alternativa para a indústria de alimentos.

Os óleos vegetais são um dos produtos extraídos das plantas e são de grande importância para a dieta humana. Os lipídeos juntamente com os carboidratos e proteínas são fontes de energia apresentando grande importância para a indústria de alimentos. Em sua constituição os óleos apresentam principalmente triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis.

A produção e o consumo de abóboras e morangas ocorrem em todo território nacional, porém esta hortaliça não tem papel de destaque nas pesquisas agropecuárias, no entanto é importante fonte de renda para produtores familiares e para o agronegócio brasileiro.

O interesse no estudo da obtenção e avaliação e da qualidade do óleo de semente de abóbora surgiu devido à crescente busca por alimentos mais saudáveis e/ou que tenham ação específica benéfica para o ser humano. Ainda há poucos estudos sobre a composição química e física do óleo obtido da semente de abóbora bem como sobre o seu rendimento. Este trabalho é também parte integrante de projeto de pesquisa da Embrapa Agroindústria de Alimentos cujo título é: **Melhoramento de abóboras e morangas com ênfase na produtividade e qualidade de frutos para diferentes regiões brasileiras**, liderado pelo pesquisador Dr. Geovani Bernardo Amaro sediado na Embrapa Hortaliças.

Este projeto visa à geração de novos materiais adaptados às diversas regiões produtoras, com resistência às principais doenças da cultura e com alta qualidade de

fruto, seja em função de critérios agronômicos, seja em função dos critérios nutricionais e culinários. O objetivo é desenvolver híbridos nacionais em condições de competir com os materiais japoneses, que hoje dominam o mercado. Para isso, o melhoramento genético será focado na obtenção de frutos maiores, de casca mais escura e com maior produção de sementes.

Uma das atividades previstas dentro deste projeto é a obtenção e avaliação do óleo de semente de abóbora e moranga visando a obtenção de um produto de boa qualidade nutricional contribuindo assim como destaque entre os produtores e a população.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar duas espécies da família das *Cucurbitaceas*, *Cucurbita moschata* Dusch. (abóbora) e *Cucurbita maxima* Dusch. (moranga) visando identificar aquelas com maior potencial tecnológico para extração do óleo de suas sementes.

1.2 Objetivos Específicos

- Obter o óleo da semente de abóbora e moranga
 - solvente (Soxhlet) e prensa.
- Determinar a composição centesimal da semente de abóbora e moranga.
- Caracterizar a composição química e física dos óleos obtidos.
 - Índice de acidez
 - Índice de peróxido
 - Índice de estabilidade oxidativa
 - Dienos conjugados
 - Determinação da composição de ácidos graxos
 - Matéria insaponificável e fitoesterol.
 - Perfil de carotenóides e carotenóides totais
- Avaliar a qualidade tecnológica do óleo da semente de abóbora e moranga.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aproveitamento de Resíduos Agrícolas

Os resíduos agrícolas podem ser definidos como elementos não diretamente produtivos que são gerados ao se cultivar ou elaborar produtos tais como frutas, vegetais, fibras (LOEHR, 1985 apud HARDOIM, 2001). Desta produção originam-se materiais como cascas de grãos, folhas, ramos, tubérculos, bagaços e sementes.

Os resíduos agrícolas podem ser considerados resíduos de sistemas produtivos com baixo impacto ambiental, pois são orgânicos e podem favorecer o sistema ecológico e a biota do solo (HARDOIM, 2001).

Segundo o mesmo autor, há algumas destinações que se pode dar aos resíduos agrícolas. O primeiro é transformá-lo em produtos para alimentação humana e como componentes de dietas balanceadas. A segunda está ligada ao aproveitamento destes resíduos em rações animais, a terceira é o uso como fonte de energia e a quarta é a utilização no uso em sistemas de proteção ao solo, com reposição de nutrientes, recomposição da biota do solo e controle de pragas e doenças (HARDOIM, 2001).

A indústria de alimentos tem como importante meta a transformação da matéria-prima em alimentos industrializados para atender as necessidades da população e garantir o abastecimento dos centros urbanos, uma vez que a demanda por alimentos saudáveis e economicamente viáveis aumenta a cada ano (TIMOFIECSYK & PAWLOWSKY, 2000). Essa demanda gera resíduos que podem ser matéria-prima, insumos, subprodutos ou produto principal, oriundos da operação de recepção, seleção e limpeza da matéria-prima, como também nas diversas fases do processo industrial, pois envolvem quantidades apreciáveis de frutos rejeitados, cascas, sementes, e bagaços (MATSUURA, 2005).

Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA 2012), todo o material coletado diariamente, representando 183.481,50 toneladas, 51,4% corresponde a matéria orgânica. O reaproveitamento destes resíduos produzidos diariamente é uma forma de evitar desperdícios evitando que estes virem lixo.

Pesquisas são realizadas em todo mundo para viabilizar o aproveitamento de resíduos para a alimentação humana, e este depende de uma série de fatores como: disponibilidade durante um bom período, proximidade ao local de aproveitamento, características nutricionais, forma e obtenção e manuseio (HARDOIM, 2001).

Dentre os resíduos as sementes são importantes fontes de óleos com relevâncias nutricionais, industriais e farmacêuticas. Para uma semente ser considerada uma fonte viável de extração de óleo ela deve conter em sua composição mais de 25% de lipídios. E para utilização destas sementes deve-se retirá-las com fruto maduro, pois pode ocorrer má formação e estarem em diferentes estádios de maturação (FADAVI et al., 2006).

2.2 Botânica

Os vegetais da família cucurbitácea dentre as culturas oleráceas tropicais apresentam grande aceitação pela população brasileira e mundial, ocupando lugar de destaque na produção de vegetais.

A família *Cucurbitaceae* está dividida em 2 sub-famílias – *Zanonioideae* e *Cucurbitoidae* – e compreende cerca de 118 gêneros e 825 espécies. Aproximadamente 26 espécies de Cucurbitáceas são cultivadas como hortícolas em diversas regiões do

mundo. As espécies da família das Cucurbitáceas são predominantemente cultivadas pelos seus frutos (DOMINGOS, 2002). Vinte e seis espécies de Cucurbitáceas (Quadro 1) são cultivadas como hortícolas em diversas regiões do mundo.

Quadro 1. Espécies da família das Cucurbitáceas cultivadas como olerícolas

<i>Espécie</i>	<i>Nome Vulgar</i>
<i>Benincasa hispida</i>	Abóbora d'água
<i>Citrullus lanatus</i>	Melancia
<i>Coccinia grandis</i>	
<i>Cucumeropsis manni</i>	
<i>Cucumis anguria</i>	Maxixe
<i>Cucumis melo</i>	Melão
<i>Cucumis metuliferus</i>	Kiwano
<i>Cucumis sativus</i>	Pepino
<i>Cucurbita angyrosperma</i>	Abóbora menina
<i>Cucurbita ficifolia</i>	Abóbora chila, gina
<i>Cucurbita maxima</i>	Abóbora menina, gerimu, moranga
<i>Cucurbita moschata</i>	Abóbora almiscarada
<i>Cucurbita pepo</i>	Abóbrinhas
<i>Cyclanthera pedata</i>	Caigua
<i>Lagenaria siceraria</i>	Abóbora carneira, cabaços
<i>Luffa aegyptiaca</i>	Lufa, bucha
<i>Luffa acutangula</i>	
<i>Momordica charantia</i>	Melão de são caetano
<i>Praecitrullus fistulosus</i>	
<i>Sechium edule</i>	Chuchu
<i>Sicana odorífera</i>	Coroa, curua, curuba
<i>Telfairia occidentalis</i>	Ugu
<i>Telfairia pedata</i>	Castanha de inhambane
<i>Trichosanthes cucumerina</i>	Quiabo de metro
<i>Trichosanthes cucumeroides</i>	
<i>Trichosanthes dioica</i>	

Fonte: DOMINGOS, 2002 adaptado.

As espécies da família Cucurbitacea são predominantemente cultivadas devido seus frutos, e as de maior importância são as seguintes hortaliças – fruto: Abóboras (*Cucurbita*), melancias (*Citrullus lanatus*), melões (*Cucumis melo*) e pepinos (*Cucumis sativus*) sendo as principais oleráceas produzidas representando 20% da produção total das olerícolas produzidas no mundo. Outras culturas são menos expressivas como chuchus (*Sechium edule*), bucha-vegetal (*Luffa cylindrica*), porongos e cabaços (*Lagenaria siceraria*), kino ou kiwano (*Cucumis metuliferus*), maxixe (*Cucumis anguria*), melão-de-cheiro (*Sicana odorífera*) e melão-de-são caetano (*Momordica charantia*) cultivados no Brasil para fins alimentares, ornamentais ou como fonte de matérias-primas. As abóboras compreendem aproximadamente 12% da produção mundial desta família (DOMINGOS, 2002; EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2007).

Todas as espécies domesticadas de abóboras (*Cucurbita argyrosperma*, *C. ficifolia*, *C. maxima*, *C. moschata* e *C. pepo*) são cultivadas no Brasil, tendo sua ocorrência confirmada por meio da determinação de acessos de variedades crioulas coletadas em território nacional, presentes no Banco Ativo de Germoplasma de

Cucurbitaceae da Embrapa Clima Temperado. Conforme revisão bibliográfica e consulta a bancos de dados, como o SIBRARGEN, a maior diversidade genética de *Cucurbita* sob cultivo é encontrada na Região Sul do Brasil, em particular no Rio Grande do Sul. Neste Estado, a colonização por grupos étnicos bastante diferenciados, como africanos, alemães, espanhóis, indígenas, italianos, japoneses, poloneses e portugueses, resulta no cultivo de grande número de variedades crioulas, o que resulta na manutenção da diversidade de espécies e da variabilidade genética encontrada (EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2007).

A espécie *Cucurbita moschata* (abóbora) é originária da região central do México e a *Cucurbita maxima* (moranga) é originária da região que abrange o sul do Peru, a Bolívia e o Norte da Argentina. Portanto, são plantas tipicamente tropicais cuja cultura já era praticada pelos indígenas séculos antes da colonização européia. São plantas em que ocorre o desenvolvimento simultâneo da parte vegetativa, da floração, e da frutificação. Seu caule é herbáceo, rastejante, provido de gavinhas e seu sistema radicular é constituído por raízes adventícias. As folhas são bem grandes com coloração verde – escura com manchas prateadas. O crescimento é indeterminado com pecíolos longos. As flores são amarelas, grandes e vistosas onde as femininas apresentam ovário destacado com formato parecido com o do fruto. A planta apresenta hábito de florescimento monóico onde há predominância de flores masculinas na maioria das cultivares, onde a polinização por abelhas se faz necessária e obrigatória para desenvolvimento do fruto, plantas híbridas interespecíficas originam planta macho-estéreis havendo não desenvolvimento de fruto sem pólen de plantas polinizadoras. Os frutos apresentam formas e tamanhos variados e podem ser colhidos completamente maduros, de vez ou imaturos (FILGUEIRA, 2007).

As abóboras são espécies de clima quente, favorecidas por temperaturas elevadas e tolerantes a temperaturas amenas, intolerantes à geada. Em relação ao fotoperíodo, os dias curtos favorecem o maior desenvolvimento de flores femininas em relação à masculina conferindo maior produtividade (FILGUEIRA, 2007). Desta forma, há indicação de vantagem do plantio no outono-inverno em regiões mais quentes onde o inverno não apresenta temperaturas muito baixas. Abóboras são mais resistentes à pluviosidade excessiva do que morangas devido a maior incidência nestas de doenças fúngicas.

A composição centesimal da polpa de abóbora (*Cucurbita moschata*) segundo Luengo et al. (2000) e Kalluf, (2006) é de 1,3% de fibra alimentar, 96% água, 84,3% de carboidratos, 12,02% de cinzas, 3,48% de lipídios, 0,2% de proteína, 280 mg de vitamina A, 700 mg de vitamina B5, 100 mg de vitamina B2, 55 mg de vitamina B, sais de cálcio, fósforo, potássio, sódio, ferro e enxofre.

2.3 Produção

No Brasil a produção de abóbora e de morangas é estimada em 385 mil toneladas de frutos, ocupando área de aproximadamente 88,2 mil ha, predominantemente de pequenos e médios produtores, se colocando entre as principais hortaliças produzidas no país (IBGE, 2011).

As sementes também servem para a identificação de diferentes variedades apresentando características específicas para cada espécie e, muitas vezes, é a única estrutura disponível no momento da coleta de germoplasma. No entanto, requerem destreza do observador (EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2007) para perfeita identificação.

2.4 Colheita e Armazenamento

A colheita da abóbora é realizada entre 90 – 120 dias do plantio, com produção média de 10 a 15 toneladas por hectare, podendo ser armazenado em galpões arejados por tempo indeterminado até sua comercialização (UEMS, 2006.).

Independente do estágio de maturação, a colheita deve ser feita pelo corte do pedúnculo com faca afiada e higienizada, deixando 2 a 5 cm de pedúnculo. A remoção completa do pedúnculo pode servir de porta de entrada para doenças comprometendo a vida útil do produto (EMBRAPA HORTALIÇAS, s.d.).

BELMIRO et. al, (2010) relataram em seu estudo com armazenamento de sementes de abóbora *Cucurbita moschata* Dusch. verificaram que as sementes que se encontravam com umidade entre 2 e 10% mantiveram a maioria de suas características químicas e nutricionais inalteradas durante 180 dias. O teor de água inicial na faixa estudada não afetou a manutenção da qualidade das amostras ao longo do armazenamento.

2.5 Características e Composição dos Óleos e Gorduras Vegetais

O óleo de origem vegetal é utilizado na indústria alimentícia nas formas *in natura*, na transferência de calor em frituras e como fonte de vitaminas lipossolúveis (ROHR, 1978; OLIVEIRA et. al, 2003). Também contribui para certos atributos dos alimentos como textura, sabor e nutrientes, o que torna relevante a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos nas últimas décadas (DAMODARAN, PARKIN, FENEMMA et. al, 2010).

Óleos e gorduras são em geral solúveis em solventes orgânicos e insolúveis ou pouco solúveis em água. São formados a partir de ácidos graxos superiores ligados ao glicerol, chamados de triacilglicerídeos, onde suas propriedades estão diretamente subordinadas à natureza e à proporção de seus constituintes (CAMARGO et. al, 1989; ROBBERS et. al, 1997).

Os lipídios estão divididos em três grandes grupos: simples (ésteres de ácidos graxos e álcoois), combinados ou mistos (lipídios simples conjugados com moléculas não lipídicas) e derivados (produtos da hidrólise lipídica). Os principais constituintes dos óleos e gorduras são os acilgliceróis, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Juntamente com os acilgliceróis, os fosfolipídios são os maiores componentes lipídicos da natureza (BOBBIO & BOBBIO, 2001).

O Brasil é grande produtor de óleo de origem vegetal para consumo humano, sendo que os principais os de soja, de algodão, de amendoim, de palma e de girassol. Todos os óleos se apresentam em quantidades suficientes à demanda de consumo da população brasileira, com excessão do azeite de oliva (ROBBERS, et. al, 1997).

O consumo de óleo vegetal vem aumentando como substituto em parte pelo uso de gorduras de origem animal. Em razão desse aumento de consumo tem-se buscado fontes alternativas de obtenção destes em todo mundo. Em algumas espécies, o óleo é o principal produto comercial como acontece com a palma e em outras o óleo é um subproduto como a soja e amendoim, sendo apresentados menores valores de mercado (NUNES, 2007). De acordo com a Tabela 1, em 2010/2011 a produção dos principais óleos vegetais no mundo são as seguintes:

Tabela 1 – Produção das Principais óleos Vegetais no Mundo

Produção dos Principais Óleos Vegetais	
Milhões de toneladas	
Óleo de Palma	47,95
Óleo de soja	41,24
Óleo de Canola	23,58
Óleo de Girassol	12,21
Óleo de Palmiste	5,56
Óleo de Amendoim	5,10
Óleo de Algodão	4,99
Óleo de Coco	3,83
Óleo de Oliva	3,04
Total	147,50

Fonte: USDA, 2012.

2.6 Triacilglicerol e Ácidos Graxos

Os óleos vegetais são constituídos majoritariamente por triacilgliceróis, que são compostos de três moléculas de ácido graxo (AcG) com uma molécula de glicerol (Figura 1). Podem representar de 95 a 98% do peso do óleo, sendo que o restante é constituído de ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis, fosfolipídios, ceras, hidrocarbonetos, pigmentos, esteróis, tocoferóis e outros constituintes menores. Os triacilgliceróis podem ser simples, quando um único tipo de ácido graxo está presente ou composto, quando os ácidos graxos que compõem o mesmo são diferentes (CAMARGO et. al, 1989).

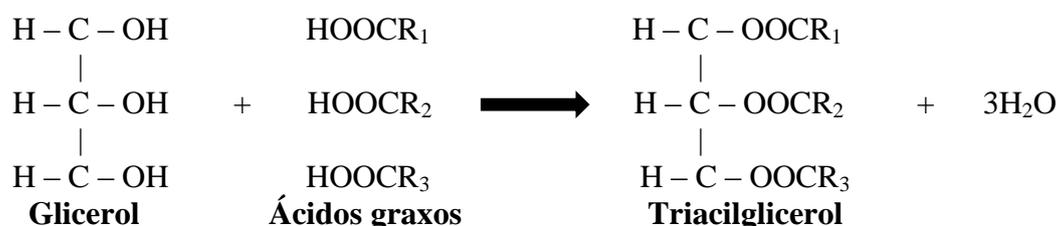


Figura 1. Condensação da molécula de triacilglicerol.
(Krip, 2002)

Os ácidos graxos são monocarboxílicos de cadeia longa e com número par de átomos de carbono (4 a 30 átomos) dispostos em cadeia linear, em virtude da sua produção biológica, que se inicia a partir de unidades acetato da acetil coenzima A. Podem ser saturados ou insaturados, com este predominando nos óleos vegetais. As ligações duplas raramente se apresentam conjugadas (-CH=C=CH-), e sim, separadas por um grupo metilênico (-CH=CH-CH₂-CH=CH-). As duplas ligações impedem a rotação livre dos átomos gerando os isômeros nas configurações “cis” e “trans”. Ácidos graxos são geralmente representados pelo símbolo C_x:y(z), em que C_x indica o número de átomos de carbono que forma a cadeia linear; y e z indicam a quantidade de ligação dupla existente na molécula e sua(s) posição(ões), respectivamente. (MORETTO e

FEET, 1998, WEISS, 1970, KRAUSE e MAHAN, 1991, apud GAMBARRA NETO, 2008).

Os ácidos graxos saturados (láurico, mirístico, palmítico e esteárico) e os insaturados (oléico, linoléico e linolênico) juntos perfazem quase toda a quantidade de óleos e gorduras existentes no comércio (ROBBERS et. al, 1997).

A síntese de ácidos graxos saturados é realizada tanto por vegetais quanto animais o que lhe confere ampla distribuição na natureza. Possuem boa estabilidade estrutural, pois são organizados em camadas de grande adesividade devido à forma linear das cadeias hidrocarbonadas (VIEIRA, 2003).

Devido ao seu arranjo estrutural menos estável pela presença da dupla ligação, os ácidos graxos insaturados apresentam temperatura de fusão baixa, o que em temperatura ambiente faz os lipídios ricos em ácidos insaturados apresentarem-se no estado líquido, o que é próprio das gorduras vegetais (VIEIRA, 2003). Os ácidos graxos mais comuns estão no Quadro 2:

Quadro 2. Ácidos Graxos comuns

Nome	Átomos de C	Fórmula	Fonte
SATURADOS			
Ac. Butírico	4	C_3H_7COOH	Manteiga
Ac. Capríco	6	$C_5H_{11}COOH$	Manteiga
Ac. Caprílico	8	$C_7H_{15}COOH$	Óleo de coco
Ac. Cáprico	10	$C_9H_{19}COOH$	Óleo de palma
Ac. Láurico	12	$C_{11}H_{23}COOH$	Óleo de coco
Ac. Mirístico	14	$C_{13}H_{27}COOH$	Óleo de noz-moscada
Ac. Palmítico	16	$C_{15}H_{31}COOH$	Triglicerídeos
Ac. Esteárico	18	$C_{17}H_{35}COOH$	Triglicerídeos
Ac. Araquídico	20	$C_{19}H_{39}COOH$	Óleo de amendoim
INSATURADOS			
Ac. Palmitoléico	16 (1)	$C_{15}H_{29}COOH$	Manteiga
Ac. Oléico	18 (1)	$C_{17}H_{33}COOH$	Óleo de oliva
Ac. Linoléico*	18 (2)	$C_{17}H_{31}COOH$	Óleo de linhaça
Ac. Linolênico*	18 (3)	$C_{17}H_{29}COOH$	Óleo de linhaça
Ac. Araquidônico	20 (4)	$C_{19}H_{31}COOH$	Tecido nervoso

Fonte: UNIRIO, 2007. * ácidos graxos essenciais

Pelo fato dos mamíferos não possuírem enzimas que sintetizam ácidos graxos insaturados (dessaturases) cuja dupla ligação esteja abaixo de C16, estes, são essenciais na dieta e devem ser adicionados na alimentação diária (VIEIRA, 2003). Os ácidos considerados essenciais são araquidônico, linoléico, linolênico.

Os ácidos graxos essenciais são precursores de prostaglandinas, que são responsáveis por diversas funções fisiológicas como contração de útero, controle de pressão sanguínea e secreção das paredes do estômago. A ingestão mínima recomendada de ácidos graxos essenciais é de 2% do total de quilocalorias na forma de

ácido linoléico e 0,5% na forma de ácido linolênico (VIEIRA, 2003; RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

2.7 Composição e Utilização do Óleo de Sementes de Abóbora

A semente de abóbora é utilizada em alguns países por apresentar ação vermífuga (QUEIROZ-NETO et al., 1994). Segundo Mahmoud et al. (2002), estudos comprovaram o efeito anti-helmíntico em animais infectados. Ratos diabéticos tratados com o óleo da semente de abóbora durante 10 dias obtiveram melhor tolerância a glicose (QUANHONG et al., 2003). Em estudo clínico em pacientes com hiperplasia benigna da próstata, Carbin et al. (1990), relata melhora nas funções da bexiga, da uretra destes que ingeriram extratos durante 3 meses.

A quantidade de óleo presente na semente é de 40%-60%, sendo que 98% - 99% são compostos de ácidos graxos como oléico (46,9%), linoleico (até 60,8%), palmítico (até 14,5%), e esteárico (até 7,4%), com pequena proporção de ácidos graxos monoinsaturados e ácidos poli-insaturados (MURKOVIC et al., 1996; NAKIĆ et al., 2006). O teor de proteínas é de 61,4% ± 2,6% sendo a torta da semente um alimento em potencial devido a propriedades funcionais (vermífugo e cicatrizante) e eletroforéticas (MANSOUR et al., 1993).

Utilizadas como alimento em vários países, as sementes de abóbora são consumidas cruas ou torradas (salgadas ou não) e usadas na culinária como ingrediente de pão, cereais, saladas e bolos. O óleo possui ampla aceitação não só como óleo comestível, mais também como produto nutracêutico. As sementes são fontes naturais de proteínas, fitosteróis, ácidos graxos polinsaturados, vitaminas, antioxidantes como carotenóides e tocoferol, além de elementos como zinco. (XANTHOPOULOU et al., 2009).

A presença de esteróis vegetais (fitoesteróis) tornou-se de grande interesse devido ao seu efeito de redução do colesterol sérico e combate do câncer de cólon. As propriedades típicas de esteróis do óleo de semente de abóbora são muito menos conhecidos do que aqueles de esteróis comuns em outros óleos (MIETTINEN et al., 1995). Estabilidade de esteróis durante o processamento e armazenamento dos alimentos é uma das questões que levou ao interesse de pesquisa recentemente (PIIRONEN et al., 2000). No entanto, verifica-se que não há estudos suficientes sobre a estabilidade de esteróis de óleo de semente de abóbora.

As sementes podem ser consumidas cruas e frescas devido a suas propriedades terapêuticas. Quando consumidas assadas ainda mantém propriedades anti-inflamatórias, sendo indicadas para tratamento de bronquite e como vermífugo para crianças. A presença de ácidos graxos monoinsaturados semelhantes ao azeite de oliva reduz as taxas de colesterol e triglicerídeos contribuindo para a redução da pressão arterial. Previne problemas de próstata e no trato urinário devido aos lipídios e à alta concentração de zinco que melhoram a tonicidade dos músculos da bexiga (TRUCOM, 2011).

É comum a utilização do óleo de semente de abóbora (*Cucurbita pepo*) na Áustria na região da Styria, sendo a sua extração realizada em usinas de pequeno porte através de métodos de extração a quente (tradicional) e a frio (novo). O método tradicional de prensagem inclui moagem das sementes em moinho de pedra. As sementes são homogeneizadas com água e sal, onde são torradas (temperatura de 100 a 130°C) resultando na sua cor característica verde escuro. O método a frio é baseado apenas na prensagem mecânica das sementes secas sem tratamentos químicos ou uso de

calor (BAVEC et. al, 2007). O rendimento é cerca de 10% menor, porém a qualidade do óleo é melhor por possuir maior quantidade de compostos antioxidantes. Mudanças na composição química de sementes de abóbora durante a torra influencia o aroma do óleo, devido à formação de pirazinas (NIKIFOROV et al., 1996; BUCHBAUER et al., 1998). Vários compostos voláteis (SIEGMUND e MURKOVIĆ, 2004) e não voláteis (MURKOVIĆ et al., 2004) foram pesquisados para otimizar os níveis de temperatura durante a secagem da semente a fim de alcançar aroma típico do óleo.

O óleo apresenta coloração que vai do verde escuro ao vermelho ocre e tem forte fluorescência vermelha. A composição de ácidos graxos é dependente de vários fatores tais como (variedade, área em que as plantas são cultivadas, o clima, estado de maturação). Os ácidos graxos predominantes (Figura 2) são ácido palmítico ($C_{16:0}$, 9,5-14,5%), ácido esteárico ($C_{18:0}$, 3,1-7,4%), ácido oléico ($C_{18:1}$, 21,0 - 46,9%) e ácido linoléico ($C_{18:2}$, 35,6 - 60,8%), sendo este último denominado essencial, pois não é sintetizado pelas células do organismo, devendo ser adquirido por meio da alimentação. Esses quatro ácidos graxos compõem 98% do total. Outros ácidos graxos estão bem abaixo contribuindo com 0,5% da composição. O óleo obtido contém altas quantidades em vitamina E principalmente de γ - e α -tocoferol 0 - 91 $mg.kg^{-1}$ e 41 - 620 $mg.kg^{-1}$, respectivamente. Sementes de abóbora também são ricas em esteróis vegetais que se tornaram de grande interesse devido aos seus efeitos benéficos a saúde do organismo humano, ajudando na prevenção de problemas cardiovasculares.. (MURKOVIĆ et. al, 2004).

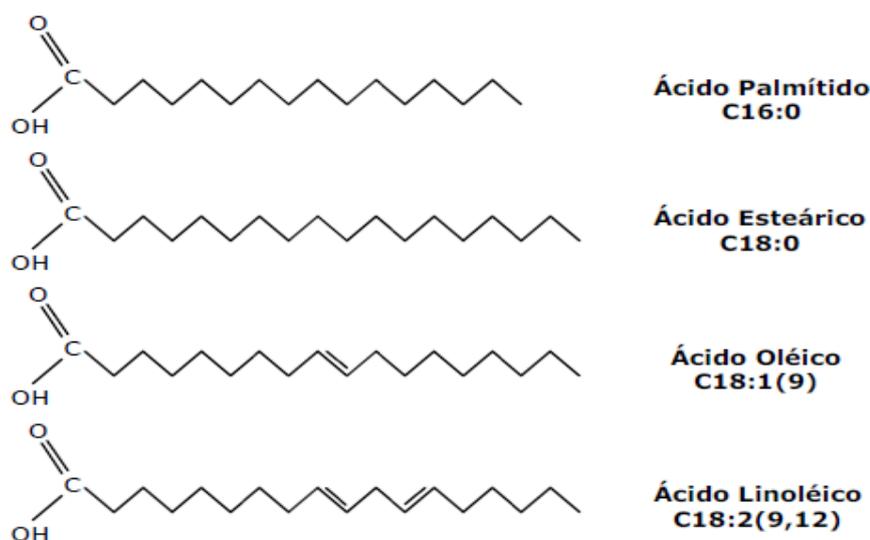


Figura 2. Principais ácidos graxos encontrados no óleo de semente de abóbora. (GAMBARRA NETO, 2008)

Applequist et. al, (2006) em seu estudo sobre a comparação de ácidos graxos em diferentes espécies de *Cucurbitaceas*, observou maior variação destes entre as variedades de *Cucurbita pepo* (96,58% – 98,76%). Já entre as cultivares de *Cucurbita Moschata* a variação foi 96,28% – 97,15%, entre as cultivares de *Cucurbita maxima* a variação observada foi de 96,35% – 97,56% e entre as cultivares de *Cucurbita angyrosperma* a variação foi de 95,22% – 97,81%.

Óleos vegetais comestíveis, além de possuírem altas concentrações de tocoferóis e alguns tocotrienóis, apresentam grande consumo em nível mundial. Constituem-se portanto, nos alimentos de maior contribuição para a ingestão de vitamina E para a

população (GUINAZI et. al, 2009 apud EITENMILLER, 1997). Entretanto, as concentrações de vitamina E variam de acordo com o tipo de extração de óleo realizada e com as condições de armazenamento.

A produção comercial de óleo de semente de abóbora é realizada em sua maioria da espécie *Cucurbita pepo*, e de acordo com as análises de Applequist et. al, (2006) o óleo de semente da espécie *Cucurbita moschata* pode apresentar lipídios de qualidade igual ou superior e suas cultivares podem conter recursos genéticos para desenvolvimento de novas variedades. Ainda em seu estudo foi realizada a quantificação de ácidos graxos saturados e insaturados presentes em algumas cultivares de *C. moschata*, *C. pepo*, *C. maxima*, *C. angyrosperma* onde as duas primeiras apresentaram os maiores teores de ácidos insaturados. Em todos os casos os principais ácidos graxos encontrados foram o palmítico, esteárico, oleico e linoleico.

2.8 Extração do Óleo

Óleos de origem vegetal em sua maioria são extraídos de sementes. A obtenção do óleo vegetal bruto é realizada por meio de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas usando-se solvente como extrator e prensagem. Nesta fase, o óleo vegetal contém impurezas como ácidos graxos livres prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, sendo necessário remover estas impurezas, pelos processos de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização. (REDA E CARNEIRO, 2007).

Martins, (2005) e Moretto e Fett (1998) ressaltam as etapas de processamento para extração de óleo de produtos vegetais, incluindo armazenamento, secagem e limpeza:

- Armazenamento: os processos enzimáticos controlam a respiração das sementes, portanto, os estabelecimentos utilizados para armazenamento devem ser adequados para evitar perda de qualidade e rendimento no produto final. Semente armazenada em más condições pode ocorrer, aquecimento, aumento da acidez, escurecimento do óleo, modificações sensoriais e estruturais.

- Secagem e Limpeza: as sementes devem ser armazenadas na umidade ideal por volta de 10% e sem sujidades para obtenção de maior rendimento e maior tempo de armazenamento.

- Preparo da matéria prima: é uma das principais etapas do processamento sendo realizada de acordo com as características de cada matéria prima. Fazem parte deste processo a limpeza e pesagem, descorticação, trituração/laminação e cozimento.

- Extração Mecânica: a extração mecânica é efetuada basicamente por meio de prensas contínuas. A prensa consiste de cesto formado de barras de aço retangulares distanciadas por meio de lâminas, cuja espessura varia de acordo com a semente a ser processada. Esse espaçamento das barras é regulado para permitir a saída do óleo e agir como filtro para as partículas da chamada “torta”. Dentro desse cesto gira uma rosca para comprimir o material. Na pré-prensagem ocorre a remoção do óleo antes da extração com solvente.

- Extração com Solvente: é utilizado o solvente hexano, com ponto de ebulição de 70° C. A penetração do solvente no interior dos grãos triturados é facilitada pela exposição de uma superfície maior. O óleo no material triturado pode estar na superfície sendo retirado por simples dissolução, e o óleo presente no interior de células intactas é removido por difusão. Assim, a velocidade de extração do óleo decresce com o decurso do processo. A extração não é completa, pois o farelo apresenta teor de 0,5 a 0,6% de

óleo. A solução de óleo no solvente é chamada de “miscela” e o equilíbrio no sistema óleo-miscela-solvente é o fator que determina a velocidade de extração. A difusão do solvente será mais rápida quanto mais finos forem os flocos laminados, quanto maior for a temperatura (próximo à temperatura de ebulição do solvente) e a umidade apropriada do material.

- Processo misto: Este envolve a pré-prensagem com posterior extração com solvente. A prensagem mecânica sob alta pressão aumenta o rendimento na extração em até 5%, dispensando a extração por solvente. Quando se utiliza alta pressão, as temperaturas de cozimento são ligeiramente mais elevadas.

- Refinamento: Este processo visa tornar os óleos brutos em comestíveis, melhorando sua aparência, odor e sabor. Fazem parte deste processo:

1) Degomagem: Esta etapa tem a finalidade de remover fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, facilitando o armazenamento e o transporte do óleo cru, facilitar a etapa seguinte (neutralização) diminuindo a produção de borra alcalina (sabão) e produção de lecitinas muito usada na indústria de alimentos.

2) Neutralização: É a adição de álcalis (NaOH) para eliminar os ácidos graxos livres, proteínas, ácidos oxidados, e produtos da decomposição de glicerídeos. Nesta etapa grande produção de borra alcalina pode ser produzida e com isso ocorre o aumento do uso de água pra lavagem. Uma baixa acidez inicial e uma boa degomagem diminuem a produção excessiva de sabão.

3) Branqueamento: É o processo de clarificação do óleo (acerto de cor) através do uso de adsorventes, como terras clarificantes, ativadas e naturais, misturadas às vezes com carvão ativado. É feito com o óleo seco, sob vácuo, com temperatura e tempo controlados.

4) Desodorização: É a etapa que objetiva retirar sabores e odores indesejáveis como: aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides e esteróis, formados durante o armazenamento e processamento; hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média, naturalmente presentes nos óleos; ácidos graxos livres e peróxidos. É um processo que envolve altas temperaturas (220 – 250 °C), onde muitas empresas preferem trocar esta etapa pelo branqueamento, evitando assim ter que secar o óleo proveniente da neutralização.

5) Invernização: Conhecida como winterização, é uma etapa que envolve baixa temperatura e objetiva a retirada de ceras e triacilgliceróis de alto ponto de fusão. O óleo sob temperatura de 3 a 5 °C é agitado lentamente sob duas horas cristalizando assim os triacilgliceróis de alto ponto de fusão que são retirados por filtro prensa. Óleos como de girassol, arroz e milho não precisam deste processamento.

Existem vários métodos de extração de óleo tais como o método Soxhlet, por fluído supercrítico (SFE), por líquido pressurizado (PLE), por ultrassom e outros mais produzindo óleos de diferentes qualidades. Entretanto, o uso de altas temperaturas e solventes orgânicos pode comprometer a qualidade do produto obtido devido à perda de componentes como aroma, princípios ativos farmacêuticos, vitaminas, nutrientes e compostos de baixo peso molecular que não podem ser recuperados (MAUL et al., 1998; BULDINI et al., 2002).

2.9 Qualidade de Óleos

2.9.1 Determinação de Acidez

O índice de acidez é importante na qualidade de óleos e gorduras. Este é definido como número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar uma grama da amostra. Este indica o estado de conservação do óleo, uma vez que o processo de oxidação, hidrólise ou fermentação pode aumentar a concentração dos íons hidrogênio da amostra. Quando há grande quantidade de ácidos graxos livres é indicativo de que o material está em acelerado estado de deterioração (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

A avaliação do índice de acidez é importante para verificar a liberação de ácidos graxos livres em função da hidrólise dos triacilgliceróis. O elevado teor de índice de acidez pode causar problemas nos alimentos, pois produzem odores indesejados, reduzindo a estabilidade oxidativa, causando formação de espuma reduzindo o ponto de fumaça (DAMODARAN, PARKIN, FENEMMA, 2010). A rancidez hidrolítica, ou seja, a liberação de ácidos graxos livres a partir de um esqueleto de glicerol resulta em sabor desagradável principalmente os de baixo peso molecular. Processo este que se dá por ação de enzimas (lipases) ou de forma não enzimática, por ação de altas temperaturas, acelerado pela luz (CECCHI, 2003; DAMODARAN, PARKIN, FENEMMA, 2010).

2.9.2 Oxidação em Óleos

O processo de oxidação tem como consequência a modificação da cor, odor, sabor e aroma do óleo, características estas da rancidez oxidativa levando a rejeição do produto, diminuição da qualidade nutricional com consequências importantes para a saúde (CARVALHO, 2007).

A rancidez oxidativa está diretamente relacionada com os ácidos graxos insaturados. Esta oxidação é devida a reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e quanto maior o número destas ligações mais facilmente ocorre à reação, produzindo peróxidos e hidroperóxidos. Esses compostos, são indicio de deterioração, que posteriormente darão origem a compostos voláteis, aldeídos e cetonas que dão odor de ranço no alimento (MORETTO e FEET, 1998).

A oxidação de lipídios está ligada a diversos meios reacionais e extremamente complexos, que se relacionam com o tipo de interface entre os lipídios e o meio onde se encontra. Os fatores determinantes para a estabilidade oxidativa dos lipídios são o número e a natureza das insaturações, o tipo de contato entre o oxigênio e a fase lipídica, exposição à luz, ao calor, presença de pró-oxidantes como íons metálicos e substâncias antioxidantes (BERSET e CUVELIER, 1996; FRANKEL et al., 1994).

Segundo Moretto e Feet, (1998) as rotas de formação dos compostos provenientes da oxidação como peróxido, hidroperóxidos e carbonilas (aldeídos e cetonas) podem ocorrer por: radicais livres, fotoxidação e enzimas (Lipoxigenase).

2.9.2.1 Teoria dos radicais livres

Esta é a principal via de degradação de óleos e se divide em três fases:

1ª Fase – Iniciação

Nesta etapa o processo se inicia no átomo de carbono em posição alfa (relativo à dupla ligação) do grupo acila insaturado com formação de um radical livre, por perda de um átomo de hidrogênio (fase de indução) $\rightarrow R^*$ (MORETTO e FEET, 1998).

Na etapa de iniciação o oxigênio livre se liga ao radical peróxido que pode retirar um H (hidrogênio) de uma molécula de ácido graxo não oxidado (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

2ª Fase – Propagação

Depois de formado o radical livre (R^*) reage com o oxigênio formando o radical peróxido (ROO^*) que é extremamente reativo e retiram os átomos de hidrogênio de outros lipídios insaturados propagando a reação de oxidação. Essa reação acontece em cadeia, com alto consumo de oxigênio, alto teor de produção de peróxidos e início de alterações no sabor e aroma (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

Os peróxidos formados são capazes de retirar o hidrogênio de uma molécula não oxidada formando um hidroperóxido ($ROOH$) que são decompostos a radicais livres, aumentando o número destes e a reação em cadeia se propaga por toda a massa de lipídios (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

Os produtos primários provenientes deste processo (peróxidos e hidroperóxido) tem sua estrutura dependente da natureza dos ácidos graxos presentes no óleo e gordura (CARVALHO, 2007).

3ª Fase – Terminação

A principal característica desta etapa é a diminuição do consumo de oxigênio e redução de concentração de peróxidos, pois os radicais livres começam a interagir entre si formando diversas substâncias chamadas de compostos secundários (aldeídos e cetonas) alterando aroma, sabor, cor e consistência dos alimentos (MORETTO e FEET, 1998; RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

As três fases da teoria dos radicais livres estão ilustradas na Figura 3.

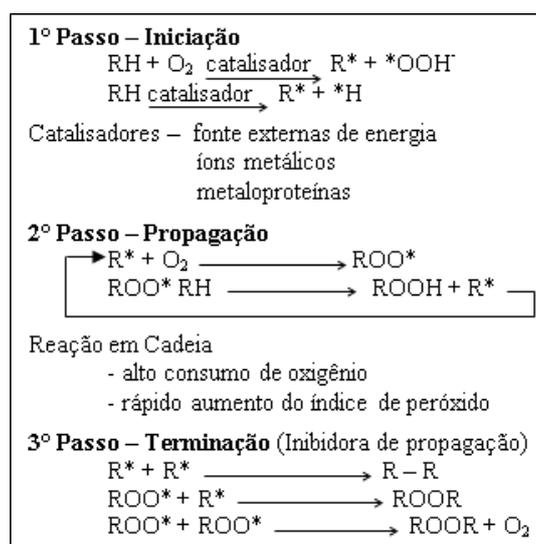


Figura 3. Rota clássica de autooxidação (MORETTO e FETT, 1998).

2.9.2.2 Fotoxidação

Esse processo transformam sob influência da luz o oxigênio *triplet* (${}^3\text{O}^2$) num estado *singlet* (${}^1\text{O}^2$) que reage em velocidade 1550 vezes mais rápido (MORETTO e FEET, 1998; RAWL e VANSANTEN, 1970 apud SANTOS, 2007).

O oxigênio, da espécie *singlet* sendo mais solúvel em compostos de baixa polaridade como os lipídios, teria a possibilidade de reagir com as duplas ligações presentes nos ácidos graxos insaturados produzindo hidroperóxidos. Estes rapidamente se decompõem originando compostos carbonilados (aldeídos e cetonas), ácidos e álcoois que dão odor a ranço, e continuam até a fase de terminação (MORETTO e FEET, 1998; FRANKEL, et al., 1982; GUNSTONE, 1984 apud SANTOS, 2007).

2.9.2.3 Oxidação enzimática (lipoxigenase)

Esta oxidação refere-se à hidrólise dos óleos e gorduras, produzindo ácidos graxos livres decorrentes da ação de enzimas (lipases) de origem microbiana. Como resultado tem-se a formação de peróxidos e hidroperóxido com duplas ligações conjugadas, que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (MORETTO e FEET, 1998; RAMALHO e JORGE, 2005 apud SANTOS, 2007).

2.10 Determinação de Dienos e Trienos Conjugados

A análise de dienos e trienos conjugados em espectrofotômetro pode fornecer informações importantes sobre a qualidade, estado de conservação e alterações causadas pelo processamento em óleos (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Durante a oxidação de ácidos graxos poli-insaturados ocorre o aumento da absorvidade na faixa do ultravioleta, devido à alteração na posição das duplas e triplas ligações pelo processo de ressonância da cadeia, resultando em isomerização e conjugação (ROVELLINI et al., 1997).

A formação de trienos e dienos conjugados é proporcional ao ganho de oxigênio e a formação de peróxidos durante os primeiros estágios da oxidação. Os dienos tem absorção máxima ao redor de 232 a 233 nm, enquanto que os trienos na faixa de 268 a 271,5 (ROVELLINI et al., 1997; SILVA et al., 1999).

2.11 Pró-vitamina A

A vitamina A pré-formada (retinol) e a pró-vitamina A que são os carotenóides precursores são as duas formas disponíveis na dieta sendo de fundamental importância para o ser humano. Os carotenóides ativos (pró-vitamina A) são convertidos em vitamina A no organismo por ação de enzimas (figura 4), podendo ser também absorvidos intactos e armazenados em vários tecidos orgânicos (pele, gordura, leite e sangue) (BOOTH et al., 1997; SOUZA e VILAS BOAS, 2002). A vitamina pré-formada A não ocorre em plantas e fungos sendo proveniente de alimentos de origem animal como fígado, leite e ovos (DAMODARAN, PARKIN, FENEMMA., 2010).

Os carotenóides são principalmente biosintetizados pelas algas no oceano, porém plantas e microrganismos também o fazem. O conteúdo de carotenóides em frutas e vegetais depende de vários fatores como: variedade genética, estágio de maturação, armazenamento pós-colheita processamento e preparo (CAPECKA, MARECZEK; LEJA, 2005 apud Silva et al., 2010).

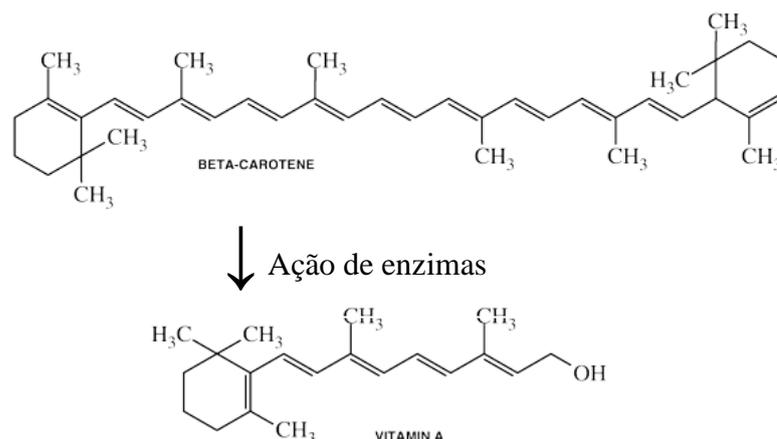


Figura 4. Conversão de beta-caroteno em vitamina A.
Adaptado DAMODARAN, PARKIN, FENEMMA et al., 2010.

A Segundo Damodaran, Parkin, Fenemma, (2010), alguns dos carotenóides apresentam a estrutura cíclica β -ionona em suas moléculas sendo, portanto, precursores de vitamina A (ex. α , β e γ -caroteno e β - criptoxantina). O licopeno, porém não possui a atividade pró-vitáminica A enquanto que o β - caroteno é o que possui maior atividade pois este se divide formando duas moléculas de retinol enquanto os demais apenas uma (ERDMAN et al., 1988; THURNHAN e NORTHROP-CLEWES, 1999)

Os compostos precursores de vitamina A e os retinoides são muito lipofílicos em decorrência de sua estrutura apolar e como consequência estão associados a gotículas de lipídeos, micelas dispersas em meio aquoso como gordura de leite ou presente em óleos (DAMODARAN, PARKIN, FENEMMA et al., 2010).

Alguns dos alimentos ricos em pró-vitamina A são mamão, manga, caju, goiaba vermelha, abóbora madura, brócolis, moranga. Os óleos de dendê e buriti são as fontes mais ricas deste nutriente (TRIGUEIRO, 1991).

A falta de vitamina A no homem pode provocar a cegueira noturna, afetar o crescimento dos ossos e manutenção do tecido epitelial (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004). Além de ser benéfico ao organismo humano, são compostos antioxidantes naturais que protegem os óleos vegetais contra a ação de radicais livres que iniciam e perpetuam a peroxidação lipídica, sendo este um dos maiores fatores de perda na indústria de alimentos (CHAIYASIT et al., 2007).

Nos últimos anos a busca por antioxidantes naturais em alimentos, cosméticos e fármacos vêm representando um importante desafio para a pesquisa industrial (LAGUERRE; LECOMTE; VILLENEUVE, 2007). Por este motivo torna-se grande o interesse pelo estudo da oxidação lipídica devido à deterioração causada como rancificação, formação de off-flavors, rejeição do consumidor. Este processo oxidativo é influenciado pela temperatura, luz, presença de O_2 e possíveis catalisadores presente no produto. O uso e a presença de antioxidantes naturais é uma das principais formas de se minimizar a rancificação, retardar produtos tóxicos, manter a qualidade sensorial, nutricional e aumentar a vida de prateleira de produtos alimentícios (MAISUTHISAKUL; SUTTAJIT; PONGSAWATMANIT, 2007 apud Silva et al., 2010).

2.12 Fitoesteróis em Óleos Vegetais

Os fitoesteróis são moléculas de álcool triterpênicos, alifáticos de alto peso molecular presentes na fração insaponificável dos óleos vegetais (BRUNETON, 1991). Estes apresentam em sua estrutura uma dupla ligação na posição 5 e são classificados esteróis e estanois sendo este último originário da hidrogenação do esterol. São moléculas de origem vegetal com estrutura funcional similar ao colesterol (LAW, 2000).

Os fitoesteróis mais comuns encontrados em óleos vegetais são campesterol, sitosterol, sitostanol, brassicasterol e o estigmasterol. Sua ação no organismo humano está relacionada com a diminuição do colesterol, atividade anti-inflamatória e antitumoral (BRUNETON, 1991; HOLSER et al., 2004). Por serem mais hidrofóbicos que o colesterol, os fitoesteróis tem maior afinidade físico-química pela micela formada no lúmen intestinal favorecendo a maior permanência em seu interior. Com isto há maior excreção de colesterol nas fezes e conseqüentemente uma menor absorção do mesmo (IKEDA et al., 1988). A ação hipocolesterolêmica dos fitoesteróis baseia-se na diminuição da absorção do colesterol exógeno de origem alimentar e endógena de origem biliar, oriundo da recirculação enterohepática (ARMSTRONG et al., 1987; NGUYEN, 1999). Em humanos, há necessidade de no mínimo, 3g/dia de fitoesteróis para redução da colesterolemia, embora as concentrações de HDL-colesterol e triglicérides não se alterem (HALLIKAINEM e UUSITUPA, 1999).

Alimentos como óleo de milho, de soja e algumas sementes e frutos secos como amêndoas são ricos em esteróis vegetais. Já os estanois estão presentes em quantidades insignificantes na maioria dos vegetais com exceção de alguns cereais (WEIHRAUCH et.al, 1978; MOREAU et.al, 2002; OSTLUND et.al, 2002). A Tabela a seguir (Tabela 2) informa alguns alimentos com seus respectivos teores de fitoesterol.

Tabela 2. Conteúdo de esteróis vegetais em alimentos (valores médios por 100 g)

Óleos*	Esteróis (mg/100 g)
Óleo de milho	830 - 2530
Óleo de soja	250 - 418
Óleo de girassol	325 - 515
Óleo de colza	540 - 880
Sementes Oleaginosas**	
Semente de sésamo	714
Amendoim	141
Caju	158
Amêndoa	143
Cereais **	
Milho	178
Farelo de arroz	1325
Sorgo	178
Trigo mole	89
Trigo duro	154
Frutas e vegetais**	
Beterraba	25
Couve flor	18 - 24
Figo	31
Laranja	24

* Segundo Manuel des corps gras, 1992. ** Segundo Oka et al., (1973 - 1974). Fonte: Danone, 2005.

Os fitoesteróis são moléculas que se oxidam facilmente, quando expostos a ar, temperatura elevada, luz, radiações ou processos catalíticos. Os processos pelo qual o óleo passa para a industrialização pode isomerizar ou desidratar o mesmo, formando hidrocarbonetos e ésteres prejudicando a qualidade do óleo (CERT et al., 1994; BORTOLOMEAZZI, 2003).

As técnicas cromatográficas são as mais utilizadas para a determinação de fitoesterol em plantas. Em geral a cromatografia gasosa (CG) com detector por ionização em chama e espectrometria de massas para a confirmação da identidade de pico é a mais utilizada.

A análise de fitoesterol inclui as seguintes etapas: Extração de lipídios, saponificação ou hidrólise ácida para liberação de fitoesteróis, extração da matéria insaponificável, separação ou purificação dos fitoesteróis por cromatografia em camada delgada (CCD) ou extração por fase sólida (SPE), formação dos fitoesteróis derivatizados, análise por cromatografia gasosa capilar (ALMEIDA, 2009). Os fitoesteróis de sementes e tecidos vegetais podem ser extraídos por solventes como clorofórmio-metanol, clorofórmio-metanol-água, hexano, diclorometano ou acetona. A extração depende da natureza da matriz, do estado sólido ou líquido, e também da forma que se encontram nos alimentos (livre, esterificado ou glicosado) (LAGARDA et al., 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A Embrapa mantém Bancos Ativos de Germoplasma (BAG's) de Cucurbitáceas em quatro unidades: Embrapa Clima Temperado; Embrapa Hortaliças; Embrapa Semiárido; e Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, onde é mantida a COLBASE. Nesses quatro BAG's são conservados 6.672 acessos somente do gênero *Cucurbita* (SILVA et al., 2008). Na COLBASE, são conservados em longo prazo 1.338 acessos do gênero *Cucurbita*, onde 814 são de abóboras (*C. moschata*), 495 são de moranga (*C. maxima*) e 5 de híbridos interespecíficos (*C. moschata* x *C. maxima*). Esses acessos procederam da UFV, EPAGRI, CENARGEN, CNPH, CPACT e foram incorporados na COLBASE no período de 1979 a 2005 (SILVA et al., 2005).

As sementes das cucurbitáceas (*Cucurbita maxima* e *Cucurbita moschata*) (Figura 5) foram fornecidas pela Embrapa Hortaliças sediada em Brasília – DF, onde estas foram retiradas dos frutos, lavadas em calda de água e cal a 10% para retirada da mucilagem, em seguida lavadas em água corrente, deixadas escorrer a sombra em peneira por 12 h. Em seguida, foram espalhadas à sombra em peneiras em câmara de pré-secagem durante 48 h em temperatura de 30 °C.



Figura 5. (A) Sementes de abóbora e (B) Sementes de moranga

As sementes ainda passaram pela estufa para secagem a 40 °C durante 36 horas e foram enviadas para Embrapa Agroindústria de Alimentos sob refrigeração onde as análises de extração do óleo por prensa, pelo método de Soxhlet e as análises de qualidade do óleo foram realizadas.

3.2 Métodos

3.2.1 Extração do óleo

Foram utilizados dois métodos de extração. No primeiro, as sementes foram esmagadas em prensa contínua do tipo parafuso sem fim. O óleo obtido foi centrifugado para retirada de impurezas e armazenado a frio. No segundo, foi realizada extração do óleo pelo método Soxhlet, utilizando como solvente éter de petróleo.

3.2.2 Composição centesimal das sementes

3.2.2.1 Umidade

Este método tem por princípio a remoção da água por aquecimento por um determinado tempo ou até que se obtenha peso constante. Realizada em estufa a 105° C até peso constante, conforme (AOAC, 2010, método 925.09).

3.2.2.2 Nitrogênio Total/proteína

O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método tradicional Kjeldahl, (AOAC, 2010, método 2001.11) utilizando mistura de catalisador sulfato de sódio (Na₂SO₄), sulfato de cobre (CuSO₄) e selênio (Se). A titulação foi realizada com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄), na concentração de 0,1N. Para determinação de proteína o teor de Nitrogênio total foi multiplicado pelo fator 5,75.

3.2.2.3 Determinação de resíduo mineral fixo

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a metodologia (AOAC, 2010, método 923.03), com incineração em mufla a temperatura de 550°C, por 5 horas.

3.2.2.4 Extrato etéreo

A determinação do extrato etéreo foi realizada por Soxhlet segundo o método AOCS 2009, utilizando éter de petróleo como solvente durante o período de 16 horas. Simultaneamente foi realizada análise de umidade das sementes para determinação do rendimento do teor de óleo presente na amostra.

3.2.2.5 Carboidratos totais

O teor de carboidratos totais foi determinado por diferença usando a seguinte fórmula:

$$\text{Carboidratos Totais} = 100 - (\text{umidade} + \text{Cinzas} + \text{Proteína} + \text{Extrato etéreo}).$$

Todos os resultados foram submetidos à análise de variância (One-Way Anova) e o teste de comparação de médias utilizado foi o LSD-Fisher com nível de probabilidade de 5%. Foi utilizado o software Statistica 7.0 da Statsoft Inc. Tulsa, USA, 2004 para análise dos resultados obtidos.

3.3 Extração do óleo

3.3.1 Extração do óleo pelo método de Soxhlet

A extração do óleo foi realizada pelo método de Soxhlet (Figura 6) com emprego de éter de petróleo como solvente durante o período de 16 horas, Simultaneamente realizada análise de umidade das sementes para determinação do rendimento do teor de óleo presente na amostra (AOCS, 2009). O óleo obtido (Figura 7) foi armazenado a uma temperatura de -14° C.



Figura 6. Extração pelo método de Soxhlet

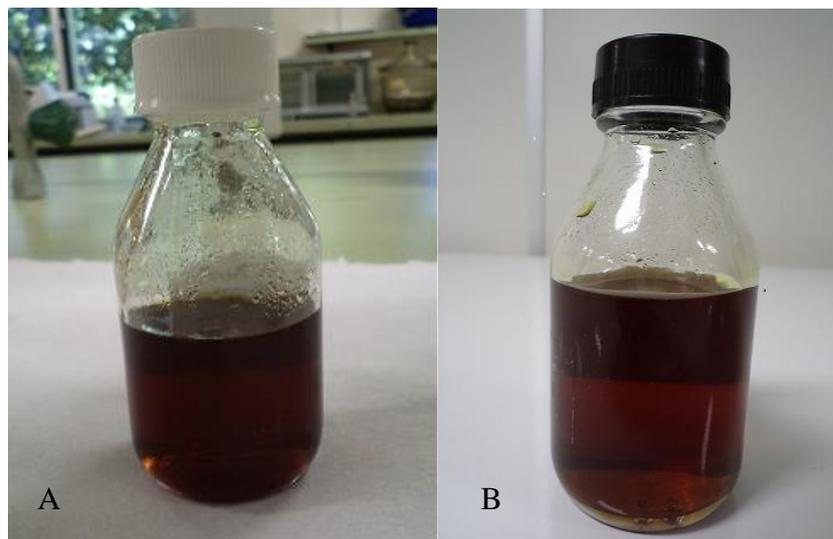


Figura 7. (A) Óleo de semente de abóbora e (B) Óleo de semente de moranga

Para a determinação do teor de óleo utilizou-se as equações 1 e 2:

$$\text{Teor de óleo em base úmida (\%)} = \frac{(\text{peso do balão} + \text{óleo}) - (\text{peso do balão}) \times 100}{\text{peso da amostra}} \quad (1)$$

$$\text{Teor de óleo em base seca (\%)} = \frac{\text{Teor do óleo em base úmida} \times 100}{100 - \% \text{ umidade}} \quad (2)$$

3.3.2 Extração por prensa

Imediatamente antes de serem prensadas as sementes foram quebradas em multiprocessador. A extração do óleo para as análises foi realizada em escala piloto utilizando uma prensa KOMET Screw Oil Expeller CA 59 G (Figura 8). Foi utilizada taxa de alimentação de aproximadamente 1 kg de semente por hora. Em seguida as amostras foram centrifugadas para retirada de impurezas por 10 minutos a 10.000 rpm. O aparelho utilizado foi uma centrífuga Thermo Scientific modelo Legend XTR centrifuge (Figura 9). O óleo e as tortas foram armazenados a frio para análises posteriores. O rendimento final foi realizado através de cálculo de diferença entre a o óleo obtido pela prensagem com o teor residual na torta.



Figura 8. Komet Screw Oil Expeller CA 59 G



Figura 9. Thermo Scientific modelo Legend XTR centrifuge

3.4 Caracterização do óleo

3.4.1 Índice de acidez

Aproximadamente 0,5 g de amostra foi solubilizada em 30 mL de etanol e neutralizado com hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 N. Em seguida foi adicionado gotas de fenolftaleína como indicador no Erlenmeyer. A amostra solubilizada foi titulada com NaOH 0,01 N até o aparecimento da coloração rósea, esperando que a cor permanecesse por 30 segundos (AOCS, 2009). O teor de ácidos graxos livres e o índice de acidez foi calculado de acordo com as equações 3 e 4.

$$\text{Teor de ácidos Graxos Livres} = \frac{\text{mL de NaOH} \times \text{Normalidade} \times 28,2}{\text{peso da amostra (g)}} \quad (3)$$

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{\text{Normalidade} \times 56,1 \times \text{mL NaOH}}{\text{Peso da amostra (g)}} \quad (4)$$

Em que:

Índice de acidez = (mg KOH/g de amostra)

Teor de ácidos graxos = (% expresso em ácido oleico)

Normalidade = 0,00939291321

3.4.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido é expresso como o número de mili-equivalentes de oxigênio ativo (ou peróxido) por 1000 gramas de gordura e foi determinado de acordo com o método da AOCS (2009).

Pesou-se aproximadamente 2,0 g da amostra, adicionou-se 30 mL de solução de ácido acético – clorofórmio (3:2 v/v) agitando-se até completa dissolução. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL de iodeto de potássio (KI) e deixado em repouso por 60 segundos. Após esse tempo, adicionou-se 30 mL de água destilada e titulou-se no aparelho Metrohm 655 Dosimat (Figura 10) utilizando solução de tiosulfato de sódio 0,01 N padronizada sob agitação com adição de solução de amido. O final da titulação acontece quando a coloração azul desaparece. Foi preparada prova em branco nas mesmas condições.



Figura 10. Titulador Metrohm 655 Dosimat

O índice de peróxido em miliequivalentes de O₂ ou peróxidos/Kg é calculado a partir da fórmula 5:

$$\text{Índice de Peróxido} = \frac{(a - b) \times \text{Normalidade} \times 1000}{\text{peso da amostra (g)}} \quad (5)$$

Em que:

a = Volume em mL da solução de tiosulfato para amostra

b = Volume em mL da solução de tiosulfato para o branco

N = Normalidade da solução de tiosulfato padronizada

3.4.3 Índice de estabilidade oxidativa do óleo

Segundo Nawar (1985), os fatores que afetam ou catalisam a oxidação dos lipídios são: presença de instauração nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de antioxidantes e de pró-oxidantes (clorofila, metais), enzimas, metaloproteínas, microrganismos e condições de armazenamento.

A estabilidade oxidativa foi quantificada pelo método proposto pela AOCS (2009). O equipamento Rancimat, marca Metrohm, modelo 679 (Figura 11), foi utilizado para realização das análises, nas seguintes condições: Neste método, 5,0 g da amostra foram submetidas a fluxo de ar 10 L/h a temperatura 110 °C em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O equipamento apresenta automaticamente uma curva de condutividade elétrica versus tempo com o decorrer da reação e do teste, e o período de indução é determinado em horas.



Figura 11. Equipamento Rancimat Metrohm 679

3.4.4 Dienos Conjugados

Para determinação de dienos conjugados foi pesado aproximadamente 0,05g de óleo e diluiu em volume de 50 mL de solvente para óleo de abóbora e 0,07g de óleo de semente moranga diluído em 50 mL de solvente. Depois de diluído estes foram colocados em cubetas de quartzo de 1 cm de passo óptico e levadas ao aparelho Agilent 8543 e realizada a leitura no comprimento de onda de 232 nm e anotado a absorvância que deve estar entre 0,2 e 0,8 (λ). De posse de todos os valores determina-se o teor de dienos conjugados através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ Dieno conjugado} = \frac{\text{Absorbância } (\lambda) \times 100}{\text{valor de extinção} \times (\text{concentração em g/100mL})} \quad (6)$$

Onde:

Valor de extinção para dienos conjugados = 1091

(λ) = Comprimento de onda de leitura de cada ácido graxo conjugado.

3.4.5 Determinação da composição de ácidos graxos

A determinação da composição de ácidos graxos foi realizada por meio de cromatografia gasosa em amostras esterificadas segundo a metodologia de HARTMAN & LAGO (1973).

Foi utilizado cromatógrafo Agilent 6890 equipado com detector de ionização por chama, operado a 280°C e coluna capilar de sílica fundida de filme de 78% de cianopropilsiloxano (60m x 0,32mm x 0,25 μ m) e programação de temperatura conforme descrito: temperatura inicial de 100°C por 3 min; de 100 a 150°C com rampa de 50°C/min. Em seguida de 150 a 180°C com rampa de 1°C/min; e depois de 180 a 200°C com rampa de 25°C/min e manutenção na temperatura final de 200°C por 10 min. Foi injetado 1 μ L de amostra dissolvido em diclorometano em injetor aquecido a 250°C operado no modo de divisão de fluxo de 1:50.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada comparando-se os tempos de retenção das amostras com o tempo de retenção de padrões cromatográficos da NU-

CHEK PREP, Inc. (Elysian, MN). A quantificação foi realizada com a conversão das porcentagens de áreas dos picos em porcentagem de massa (normalização de áreas). Para o cálculo da composição para cada ácido graxo (% AG), utilizou-se a equação 7:

$$\% \text{ AG} = \frac{\text{SPAG}}{\Sigma \text{SPAG}} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

SPAG = Área de cada pico de ácido graxo

ΣSPAG = Somatório de todas as áreas de picos de ácidos graxos

3.4.6 Matéria insaponificável e fitoesterol

Para determinação da matéria insaponificável (Figura 12) por extração com éter etílico o óleo foi totalmente saponificado com NaOH de acordo com American Oil Chemist's Society, AOCS (2009). Os esteróis foram isolados a partir da matéria insaponificável, por fracionamento em placas preparativas de sílica gel 60 G (Merck 7731), de 0,5mm de espessura (Figura 13) e tendo como eluente éter de petróleo: éter etílico 70:30.



Figura 12. Matéria insaponificável

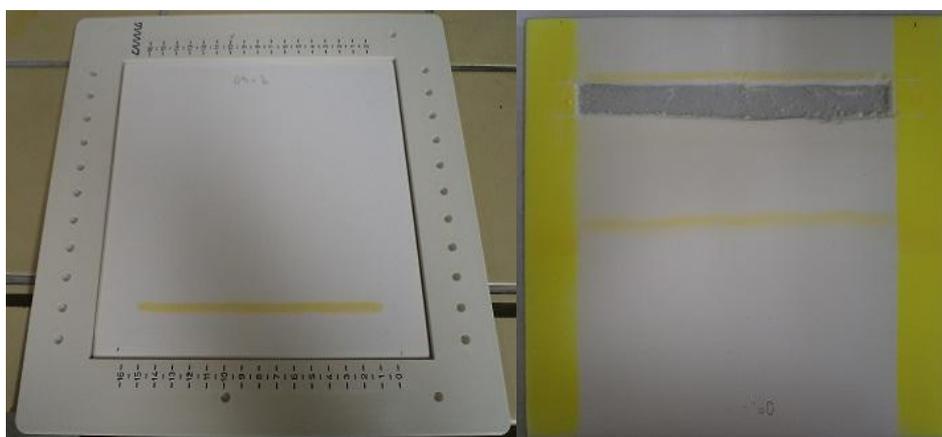


Figura 13. Isolamento de esteróis

Para a análise de esteróis foi realizada a obtenção da matéria insaponificável do óleo, segundo o Método AOCS Ca 6b-53, AOCS (2009), seguido de fracionamento dos esteróis por cromatografia de camada delgada preparativa utilizando-se placas de sílica Gel 60 G (Merck) eluídas em sistema éter de petróleo: éter etílico (70:30) e revelação com diclorofluoresceína. Para separação da fração de esteróis, utilizou-se padrão de colesterol. A banda de esteróis foi removida das placas e a dessorção foi realizada com metanol e éter etílico. O solvente foi removido e os esteróis diluídos em diclorometano. A cromatografia em fase gasosa foi realizada em cromatógrafo gasoso modelo Agilent 6890 com detector de ionização de chama utilizando-se coluna capilar de sílica fundida de 25 metros, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,17 μm de fase estacionária de 100% dimetilpolisiloxano (HP Ultra 1), com programação de temperatura do forno de 250 a 290°C e taxa de aquecimento de 3°C/min. O injetor foi mantido a temperatura de 300°C no modo de divisão de fluxo (split) na razão de 20:1 e a quantidade injetada foi de 1 μL de uma solução 2% em diclorometano. O detector de ionização de chama foi mantido a temperatura de 300°C e o fluxo de gás carreador (H_2) foi de 2,5 mL/min (medido a 40°C).

A quantificação dos esteróis foi realizada por normalização interna. A identificação foi realizada por comparação dos tempos de retenção com padrões de esteróis obtidos de sementes e óleos autênticos e por CGAR/EM (cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas) em equipamento HP6890 utilizando-se em coluna capilar de sílica fundida de 5% difenil 95% dimetilpolisiloxano, em temperatura de 200-280°C, com programação de 5°C/minuto. A fonte de íons foi de 70eV.

A identificação da fração esteroídica foi realizada por comparação dos espectros de massas com a literatura (RODRIGUEZ et al., 1996) e com espectroteca de massas (NIST, WILEY).

3.4.7 Carotenóides

Para análise de carotenóides o óleo foi totalmente saponificado com NaOH de acordo com American Oil Chemist's Society, AOCS (2009).

A análise do perfil de carotenóides foi realizada pelo método de cromatografia líquida (HPLC) nas seguintes condições, o óleo foi diluído em acetona, injetado em cromatógrafo Waters® com detector de arranjo de fotodiodo, equipado com degaseificador de linha de injeção automática (Autosampler 717 Plus). A coluna utilizada para separação foi C30 (YMC Carotenoid 3 μm (4,6 x 250 mm) com fase móvel composta por 80% de metanol e 20% de éter metil t-butilico, temperatura de operação do sistema de 30°C e identificação dos carotenóides determinada pelo tempo de retenção. A quantificação de carotenóides totais foi realizada em espectrofotômetro com espectro na região do visível, considerando os comprimentos de onda de absorção máximos ($\lambda_{\text{máx}} = 450\text{nm}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição Centesimal das Sementes

De acordo com os resultados observados na Tabela 3, não houve diferença significativa para o teor de lipídeos e carboidratos totais para as sementes abóbora e moranga.

Tabela 3. Composição Centesimal de Abóbora e Moranga

<i>Composição Centesimal Média de Abóbora e Moranga</i>		
	Abóbora	Moranga
Umidade	6,2(±0,0) n. s.	7,8(±0,0) n. s.
Cinzas (mg/100 g)	4,68(±0,08) ^a	4,02(±0,06) ^b
Proteínas (mg/100 g)	32,98(±0,32) ^a	30,75(±0,33) ^b
Extrato Etéreo (mg/100 g)	37,85(±0,06) n. s.	39,34(±0,52) n. s.
Carboidratos (mg/100 g)	24,50(±0,20) n. s.	25,89(±0,21) n. s.

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Obs.: os resultados de cinzas, proteína, extrato etéreo e carboidratos estão em base seca.

Os valores deste trabalho estão de acordo com aqueles encontrados por Jafari et al., (2012). Na avaliação do referido trabalho científico os autores avaliaram quatro cultivares diferentes de abóbora encontrando valores entre 36,9% a 47,8% do teor lipídico. Pires et al., (2010), em seu trabalho com *Cucurbita moschata* obteve teor de lipídeos de 18,04%, valor este menor do que o apresentado neste estudo. Ardabili et al. (2011) apresentou valor de 41,59% de óleo para *Cucurbita pepo* Subsp. *pepo* Var. *Styriaka*, bem próximo ao apresentado neste trabalho. Estas diferenças de valores de lipídeos nas sementes podem ser atribuídas a diversidade genética e condições climáticas (STEVENSON et al., 2007). Em comparação com algumas variedades de soja para alimentação humana com média de 23,04%, o teor de lipídeos do presente estudo foi aproximadamente entre 6 e 12% superior para abóbora e moranga respectivamente (VIERA et al., 1999). De acordo com o teor de óleo apresentado por Moretto e Fett, (1998) nas principais fontes vegetais as sementes de abóbora e moranga apresentam teor menor do que a palma (45-50%), girassol (35-45%), canola (40-45%), Amendoim (45-50%), Coco (66-68%), bem próximo a oliva (25-30%) e maior que Algodão e soja (18-20%), resultado este que indica o elevado potencial para extração comercial.

Não houve diferença significativa para o teor de umidade entre as amostras estudadas, porém os valores encontrados foram superiores aos de Jafari et al. (2012) com 4,7 – 5,4% e Ardabili et al. (2011) de 5,2%. Em seu estudo com sementes de abóbora BELMIRO et. al, (2010) relataram que armazenamento destas entre 2 e 10% de umidade não alteraram suas características químicas e nutricionais durante 180 dias.

Em relação aos teores de cinzas verifica-se que houve diferenças significativas de uma espécie para outra, o que pode ser indicativo de teores diferentes de minerais. Ao determinar o teor de cinzas de sementes de abóbora, Sant'Anna (2005), encontrou valores de 2,37% e Ardabili et al. (2011) 5,34% sendo o primeiro inferior e o segundo

superior ao presente trabalho. Isto reforça a ideia de que condições de cultivo e variedades contribuem para diversificação dos resultados. Lima e Lima (1987) e Pires et al. (2010), encontraram valores bem próximos ao do presente trabalho de 4,3% e 4,26% respectivamente.

Para teor de proteína total observou-se diferenças significativas entre as espécies, com valores elevados deste componente. Jafari et al. (2012) apresentou valores de 28,8 a 35,5%, enquanto que Ardabili et al. (2011) 25,40% sendo o primeiro mais próximo dos valores deste estudo e o segundo com resultados ligeiramente inferiores. Segundo dados de Vieira et al. (1999) a soja possui valor protéico médio de 39,52%. Apesar das sementes de abóbora e moranga apresentarem valores inferiores pode-se considerar estas como fonte alternativa de proteínas para a dieta humana e animal. Em seu trabalho, Lazos, (1992) encontrou elevado teor de proteína total ($61,4\% \pm 2,6\%$), e devido a propriedades funcionais e eletroforéticas a torta da semente de abóbora obtida após a prensa para obtenção do óleo pode ser alimento em potencial (MANSOUR et al., 1993). Os teores de carboidratos das duas espécies estudadas estão bem próximos. Lima e Lima (1987) encontraram valores de carboidratos para a semente de abóbora de 13,9%, inferiores aos deste presente estudo, enquanto Ardabili et al. (2011) apresentou valores de 25,19%, mais aproximados a este trabalho.

4.2 Análises Físico-Químicas do Óleo

Os valores de acidez total para óleo de semente de abóbora e moranga extraídos por solvente foram de 1,29 mg de KOH/g e 1,22 mg de KOH/g sem diferenças significativas ($p < 0,05$). Para óleo extraído pela prensa os valores para abóbora e moranga foram 2,20 e 1,98% respectivamente, apresentando diferenças significativas entre si (Tabela 4).

De acordo com a Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 da Anvisa, o índice de acidez total está acima do estabelecido quando enquadrado no quesito óleos e gorduras refinados (máximo 0,6 mg KOH/g) apesar de não ser refinado. O óleo prensado e não refinado está dentro do permitido pela legislação (máximo 4,0 mg KOH/g).

Tabela 4. Índice de acidez total, ácidos graxos livres, índice de peróxidos, estabilidade antioxidante, dienos conjugados.

<i>Análises</i>	<i>Soxhlet</i>		<i>Prensa</i>	
	Abóbora	Moranga	Abóbora	Moranga
Índice de Ácidez (mg KOH/g)	1,29($\pm 0,10$)n.s.	1,22($\pm 0,19$)n.s.	2,20 ^a ($\pm 0,02$)	1,98 ^b ($\pm 0,006$)
Teor de ácidos graxos livres (%)	0,65($\pm 0,005$)n.s.	0,61($\pm 0,09$)n.s.	1,11 ^a ($\pm 0,007$)	1,00 ^b ($\pm 0,007$)
Índice de Peróxido (meq/kg)	23,18 ^a ($\pm 1,10$)	10,71 ^b ($\pm 2,33$)	21,54 ^a ($\pm 0,92$)	8,06 ^b ($\pm 0,6975$)
Estabilidade Oxidativa (h)	6,52($\pm 0,02$)n.s.	6,59($\pm 0,09$)n.s.	-	-
Dienos Conjugados(%)	-	-	0,63 ^a ($\pm 0,014$)	0,37 ^b ($\pm 0,005$)

Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$)

Jafari et al., (2012) em seu estudo encontrou valores de 0,94 a 1,44 mg KOH/g de amostra, apresentando similaridade com os resultados do presente trabalho. Ardabili et al., (2011) em seu estudo com *Cucurbita pepo* encontraram valor de 0,78% bem abaixo do apresentado. A forma de armazenamento das sementes, de processamento e de armazenamento do óleo contribui para o aumento da acidez e diminuição da qualidade do óleo.

O índice de peróxido difere significativamente para o óleo extraído por solvente e por prensa tanto para semente de abóbora quanto para semente de moranga. O índice apresentado está acima do que indica a Resolução RDC n° 270, de 22 de setembro de 2005 da Anvisa para óleo refinado (máximo de 10 meq/kg) para semente de abóbora e de moranga (Soxhlet) e apenas óleo de semente de abóbora (prensa). O obtido pela prensa segundo a mesma resolução tem o limite máximo de 15 meq/kg, sendo o óleo de semente de moranga o único dentro do padrão exigido e óleo de semente de abóbora acima do especificado. A formação de peróxidos e hidroperóxidos em decorrência dos radicais livres contribuem para degradação do óleo, tornando-o impróprio para o consumo humano (BRENES et al., 2002). Este resultado mostra que as sementes de abóbora são mais suscetíveis a deteriorações em decorrência das condições de secagem e armazenamento do que as sementes de moranga.

Segundo Damodaran, Parkin, Fenemma, (2010), a facilidade para formação de radicais livres dos ácidos graxos aumenta com o crescimento da instauração. Estima-se que o ácido linoleico (C18:2) seja de 10 a 40 vezes mais suscetível à oxidação que o ácido oléico (C18:1). A medida que ligações duplas são adicionadas a ácidos graxos poli-insaturados, um carbono metilênico intermediário é adicionado produzindo um sítio de abstração de hidrogênio. O ácido linoleico apresenta um carbono metilênico, enquanto o ácido linolênico apresenta dois e o araquidônico três o que na maioria dos casos faz as taxas de oxidação dobrar. O ácido linolênico oxida duas vezes mais rápido que o linoleico e o araquidônico duas vezes mais rápido que o (C18:3) e quatro vezes mais que o (C18:2). O óleo de semente de abóbora e de moranga apresentam 77% e 73% de instauração respectivamente o que indica que qualquer processo que desencadeie a formação de radicais livres vai elevar o índice de peróxido significativamente

O resultado da análise do índice de peróxido está acima do encontrado por Jafari et al., (2012) cujo os valores variam de 2,56 a 5,92 meq/kg. Ardabili et al., (2011) encontraram um valor de 10,58 meq/kg para *Cucurbita pepo*, resultado este bem próximo ao valor do óleo de semente de moranga extraída por solvente e abaixo do mesmo extraído pela prensa, os resultados de semente de abóbora estão acima. Rezig et al. (2012) , apresenta valor de 2,33 meq/kg para *Cucurbita maxima* também abaixo do valores apresentados.

O processo de oxidação de óleos e gorduras pode ser minimizado à medida que não haja alteração dos seguintes fatores: temperatura e luz, responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, presença de metais, contato com oxigênio e presença de enzimas. O uso de antioxidantes também minimiza o processo de oxidação de lipídeos (ARAÚJO, 1999). O processamento recebido pelas sementes na Embrapa Hortaliças pode ter desencadeado a formação de radicais livres e consequentemente elevado o índice de peróxido. A semente de moranga resistiu melhor às condições adversas de processamento, o que fica evidenciado no teor de peróxido abaixo do permitido pela legislação.

Não houve diferença significativa para índice de estabilidade oxidativa do óleo de semente de abóbora 6,52(±0,02) horas e de moranga 6,59(±0,09) horas (Tabela 4),

valores estes bem próximos ao apresentado por Ardabili et al., (2011) de $6,67 \pm (0,09)$ para *Cucurbita pepo* e maiores do que Tsaknis et al., (1997) para óleo cru $5,55 \pm (0,61)$ e refinado $5,17 \pm (0,43)$ de semente de abóbora. Andjelkovic et al., (2010) em seu trabalho encontraram valores de 3,53 a 5,43 horas, essas diferenças se dão pelo processamento recebido pelas sementes e diferenças edafoclimáticas em que as plantas foram cultivadas.

Vidrih et al., (2010) em seu estudo com estabilidade oxidativa de azeite de oliva extra virgem de várias regiões da Europa obteve o tempo mínimo de 9,13 e o máximo de 23,20 (h), índice este bem superior ao apresentado neste trabalho. O mesmo autor avaliou 5 marcas de óleos de semente de abóbora relatando o mínimo de 12,80 e o máximo de 25,70 (h), sendo estes valores bem superiores deste estudo.

O método Rancimat permite que a índice de estabilidade oxidativa de óleos seja determinada automaticamente sob condições padronizadas. Neste aparelho o óleo é prematuramente envelhecido pela decomposição térmica e os produtos formados são levados por fluxo de ar para uma célula de medição em água destilada, o tempo de indução é determinado pela medida da condutividade. Através deste, pode-se obter uma estimativa da vida de prateleira. Quanto maior o tempo de indução, menos suscetível a oxidação será o óleo, conseqüentemente manterá sua característica desejável por maior tempo. O elevado índice de peróxido, o teor de ácidos graxos livres, a provável presença de enzimas, contribuíram para a baixa estabilidade oxidativa.

Na análise de dienos conjugados verifica-se que houve diferença significativa para óleo de semente de abóbora e de moranga. A análise espectrofotométrica na região do ultravioleta pode fornecer informações sobre a qualidade do óleo, seu estado de conservação e alterações causadas pelo processamento (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 2008). Quando ocorre a oxidação dos ácidos graxos insaturados dos óleos há formação de hidroperóxidos no qual as duplas ligações se tornam conjugadas, dando origem aos dienos conjugados que demonstram absorção intensa a 232 nm. Conseqüentemente o aumento da absorção de luz na região do ultravioleta é proporcional a do oxigênio e formação de peróxidos durante os estágios iniciais da oxidação (KULÅS e ACKMAN, 2001). O óleo de semente de abóbora apresenta maior absorção no comprimento de onda (232 nm), pois apresenta maior quantidade de insaturações.

4.3 Composição Média de Ácidos Graxos

De acordo com o Figura 14 os ácidos graxos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) somam 98% da composição total dos óleos de abóbora e moranga.

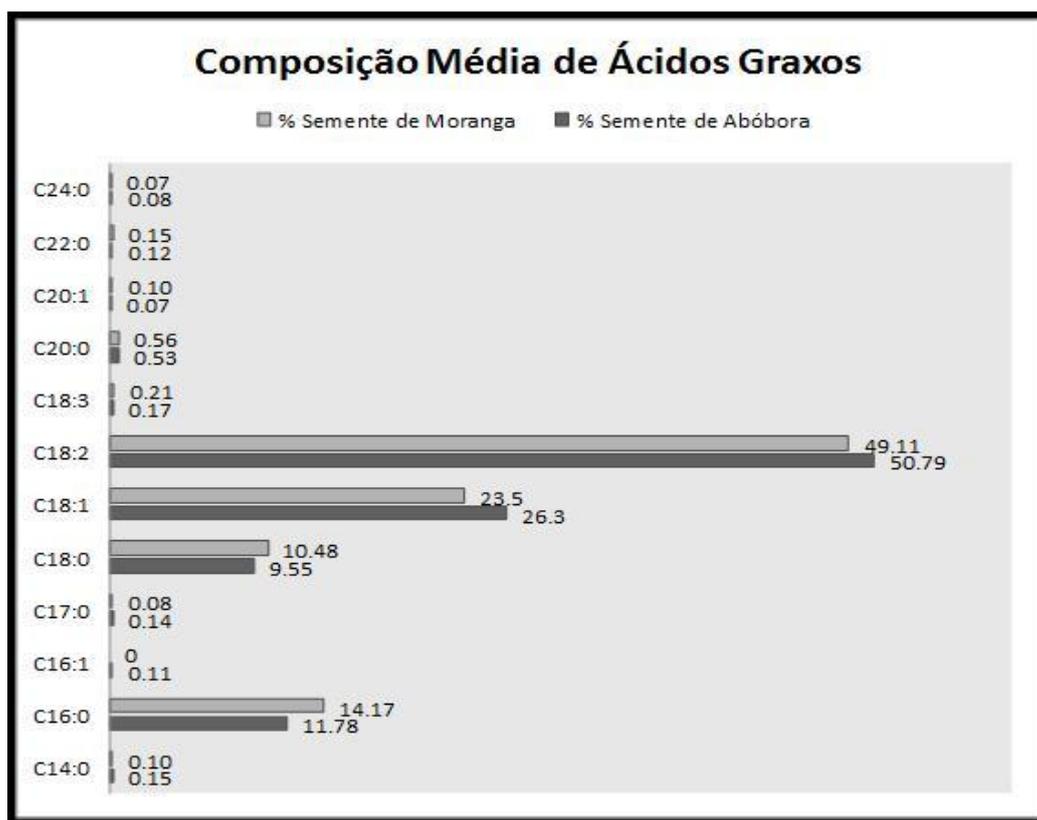


Figura 14. Composição Média de Ácidos Graxos

O ácido palmítico (C16:0) é o mais amplamente distribuído na natureza. Ocorre praticamente em todos os óleos e gorduras de plantas e animais aquáticos e terrestres alcançado pelo menos 5% da composição em ácidos graxos dos seus triacilgliceróis. Funciona como precursor de ácidos graxos naturais saturados e insaturados de cadeia mais longa. O ácido esteárico (C18:0) também insaturado está amplamente distribuído na natureza fazendo parte da composição da maioria dos óleos vegetais em proporções que variam entre 1 a 5% (MORETTO e FETT, 1998). De acordo com o estudo de Zambiasi et al., (2007) nenhum óleo apresentou quantidades maiores do que 5% de ácido graxo esteárico ao passo que os resultados apresentados aqui são bem superiores. Ainda de acordo com o mesmo autor os óleos de algodão (21,87%), óleo de arroz (16,90%) e palma (42,70%) apresentam teor de ácido palmítico superiores aos deste estudo.

O ácido graxo insaturado oléico (C18:1) é encontrado em praticamente todos os óleos e gorduras. É componente majoritário do azeite de oliva com cerca de 75% da composição. Poucas espécies de plantas e animais produzem menos de 10% desse componente (MORETTO e FETT, 1998). A este ácido é atribuído efeito diminuidor da lipoproteína de baixa densidade – LDL sem redução das lipoproteínas de alta densidade – HDL e com redução do risco de coronariopatias (WAITZBERG, 2002). Os teores deste ácido no óleo de semente de abóbora (26,3%) e moranga (23,5%) estão no mesmo nível do óleo de castanha de caju (26%), de milho (25%), soja (23%) segundo Moretto e Fett (1998).

O ácido linoleico ou ácido 9-12-octadecadienoico é o ácido graxo insaturado ômega-6 com 18 carbonos e duas insaturações, de fórmula química $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$ também conhecido como ômega-6 é o principal componente do óleo de semente de abóbora e moranga com 50,79% e 49,11%

respectivamente. O ser humano saudável com boa alimentação, converte o (C18:2) em ácido gama-linoleico, posteriormente convertido em ácido araquidônico (C22:4). Os ácidos graxos omega-6 melhoram a neuropatia diabética, a artrite reumatóide, a síndrome pré-menstrual, as desordens da pele (por exemplo: psoríase e eczema). É também potente mediador de inflamação e proliferação celular e reduz a pressão arterial (BAGGA *et al.*, 2003).

Dentre principais fontes de ácido linoleico segundo Moretto e Fett (1998), o óleo de açafrão (73%), girassol (70%) e óleo de germe de milho (57%) possui teor maior que o apresentado neste estudo, enquanto óleo de soja (51%), óleo de caroço de algodão (50%) apresentam teores semelhantes deste componente.

No Figura 15 realizada comparação entre a composição de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados de óleo de semente de abóbora e moranga com outras espécies segundo Zambiasi *et al.*, (2007). Por meio deste gráfico pode-se verificar que óleo de girassol, soja, milho, algodão e abóbora e moranga apresentam teores elevados de poli-insaturados e teores monoinsaturados de 20-25% com exceção do girassol.

Dentre as amostras apresentadas na Figura 15, verifica-se que o ácido graxo poli-insaturado linoleico o monoinsaturado oleico foram os que se apresentaram com teores mais elevados. Portanto, verifica-se que estes óleos podem reduzir os níveis séricos de LDL-colesterol quando inseridos na dieta humana (FUENTES, 1998). O teor de ácidos graxos saturados nas amostras de abóbora e moranga é elevado em comparação com soja, girassol, milho e similar para algodão, o que pode contribuir para aumento na incidência de doenças cardiovasculares quando consumido em quantidades elevadas (LIMA *et al.*, 2000 apud KEYS *et al.*, 1965; KEYS, 1970; SHEKELLE *et al.*, 1981; BECKER *et al.*, 1983). Óleos como coco, palma e palmiste apresentam elevado teor de ácidos graxos saturados. Amendoim, canola e azeite de oliva apresentam perfil de ácidos graxos monossaturados bem diferente do óleo de sementes de abóbora e moranga.

Portanto, o óleo de semente de abóbora e de moranga são fontes importantes e alternativas de ácidos graxos mono e poli-insaturados para a dieta humana, porém devem ser consumidos com moderação por apresentarem consideráveis índices de ácidos graxos saturados. Em termos de composição destes três ácidos graxos o óleo de moranga e de abóbora se assemelha com o óleo de algodão embora este tenha que sofrer o refinamento devido a presença de gossipol que pode comprometer as funções hepáticas e cardiovasculares do ser humano. O óleo de semente de abóbora e semente de moranga por serem brutos, não podem ser utilizados para frituras devido à presença de ácidos graxos livres.

Comparação de Ácidos Graxos insaturados, mono e poli-insaturados (%)

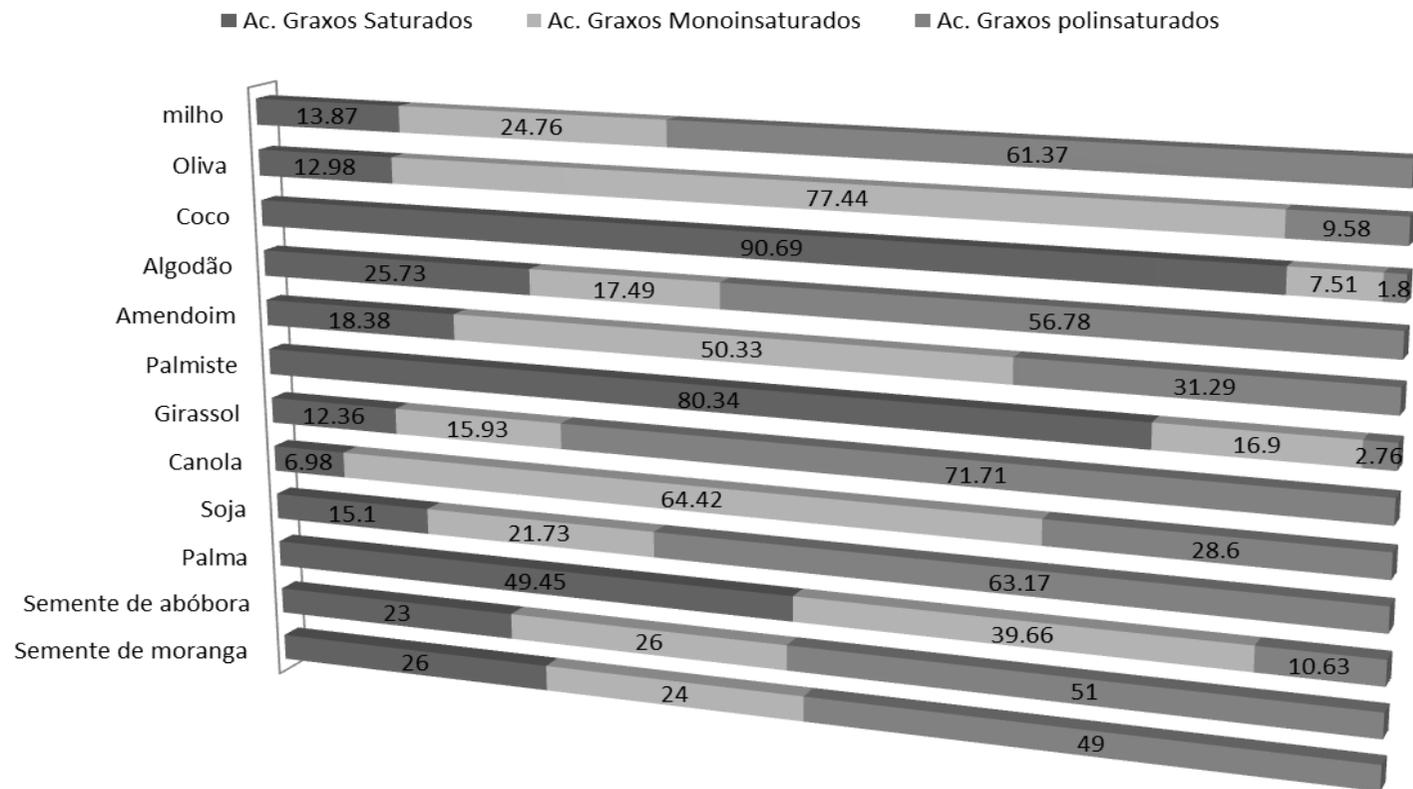


Figura 15. Comparação de Ácidos Graxos Insaturados, Mono e Poli-insaturados.
Adaptado de Zambiasi et.al, (2007).

A composição de ácidos graxos do óleo irá determinar a sua utilização pela indústria. Óleos utilizados para fritura devem possuir alto grau de estabilidade oxidativa em temperaturas elevadas, apresentando alto teor de ácido oleico ou sofrer hidrogenação parcial. Isto requer custos adicionais, além do risco da produção de isômeros “trans” potencialmente cancerígenos, após o refino. Já para produção de margarinas é utilizado óleos com alto grau de insaturação, ou seja, óleos que apresentam alto teor de ácido linoleico (MANDRINO, 1992; TURATTI, 2000). Um óleo rico em ácido linolênico não pode ser recomendado para frituras, pois ele sofrerá oxidação facilmente na presença de calor e oxigênio (TURATTI, 2000).

Houve diferença significativa para todos os ácidos graxos analisados $p < 0,05$ para óleo de semente de abóbora e de semente de moranga (Tabela 5). Óleo de semente de moranga apresenta teores maiores de ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) enquanto óleo de semente de abóbora apresenta teor maior de ácido linolênico (C18:3).

Tabela 5. Ácidos Graxos de óleo de semente de abóbora e de moranga

<i>Ácido Graxo</i>	<i>Abóbora</i>	<i>Moranga</i>
Mirístico C14:0	0,10 ^b ±(0,001414)	0,15 ^a ±(0,002121)
Palmítico C16:0	14,71 ^a ±(0,009899)	11,78 ^b ±(0,122329)
Palmitoléico C16:1	n.d.	0,11±(0,001414)
Margárico C17:0	0,08 ^b ±(0,0)	0,14 ^a ±(0,0)
Esteárico C18:0	10,48 ^a ±(0,012021)	9,55 ^b ±(0,014849)
Oléico C18:1	23,50 ^b ±(0,030406)	26,30 ^a ±(0,009192)
Linoléico C18:2	49,11 ^b ±(0,013435)	50,79 ^a ±(0,005657)
Linolênico C18:3	0,56 ^a ±(0,004243)	0,53 ^b ±(0,005657)
Araquidônico C20:0	0,21 ^b ±(0,001414)	0,17 ^a ±(0,0)
Eicosenoico C20:1	0,10 ^a ±(0,001414)	0,07 ^b ±(0,049497)
Behênico C22:0	0,15 ^a ±(0,000707)	0,12 ^b ±(0,002121)
Lignocérico C24:0	0,07 ^b ±(0,0)	0,08 ^a ±(0,001414)

Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas

n.d. não detectado

Comparando com outros trabalhos de composição de ácidos graxos (Tabela 6) de sementes de abóbora e de moranga em todos, a composição majoritária dos óleos é de palmítico, esteárico, oleico, linoleico, esta é uma característica marcante para este tipo de óleo. A composição de ácidos graxos saturados das sementes de abóbora (25,19%) e moranga (21,33%) é maior do que as apresentadas por Jafari et al., (2012) e Ardabili et al., (2011) e menor que Alfawas (2004). Quanto aos teores de ácidos graxos monossaturados apenas a variedade khoreshti de *C. moschata* apresenta valores bem superiores às demais. Ácidos graxos poli-insaturados representam mais de 50% da composição em quase todos exceto na variedade khoreshti.

Tabela 6. Principais Ácidos Graxos do Óleo de Cucurbitaceas (%)

	<i>C16:0</i>	<i>C18:0</i>	<i>C18:1</i>	<i>C18:2</i>	<i>C18:3</i>
Abóbora*	14,71	10,48	23,5	49,11	0,56
Moranga*	11,78	9,55	26,3	50,79	0,53
Tanbal¹	13,91	6,29	23,41	56,14	0,21
Mashhadi¹	12,44	5,38	35,32	46,54	0,2
Postekaghazi¹	11,44	6,76	28,56	52,91	0,22
Khoreshti¹	10,56	8,54	52,65	28,96	0,21
Cucurbita maxima²	16,41	11,14	18,14	52,69	1,27
Cucurbita pepo³	10,68	8,67	38,42	39,84	0,68

¹ *Cucurbita moschata*. JAFARI et al. (2012). ² ALFAWAS, M. A. (2004). ³ *Cucurbita pepo* Var. *Styriaca* ARDABILI et al., (2011).

* Valores do trabalho.

4.4 Matéria Insaponificável e Fitoesterol

Houve diferenças significativas para o teor de matéria insaponificável do óleo de semente de abóbora $1,62 \pm (0,027580)$ e de moranga $1,15 \pm (0,034365)$, $p = 0,004333$. Nessa fração do óleo encontram-se aquelas substâncias que não podem ser saponificadas por tratamento com hidróxido, incluem-se neste grupo álcoois alifáticos de alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos (INSTITUTO ADOLF LUTZ, 1998).

Tsaknis et al., (1997) apresentaram valores de 1,22 e 0,79 para óleo de semente de abóbora cru e refinado respectivamente o que demonstra que o processo de refino pode retirar parte de todas as substâncias contidas na matéria insaponificável. Os valores apresentados neste estudo para abóbora são superiores e para moranga compatíveis com Tsaknis et al., (1997). Nakic´ et al., (2006) em seu trabalho com *Cucurbita pepo* L. apresentou valores para as sementes sem a casca de 2,4% e 1,75% para o processo de extração de laboratório e industrial respectivamente. Já para as sementes com casca o autor apresentou valores de 1,83% e 2,53% para as mesmas condições descritas acima. Tal fato demonstra que espécies da mesma família diferenciam-se nos teores de insaponificáveis. Os resultados deste trabalho que foram realizadas com sementes com casca indicam que os teores de insaponificáveis para abóbora estão compatíveis com Nakic´ et al., (2006) e inferiores para moranga.

Em sua pesquisa com 4 variedades de abóboras iranianas Jafari et al., (2012) apresentaram valores que vão de 0,42 a 0,71%. Razig et al.(2012), trabalhando com *Cucurbita maxima* obtiveram 1,25% de insaponificáveis, valor esse maior que o óleo de semente de abóbora e menor que a moranga. A variação nos teores de matéria insaponificável está relacionada com o tipo processamento, espécie e condições edafoclimáticas em que os frutos são produzidos.

Os resultados obtidos para os esteróis de moranga e abóbora são muito diversos daqueles obtidos para óleos vegetais. Para a maioria dos óleos, o Sitosterol é o esteroil predominante, variando de 40 a 95% do total de esteróis, seguido de campesterol e estigmasterol (Codex Alimentarius, 2001). Para as abóbora e moranga, os teores de campesterol estão abaixo de 1%, enquanto que estigmasterol foi de 4,66 e 4,55%,

respectivamente. Para a maioria dos óleos vegetais, campesterol em geral, é maior que estigmasterol. Além disso, os resultados de delta 5 avenasterol, delta 7 estigmasterol e delta 7 avenasterol foram maiores que sitosterol. Estes resultados são diversos daqueles encontrados para fontes comestíveis (Codex Alimentarius, 2001).

Os esteróis $\Delta 7$ estigmasterol e $\Delta 7$ avenasterol são encontrados apenas em pequenas quantidades abaixo de 1% para a maioria dos óleos vegetais, sendo encontrados em quantidades menores que 25% e 10%, respectivamente, para óleos de girassol e cártamo (Codex Alimentarius, 2001).

Os esteróis predominantes foram o Spinasterol, $\Delta 7$, 22, 25 estigmastatrienol e $\Delta 7$, 25 estigmastadienol e $\Delta 7$ avenasterol (Tabela 7).

Tabela 7. Composição de esteróis (%)* de óleo de semente de abóbora e moranga

<i>Esterol</i>	<i>Óleo de semente de moranga (C. maxima)</i>	<i>Óleo de semente de abóbora (C. moschata)</i>
Campesterol	0,43±(0,02) ^b	0,94±(0,007) ^a
Estigmasterol	4,66±(0,09) n.s.	4,55±(0,05) n.s.
Metil colest-7-en-3βol	4,06±(0,11) ^b	5,27±(0,20) ^a
Spinasterol + $\Delta 7$, 22, 25 estigmastatrienol	41,40±(0,41) ^a	35,07±(0,75) ^b
Sitosterol	4,20±(0,47) n.s.	3,45±(0,42) n.s.
$\Delta 5$ avenasterol	5,07±(0,41) n.s.	5,26±(0,10) n.s.
$\Delta 7$, 25 Estigmastadienol	19,46±(0,35) ^b	21,11±(0,10) ^a
$\Delta 7$ estigmasterol	5,30±(0,03) ^b	8,67±(0,20) ^a
$\Delta 7$ avenasterol	15,42±(0,076) n.s.	14,69±(0,036) n.s.

* valores expressos em % de cada esterol no total de esteróis

Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (p<0,05).

Nas condições utilizadas não foi possível separar os dois primeiros esteróis, em virtude da concentração dos mesmos. Estes resultados são interessantes do ponto de vista de detecção de fraudes no óleo, já que qualquer adição de outros óleos vegetais vai alterar esta composição que é bastante característica. Nas condições utilizadas para algumas análises não houve separação e para outras repetições, variando-se as diluições, houve separação entre Spinasterol e $\Delta 7,22,25$ estigmastatrienol, indicando que estão presentes na mesma proporção. Os resultados são semelhantes aos obtidos por HRABOVSKI et al (2012) e NAKIC et al (2006) para Cucurbita pepo. Resultados obtidos por SRBINOSKA et al (2012) para C. maxima são difíceis de comprar porque não houve separação entre $\Delta 7,25$ estigmastadienol e delta 7 estigmasterol, para estes autores. Não foram encontradas referências semelhantes para composição em esteróis, exceto para C. pepo, C. maxima e C. moschata e para abóbora em geral (pumpkin seed), nos quais a espécie não foi identificada, indicando que esta seria uma análise indicada para detecção de fraudes para estes óleos.

Houve diferenças significativas para Metil colest-7-en-3 β ol, Spinasterol + $\Delta 7$, 22, 25 estigmastatrienol, $\Delta 7$, 25 Estigmastadienol e $\Delta 7$ estigmasterol. Esta diferença significativa entre as espécies contribui ainda mais para identificação de fraudes nestes óleos.

4.5 Carotenóides

De acordo com a Tabela 8, o óleo de semente de abóbora apresenta um teor maior de carotenóides totais do que o óleo de semente de moranga. Os principais carotenóides presentes nos dois óleos são a Luteína e β - Caroteno. Houve diferença significativa para todos componentes analisados.

Tabela 8. Carotenóides totais e Perfil cromatográfico

	Carotenóides Totais (%)	Luteína ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	β - Caroteno ($\mu\text{g}/100\text{g}$)
Abóbora	9,88 ^a \pm (0,79)	2,33 ^a \pm (0,16)	3,90 ^a \pm (0,85)
Moranga	4,65 ^b \pm (0,21)	1,04 ^b \pm (0,49)	1,08 ^b \pm (0,19)

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

Em seu estudo com óleo de semente de abóbora Vogel (1977) diz ser predominante a luteína (70%), β - Caroteno (12%) e β - criptoxantina (5,3%), sendo os dois primeiros compatíveis com este estudo e o terceiro não detectado. Vujasinovic (2011) em seus dados analisados apresentou um valor de 46.77 mg/Kg de carotenóides totais de óleo de semente de abóbora sem torrar, resultado este bem superior ao encontrado ao deste trabalho.

Os antioxidantes naturais em uso são compostos fenólicos sintéticos ou produtos naturais como os tocoferóis e carotenóides, que são lentamente destruídos durante sua ação conservadora. Com isso, perdem sua eficiência com o tempo (BOBBIO & BOBBIO, 2001). A degradação deste composto ocorre devido a oxidação dos lipídios insaturados (GREGORY III, 1996). Nornier et al.(2004), afirma que a luz, temperatura e presença de enzimas aceleram o processo de degradação do β - Caroteno. Os carotenóides são substâncias naturais presentes nos óleos e a sua baixa concentração neste estudo em relação aos demais apresentados pode ser em decorrência do alto índice de peróxido que faz com que este antioxidante seja consumido durante o processo de oxidação, índice este provavelmente originado no beneficiamento das sementes.

A atividade antioxidante dos carotenóides independe da atividade da pró-vitamina A e sim da capacidade de se ligar ao oxigênio singlete através do sistema de duplas ligações conjugadas, onde a máxima proteção se dá com mais de 9 duplas ligações. Em altas pressões parciais de oxigênio ou altas concentrações de carotenóides o β - Caroteno pode ser pró-oxidante (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; MALDONADO et al., 2003).

5 CONCLUSÃO

- As sementes de abóbora e moranga são fontes alternativas de nutrientes para a nutrição humana por apresentarem em sua composição centesimal teores satisfatórios de proteínas, carboidratos e extrato etéreo.
- Devido ao seu elevado teor de óleo na semente de abóbora (37,85%) e na semente de moranga (39,34%) torna-se viável a extração por prensa de rosca sem fim, fazendo deste co-produto uma nova fonte de renda para os produtores rurais.
- As análises de qualidade do óleo indicam uma deterioração devido ao elevado índice de peróxido e dienos conjugados. Resultado este influenciado pelo incorreto tratamento dado as sementes na secagem e armazenamento. Entretanto, a semente de moranga apresentou uma melhor resistência a estas condições de tratamento. Os óleos apresentam uma baixa estabilidade antioxidante.
- Os principais ácidos graxos presentes nos óleos de semente de abóbora e de moranga foram palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2), onde este último representa 50% da composição total o que o torna uma fonte alternativa deste ácido graxo essencial.
- O teor de matéria insaponificável está bem próximo aos estudos de outros autores. Os fitoesteróis predominantes foram Spinasterol, $\Delta 7, 22, 25$ estigmastatrienol e $\Delta 7, 25$ estigmastadienol. Representando 76% e 71% dos fitoesteróis presente em óleo de semente de abóbora e de moranga respectivamente, resultado este que pode ser usado para prevenir fraudes neste tipo de óleo.
- Os principais carotenóides encontrados no óleo foram luteína e β -caroteno, onde a abóbora apresenta maior teor dos dois componentes. O óleo das duas espécies apresentaram baixas concentrações de carotenóides totais.
- As sementes de abóbora e moranga são resíduos que são descartados ou utilizados para fins reprodutivos (agronômicos). Através das análises realizadas neste estudo, estas sementes podem ser uma fonte alternativa nutricional, farmacêutica e industrial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFAWAS, M. A. Chemical Composition and Oil Characteristics of Pumpkin (*Cucurbita maxima*) Seed Kernels. **Food Science. & Agric. Res.** Center, King Saud Univ., p. (5-18) 2004.

ALMEIDA, C. A. S. **Avaliação dos Principais Fitoesteróis em Óleos Vegetais e Azeite**. Programa de Mestrado em Ciência dos Alimentos - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2009.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY - **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society**, Champaign, IL, 2009.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18^a. ed., 3^a rev. Gaithersburg, Maryland. AOAC International. 2010.

ARAÚJO, J. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2^a ed. Viçosa: Editora UFV, 1999. 416p.

ARDABILI, A. G.; FARHOOSH, R.; KHODAPARAST, M. H. H. Chemical Composition and Physicochemical Properties of Pumpkin Seeds (*Cucurbita pepo* Subsp. *pepo* Var. *Styriaka*) Grown in Iran. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v. 13, p.1053 – 1063, 2011.

ARMSTRONG MJ, CAREY MC. Thermodynamic and molecular determinants of sterol solubilities in bile salt micelles. **Journal of Lipid Research**. 1987;28(10):1144-55.

BAGGA, D; WANG, L; FARIAS-EISNER, R; GLASPY, JA; REDDY, ST. Differential effects of prostaglandin derived from ω -6 and ω -3 polyunsaturated fatty acids on cox-2 expression and il-6 secretion. **Proceedings of the national academy of sciences USA**. 100(4), 1751-1756. (2003).

BAVEC, F.; GROBELNIK MLAKAR, S.; ROZMAN Č.; BAVEC, M. Oil Pumpkins: Niche for Organic Producers. **ASHS Press**, Alexandria, VA. 2007.

BELMIRO, T. M. C.; QUEIROZ, A. J. de M.; DE FIGUEIRÊDO, R. M. F.; FERNANDES, T. K. S.; BEZERRA, M. DA C. T. Alterações químicas e físico-químicas em grãos de abóbora durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande – PB, v.14, n.9, p.1000–1007, 2010.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Méthodes d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant. **Sciences des aliments**, v. 16, p. 219-245, 1996.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3. ED. São Paulo: VARELA, 2001.

- BOITEUX, L.; NASCIMENTO, W. M.; FONSECA, M. E. de N.; LANA, M. M.; REIS, A.; MENDONÇA, J. L.; LOPES, J. F. REIFSCHNEIDER, F. J. B. 'Brasileirinha': cultivar de abóbora (cucurbita moschata) de frutos bicolores com valor ornamental e aptidão para consumo verde. **Horticultura. brasileira**, vol.25, n.1, p. 103-106. 2007.
- BOOTH, S. L.; JOHNS, T.; KUHNLEIN, H. V. Natural food of sources of vitamin A e provitamin A. **Food and Nutricion Bulletin** 1992. 14:6-17.
- BORTOLOMEAZZI, R., CORDARO, F., PIZZALE, L., CONTE, L.S Presence of phytosterol oxides in crude vegetable oils and their fate during refining. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, (2003).
- BRENES, M.; GARCÍA, A.; DOBARGANES, M. C., ET AL. influence of termal treatments simulatng cooking proceses on the polyphenol content in virgin olive oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 5062 – 5967, 2002.
- BRUNETON, J.; **Elementos de fitoquímica y de farmacognosia**, Ed. acribia S.A. Zaragoza, p.72-75, 1991.
- BUCHBAUER, G., BOUCEK, B.; NIKIFOROV, A. On the aroma of Austrian pumpkin seed oil: Correlation of analytical data with olfactoric characteristics. **Ernahrung/Nutr.** 22:246–249. 1998.
- BULDINI, P. L.; RICCI, L.; SHARMA, J. L. **Journal of chromatography A**, 975, p. 47-70. 2002.
- CAMARGO, R.; FONSECA, H.; GRANER, M.; PRADO FILHO, L. G.; CARUSO, J.G.B.; ANDRADE, M.O.; NOGUEIRA, J.M.; CANTARELLE, P.R.; LIMA, U.A.; OLIVEIRA, A.J.; MOREIRA, L.S. **Tecnologia dos produtos agropecuários – Alimentos**. 1º ed. Piracicaba, SP. Ed. Nobel, ESALQ – 1989.
- CARBIN, B.E.; LASSON B.; LINDAHL, O. Treatment of benign prostatic hyperplasia with phytosterols. **British Journal of Urology**. v. 66, n. 6, p. 639-41, 1990.
- CARVALHO. S. M. **Efeito da adição de tocoferóis sobre a qualidade de óleo de soja embalado em PET**. Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Alimentos, UFSC, 2007. Dissertação de Mestrado, 103p.
- CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da UNICAMP: 2º Ed. rev.- Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003. 207p.
- CERT, A.; LANZÓNA.; CARELLI, A. A.; ALBI, T., Formation of stigmasta 3,5-diene in vegetable oils, **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 1994, 49, 287-293.
- CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; MCCLEMENTS, D. J.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. Vol.47, p.299-317. 2007.

Codex Alimentarius (2001) Fats, Oils and related products. 2nd ed. Roma, FAO/WHO. 80p.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900p.

DANONE. Danacol – Monografia. 2005

DOMINGOS, P. F. A. **Cucurbitáceas Hortícolas**. Universidade do Porto. Faculdade de Ciências. Porto. 2002. Disponível em: <http://dalmeida.com/hortnet/apontamentos/Cucurbitaceas.pdf>. Acessado em: 3 ago. 2011.

EMBRAPA CLIMA TEMPERADO. **Chave Para a Identificação das Espécies de Abóboras (Cucurbita, Cucurbitaceae) Cultivadas no Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2007. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/745868>>. Acessado em: 3 ago. 2011.

EMBRAPA HORTALIÇAS. **Abóbora e Moranga**. Laboratório de Pós-colheita. s.d. Disponível em: <www.cnph.embrapa.br/laborato/pos_colheita/abobora.htm>. Acessado em: 04 ago. 2011.

ERDMAN, J. W. JR.; POOT, C. L.; DIETZ J. M. Factors affecting the bioavailability of vitamin A, carotenoids, and vitamin E. **Food Technology**, v. 42, p. 214-219, 1998.

FADAVI, A.; BARZEGAR, M.; AZIZI, M.H. Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran. **Journal of Food Composition and Analysis**. San Diego. v.19, n.6, p.676-680, 2006.

FILGUEIRA, F. A. R. **Novo Manual de Olericultura: Agrotecnologia Moderna na Produção e Comercialização de Hortaliças**. 3^o ed. rer. e ampl. Viçosa, MG. Ed. UFV, 2007, 421 p.

FRANKEL, E. N.; HUANG, S.W.; KANNER, J.; GERMAN, J. B.; Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils vs emulsions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Washington, DC. p 42. 1994.

FRANKEL, E. N. Antioxidant in lipid food and their impact on the food quality. **Food Chemistry**, vol.57. p 51-55.1996.

FUENTES, J.A.G. Que alimentos convêm ao coração? **Higiene Alimentar**, São Paulo, v.12, n.53, p.7-11, 1998.

GAMBARRA NETO, F. F. **Classificação de Óleos Vegetais Utilizando Voltametria de Onda Quadrada e Métodos Quimiométricos**. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2008.

GOMES, J. C.; OLIVEIRA, G. F. **Análises Físico-Químicas de Alimentos**. Viçosa: Editora UFV, 2011. 303p.

GREGORY III, J. F. Vitamins. IN: FENNEMA O. R. **Food Chemistry**. 3ª ed. Series Food Science and Technology; v. 76. 1996. p. 531-616.

GUINAZI, M.; MILAGRES, R. D. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M., CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e Tocotrienóis em Óleos Vegetais e Ovos. **Química Nova**. vol. 32, n. 8. p. 2098-2103. 2009.

HALLIKAINEM, M. A.; UUSITUPA, M. J. Effects of 2 low-fat stanol ester-containing margarines on serum cholesterol concentrations as part of a low-fat diet in hypercholesterolemic subjects. **American Journal of Clinical Nutrition** 1999: 69: 403-10.

HARDOIM, P.C. **Manejo de Resíduos da Agricultura**. Lavras: AEPE – Universidade Federal de Lavras. 2001. 70 p.

HARTMAN, L. & LAGO, R. C. A. **Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids**. Laboratory Practice, London, v. 22, p. 475 - 476, 1973.

HOLSER, R.A.; BOST, G.; VAN BOVEN, M. Phytosterol composition of hybrid Hibiscus seed oils. **Journal of agricultural and food chemistry**. 2004 May 5;52(9):2546-8.

HRABOVSKI et al. Phytosterols in pumpkin seed oil extracted by organic solvents and subcritical CO₂. **Eur. J. Lipid Sci Technology**, v.114, p.1204-1211, 2012.

IBGE. **Censo Agropecuário, 2006. Abóboras (Morangas e Jerimum)**. Quantidade produzida, área e número de informantes, Brasil e Unidades da Federação. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=822ez=teo=3ei=P>. Acessado em 3 ago. de 2011>.

IKEDA, I.; TANAKA, K.; SUGANO, M. VAHOUNY, G.V.; GALLO, L. L. Inhibition of cholesterol absorption in rats by plant sterols. **Journal of Lipid Research**. 1988; 29 (12):1573-82.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc**. Washington: National Academy Press, 2001. 773 p. (Food and Nutrition Board).

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 4. ed. Sao Paulo: IMESP, 2008.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Plano Nacional de Resíduos Sólidos: diagnóstico dos resíduos urbanos, agrosilvopastoris e a questão dos catadores. **Comunicados do Ipea**, nº 145 - 25 de abril de 2012.

JAFARI, M.; GOLI, S. A. H.; RAHIMMALEK, M. The chemical composition of the seeds of Iranian pumpkin cultivars and physicochemical characteristics of the oil extract. **European Journal Lipid Science Technology**, v.114, p.161–167. 2012.

KALLUF, V. H. **Desidratação da polpa de abóbora (*Cucurbita moschata*) e seus teores de beta-caroteno**. Curitiba, 2006. 59 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná.

KRIP, A. **Equilíbrio de fases em sistemas compostos de Triacilgliceróis/Ácidos graxos/ Etanol hidratado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2002.

KULÁS, E.; ACKMAN, R.G.. Different tocopherols and the relationship between two methods for determination of primary oxidation products in fish oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49 (4), 1724-1729. (2001).

LAGARDA, M. J.; GARCÍA-LLATAS, G.; FARRÉ, R. Analysis of phytosterol in foods. **Journal of Pharmaceutical and biomedical analysis**. v.41, p.1486-1496, 2006.

LAGUERRE, M.; LECOMTE, J., VILLENEUVE, P. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges. Review. **Progress in Lipid Research**. v.46, p. 244-282, 2007.

LAW, M. **Plant sterol and stanol margarines and health**. *BMJ* 2000; 320(7238):861-4.

LAZOS, E.S. Certain functional properties of defatted pumpkin seed flour. **Plant Foods for Human Nutrition**. v.42, p. 257–273. 1992.

LAZOS, E.S. Changes in pumpkin seed oil during heating. **Grasas y aceites**. v. 46, n. 4-5, p. 233-39, 1995.

LIMA, F. E. L. de; MENEZES, T. N. de; TAVARES, M. P.; SZARFARC, S. C.; FISBERG, R. M. Ácidos graxos e doenças cardiovasculares: Uma revisão. **Revista de Nutrição**, Campinas, 13(2): 73-80, maio/ago., 2000.

LIMA, E.D.P.; LIMA, C.A. Complementação protéica da farinha de mandioca com farinha de semente de abóbora (*Cucurbita pepo*). **Agropecuária Técnica**, v. 8, n. 1, 1987.

LUENGO, R. de F.A.; PARMAGNANI, R. M.; PARENTE, M. R.; LIMA, M. F. B. F. **Tabela de composição nutricional de hortaliças**, Brasília: EMBRAPA Hortaliças, 2000. (Embrapa Hortaliças. Documentos, 26.)

MAHMOUD, L.H.; BASIOUNY, S.O.; DAWOUD, H.A. Treatment of experimental

heterophyiasis with two plant extracts, areca nut and pumpkin seed. **Journal of Egypt Society Parasitology**. v. 32, n. 2, p. 501-6, 2002.

MALDONADO, G. R.; RODRIGUEZ, E. B.; SANCHEZ, A. C.; RODRIGUEZ, R. S.; SANCHEZ, S.; **Applied Microbiology and Biotechnology**., v.62, p.484, 2003.

MANDARINO, J. M. G. Característica bioquímicas e nutricionais do óleo e do farelo de girassol. Londrina: EMBRAPA – CNPSo, 1992. 25p. (EMBRAPA – CNPSo, Documentos, 52).

MANSOUR, E.; DWORSCHÁK, E.; PERÉDI, J.; LUGASI, A. 1993. Preparation and functional properties of proteins from rapeseed and pumpkin seed. In: Proc. **World Conference on Oilseed Technology and Utilization**. AOCS Press, Champaign, IL. 1993.

MARTINS, A. H. **Tecnologia de Obtenção de Óleos e Gorduras**. Faculdade Assis Gurgacz. Cascavel – PR, 2005.

MATSUURA, F.C.A.U. **Estudo do albedo de maracujá e de seu aproveitamento em barra de cereais**. Campinas: UNICAMP/FEA, 2005. 89p. (Tese de Doutorado).

MAUL, A. A. WASICKY, R.; BACCHI, E.M. **Revista brasileira de farmacognosia**, 1998, 5, 2, 185-200.

MIETTINEN, T. A., PUSKA, P., GYLLING, H., VANHANEN, H., & VARTIAINEN, E. Reduction of serum cholesterol with sitostanol-ester margarine in a mildly hypercholesterolemic Population. **New England Journal of Medicine**, 16, 1308–1312. 1995.

MOREAU, R. A.; WHITAKER, B.D.; HICKS, K. B. **Phytosterols, phytosterols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses**. Prog.Lipid Res. 2002;41(6):457-500.

MORETTO, E.; FEET, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria, 1998.

MURKOVIĆ, M., A. HILLEBRAND, J. WINKLER, E. LEITNER, W. PFANNHAUSER. Variability of fatty acid content in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* L.). **European Food Research and Technology**. 203:216–219. 1996.

MURKOVIĆ, M.; PIIRONEN, V.; LAMPI, A. M.; KRAUSHOFER, T.; SONTAG, G. Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 1: non-volatile compounds). **Food Chemistry** [Online]. v. 84, p. 350 – 365, n. 3, 2004.

NAKIC et al. Chemical characteristics of oils from naked and husk seeds of *Cucurbita pepo* L. **Eur. J. Lipid Sci Technology**, v.108, p.936-943, 2006.

- NAWAR, W.W. LIPIDS. IN: FENNEMA, O.R. **Food Chemistry**. 2nd Ed. New York: Marcel Dekker, 1985. P.176.
- NGUYEN T. T. The cholesterol-lowering action of plant stanol esters. **Journal of Nutrition** 1999;129(12):2109-12.
- NIKIFOROV, A., M. KNAPP, G. BUCHBAUER, AND G. JIROWETZ. Zur Bestimmung der dominierenden Geruchskomponenten von steirischem Kurbiskernoil. **Ernahrung/Nutricion**. v.20, p. 607–611. 1996.
- NORNIER, M.-F.; DE GAULEJAC, N. V.; VIVAS, N.; VITRY, C. Characterization of carotenoids and their degradation products in oak wood. Incidence on the flavour of wood. **Comptes Rendus Chimie**. v.7, p. 689. 2004.
- NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. Departamento de Estudos Sócio-Ecômicos Rurais. **Conjuntura Agrícola**. Curitiba, n.159, jun. 2007.
- OLIVEIRA, G.P.; ECHEVENGUÁ, M. M.; MESSIAS, R.S. **Processo de extração e caracterização do óleo de semente de Uva**, UFSC, Santa Catarina, 2003.
- OSTLUND, R.E. JR., RACETTE, S.B.; OKEKE, A.; STENSON, W. F. Phytosterols that are naturally present in commercial corn oil significantly reduce cholesterol absorption in humans. **American Journal of Clinical Nutrition** 2002;75(6):1000-4.
- PIRES, C. R. F.; LOPES, C. DE O.;LIMA, J. P. DE; GARCIA, G. A. C.; LIMA, L. C. DE O.; VILAS BOAS, E. V. DE B. **Avaliação do processamento térmico na composição centesimal da semente e casca de abóbora (*Cucúrbita moschata*).** XIX Congresso de pós-graduação da Universidade Federal Lavras, Lavras, 2010.
- QUANHONG, L. et al. Study on the hypoglycemic action of pumpkin extract in diabet rat. **Acta Nutrimenta Sinica**. v. 25, n. 1, p. 34-6, 2003.
- QUEIROZ-NETO, A. et al. Toxicologic evaluation of acute and subacute oral administrations of cucurbita maxima seed extract to rats and swine. **Journal of Ethnopharmacology**. v. 43, p. 43-51,1994.
- PIIRONEN, V., LINDSAY, D. G., MIETTINEN, T. A., TOIVO, J., & LAMPI, A. M. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 80, 939–966.2000.
- REDA, S. Y.; CARNEIRO P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, p. 60, n.27, fev./mar 2007.
- REZIG, L. CHOUAIBI, M.; MSAADA, K.; HAMDI, S. Chemical Composition and profile characterisation of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 82–87, 2012.
- RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 1^a Ed. São Paulo. Editora Edgar Blúcher. 2004.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. A Guide to Carotenoid Analysis in Food. ILSI Press, Washington, 2001.

RODRIGUEZ et al. The sterols of *Cucurbita moschata* (“cabacita”) seed oil. *Lipids*, v.31, n.11, p.1025-1208, 1996.

ROHR, R. **Óleos e Gorduras Vegetais seus subprodutos proteicos**. 4º Ed., 1978.

SANT’ANNA, L.C. **Avaliação da composição química da semente de abóbora (*Cucurbita pepo*) e do efeito do seu consumo sobre o dano oxidativo hepático de ratos (*Rattus norvegicus*)**. 68f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SANTOS, E.M. **Avaliação da estabilidade oxidativas de óleo de soja contendo concentrações constantes de ácido linolênico, durante o processamento**. Dissertação (Mestrado em Bioquímica agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

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(1), p. 94 – 103, 1999.

SILVA, D. B. da; WETZEL, M. M. V. da S.; FERREIRA, M. A. J. F.; LOPES, J. F.; BUSTAMANTE, P. G. Conservação de germoplasma de *Cucurbita* spp. a longo prazo no Brasil. Simpósio Brasileiro de Recursos Genéticos de Frutas e Hortaliças, **Documentos 135**, Embrapa. Resumos e Palestras. Fevereiro de 2005, Pelotas, RS. p. 253 a 257. SBRG. 30 e 31 de março de 2005.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANNA, A. dos S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.31, n.3, p. 669-682, jul./set. 2010.

SIEGMUND, B. and M. MURKOVIĆ. 2004. Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (II: Volatile compounds). **Food Chemistry** 84:367–374.

SOUZA, W. A. de; VILAS BOAS, O. M. G. da C. A deficiência de vitamina A no Brasil: um panorama. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 12, n. 3, Sept. 2002.

STEVENSON, D. G.; ELLER, F. J.; WANG, L.; JANE, J. L.; WANG, T.; INGLET, G. E. Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. vol.55: 4005– 4013. 2007.

TIMOFIECSYK, F.C.; PAWLOWSKY, U. Minimização de resíduos na indústria de alimentos: revisão. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**. Curitiba. v.18, n.2, p.221-236, 2000.

TRIGUEIRO, I. N. S. **Características físicas e químicas dos carotenóides precursores de vitamina A em óleo de dendê: valor de vitamina A e influência do armazenamento** [tese de doutorado]. São Paulo: Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo; 1991.

THURNHAN, D. I.; NORTHROP-CLEWES, C. A. Optimal Nutrition: Vitamin A and Carotenoids. **Proceedings of the nutrition society**, n.58, p.499-457, 1999.

TSAKNIS J.; LALAS S.; LAZOS E. S. Characterization of crude and purified pumpkin seed oil. **Grasas y aceites**. v. 48, n.5, p. 267-272, Sevilla, Espanha. 1997.

TURATTI, J. M. Óleos vegetais como fontes de alimentos funcionais. In: SIMPÓSIO SOBRE ALIMENTOS FUNCIONAIS PARA O NOVO MILÊNIO: QUALIDADE DE VIDA E SAÚDE, 2000, Campinas. **Anais...**Campinas: Unicamp, 2000. p. 12-14.

UNIRIO – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro. 2007.

UEMS - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MATO GROSSO DO SUL. **Boletim Técnico do Produtor Rural**. Unidade Universitária de Cassilândia. Cassilândia, MS. 2006. Disponível em:
<http://www.agronomiacassilandia.uems.br/projetopichicnpq_arquivos/page0006.htm>
Acessado em: 3 ago. 2011.

USDA - United States Department of Agriculture. **Oilseeds: World Markets and trade**. Foreign Agricultural Service. Washington, DC. 2012.

VIDRIH, R.; VIDAKOVIČ, S.; ABRAMOVIČ, H. Biochemical Parameters and Oxidative Resistance to Thermal Treatment of Refined and Unrefined Vegetable Edible Oils. **Czech Journal of Food Sciences**. Vol. 28, Nº 5: p.376–384. 2010.

VIEIRA, C. R.; CABRAL, L. C.; PAULA, A. C. O. Composição centesimal e conteúdo de aminoácidos, ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinados à alimentação humana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, n. 7, Jul. 1999.

VIEIRA, R. **Fundamentos de Bioquímica – Textos Didáticos**. Universidade Federal do Pará. Belém – PA. 2003.

VOGEL, P. Studies of pumpkin seed oil. **Fette Seifen Anstrichm.**, v. 80, p. 315–317, 1977.

XANTHOPOULOU, M. N.; NOMIKOS T.; FRAGOPOULOU E.; ANTONOPOULOU S. Antioxidant and lipoxygenase inhibitory activities of pumpkin seed extracts. **Food Research International**, v. 42, p. 641-646, 2009.

WAITZBERG, D. Gorduras. **Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica**. 3ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2002, c.4, p.55-78.

WEIHRAUCH, J. L.; GARDNER, J. M. Sterol content of foods of plant origin. **Journal of the American Dietetic Association**. 1(73):39-47. 1978.

ZAMBIAZI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIAZI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty Acid Composition of Vegetable Oils and Fats. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, v.25, n.1, p.111-120, jan./jun. 2007.