



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE MATO GROSSO DO SUL  
FACULDADE DE MEDICINA – PPGSD/FAMED  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E  
DESENVOLVIMENTO NA REGIÃO CENTRO-OESTE



**KÁTIA FLÁVIA ROCHA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS DE  
GIRASSOL USADOS COMO AGENTES CICATRIZANTES**

**CAMPO GRANDE-MS  
2022**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE MATO GROSSO DO SUL  
FACULDADE DE MEDICINA – PPGSD/FAMED  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E  
DESENVOLVIMENTO NA REGIÃO CENTRO-OESTE



**KÁTIA FLÁVIA ROCHA**

## **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ÓLEOS DE GIRASSOL USADOS COMO AGENTES CICATRIZANTES**

Dissertação apresentada à Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste.

Área de concentração: Tecnologia e Saúde.

Orientador: Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento

**CAMPO GRANDE - MS  
2022**

ROCHA, Kátia Flávia

Estudo das propriedades físico-químicas de óleos de girassol usados como agentes cicatrizantes.

Dissertação apresentada à Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Saúde e Desenvolvimento na Região Centro-Oeste.

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr. Valter Aragão do Nascimento**

Instituição: Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

**PRESIDENTE**

## **DEDICATÓRIA**

A minha avó Raimunda, por ser um exemplo de coragem e de dedicação aos estudos. Com suas infinitas histórias e cantos, sempre me incentivou ser um ser humano melhor.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus e a espiritualidade, pela infinita bondade, pelo cuidado, amparo e amor. O tempo de Deus nunca nos decepciona.

A minha mãe, nada disso seria possível sem você. Quando vejo as minhas conquistas, vejo junto todo o seu esforço, amor e dedicação.

Ao meu irmão Flávio, meu melhor amigo, meu conselheiro e que sempre tem uma palavra de conforto quando preciso.

Aos meus amigos, por todo o apoio e acolhimento em dias de angústia. Por entender meus dias de ausência e por todas as risadas compartilhadas.

A minha grande amiga Fernanda Maria, sem dúvidas, uma das provas da bondade e do amor de Deus na minha vida foi poder compartilhar com você esta experiência e conquista. Vivemos uma jornada intensa de 5760 horas durante o período de Residência e agora mais tantas outras no período deste mestrado. Online ou presencial você esteve sempre presente, com todo o incentivo, carinho, palavras certas de conforto e acalento. A jornada ficou mais leve e possível porque eu pude contar com sua amizade e com esse ser humano incrível que você é. Muito obrigada por tudo, hoje e sempre.

Ao meu orientador Valter Aragão do Nascimento, por aceitar me orientar faltando tão pouco tempo, por acreditar que seria possível e por me fazer acreditar também. Por compartilhar comigo seus conhecimentos e me mostrar o caminho para construir esta dissertação com tanta paciência. Obrigada!

Agradeço a todos os participantes envolvidos nesta pesquisa, da aquisição dos produtos, à análise técnica e gráfica, todos que de alguma forma tornaram possível a realização deste trabalho.

E por fim, gostaria de agradecer à Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – UFMS, por ser a porta aberta para a continuação da construção do meu caminho profissional.

## EPÍGRAFE

*“Mas é claro que o Sol vai voltar amanhã  
mais uma vez, eu sei.*

*Quem acredita sempre alcança”*

*Renato Russo*

## RESUMO

**ROCHA, K.F. Estudo das propriedades físico-químicas de óleos de girassol usados como agentes cicatrizantes, 2022. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2022.**

A composição dos óleos ricos em Ácidos Graxos Essenciais (AGEs) bem como sua estabilidade termo-oxidativa, são fatores importantes quando relacionados ao uso no processo de cicatrização de feridas. Esses óleos perdem as suas propriedades bioativas em decorrência do mau armazenamento, quando permanecem expostos à luz, a altas variações de temperatura e quando são adicionados outros compostos, se fazendo necessário o conhecimento dos elementos que os compõem. Uma vez que os mesmos, ao não possuírem propriedades adequadas para uso devido a sua oxidação, podem provocar consequências negativas para a saúde do usuário, é imprescindível que se dê uma especial atenção a sua composição físico-química, sendo necessário, portanto, ser monitorado. Diante do exposto, motivou-nos à realização desse estudo, devido a constatação de que há pouco estudos de condução eficazes para obtenção de resultados fidedignos sobre a composição dos ácidos graxos, a estabilidade termo – oxidativa, dentre outros aspectos, das loções oleosas utilizados em cicatrização de feridas. Após a análise através de técnicas experimentais como a Cromatografia gasosa, a determinação da indução pelo *Rancimat*<sup>®</sup>, Espectroscopia de absorção UV-VIS, Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial, concluiu-se que os óleos possuem composição diferentes quanto aos ácidos graxos informados pelo fabricantes e ainda entre si; que o tempo de indução das amostras são diferentes entre si, ainda que com os mesmos antioxidantes; que estes óleos possuem comportamentos diferentes conforme resultados apresentados pela termogravimétrica, e também na determinação do tempo de indução, o que pode estar relacionado com a presença de elementos químicos que interferem na oxidação, a quantidade diferencia da ácidos graxos entre cada óleos ou ainda a presença de antioxidantes adicionados e/ou aumento nas suas concentrações; evidenciamos também que futuros estudos são necessários abordando todas as propriedades dessas loções oleosas utilizados no tratamentode feridas, considerando o suas propriedades físico-químicas.

**Palavras-chave:** Calorimetria Exploratória Diferencial. Propriedade termo-oxidativas. Estabilidade Oxidativa. Cromatografia gasosa;

## ABSTRACT

**ROCHA, K.F. Study of the physicochemical properties of sunflower oils used as healing agents, 2022. Dissertation (Master's) – Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2022.**

Currently, there are several types of medicinal oils used in the healing process of wounds, dermatitis, and eczema, with the same sales price models according to specifications and clinical advantages, according to some manufacturers. However, composition, composition and behavior of these chemicals are few. Oils lose their bioactive properties as a result of poor storage, when exposed to light, temperature variations or even they may contain metals that interfere with their shelf life. Given the above, it is essential to pay special attention to its quality, and therefore it is necessary to monitor it using experimental experimental techniques and also spectrogravimetric analysis. Thus, associated with the lack of control of its metric properties and its properties that aim to evaluate only as a test evaluation (fatty acids) test the use of gas chromatography and thermal properties through thermogravimetric stability, as well as oxidative stability through of the Rancimat Method. The results of this study are based on some components that present differences in their composition, such as fatty acids, and, some of them, have some artificial or safety antioxidants directly from their thermal behavior, changing mainly as physical and essential characteristics for storage and the bedridden patient. Since the multiprofessional community and there are patients with hypomobility, there are mainly low-cost health problems that have the same characteristics sold at a cost. Thus, the results of exclusive and particular health characteristics can help the professional with the greatest benefit and those who have in their composition elements already prohibited in other countries.

**Keywords:** Differential Scanning Calorimetry. Thermo-oxidative properties. Oxidative Stability. Gas chromatography;



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1	A pele .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.2	Lesões na pele e sua cicatrização .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.3	Um breve histórico sobre os óleos .....	14
2.4	Óleos: Sua composição rica em ácidos graxos.....	15
2.5	Os ácidos graxos essências e sua utilização medicinal .....	16
2.6	Processos de oxidação dos óleos.....	20
2.7	Cromatografia .....	24
2.8	Determinação do período de indução .....	25
2.9	Análise térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calortimetria Exploratória Diferenciada (DSC).....	26
3	OBJETIVO GERAL.....	26
3.1	Objetivos específicos.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1	Obtenção das amostras .....	27
4.2	Método Cromatográfico .....	27
4.3	Determinação do período de indução.....	29
4.4	Espectroscopia na região do ultravioleta (UV-Vis) .....	29
4.5	Processo de análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC).....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1	Cromatografia Gasosa (CG).....	32
5.2	Determinação do período de indução.....	35
5.3	Espectroscopia de absorção na região do UV-VIS .....	41
5.4	Análise térmica: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória	

Diferenciada (DSC).....	<b>SUMÁRIO</b> .....	46
5.5	Análise térmica: Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC). ....	50
6.	CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS.....		57
ANEXOS .....		64

## 1 INTRODUÇÃO

Os lipídios podem ser definidos como um grupo de biomoléculas que envolvem diversos compostos insolúveis em substâncias polares (água, álcool etílico, entre outros.). Os óleos e as gorduras, fazem parte desse grupo, e são ésteres formados, majoritariamente, por diferentes estruturas de triacilgliceróis, que possuem sua origem a partir da reação de esterificação completa de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos (RAMALHO; SUAREZ, 2013; GOULART, 2015).

As propriedades físico-químicas desses lipídios são decorrentes dos ácidos graxos que os compõem, visto que, as suas características irão variar de acordo com o comprimento da cadeia carbônica ligada a ele, a quantidade de duplas ligações e a posição dessas insaturações. Com isso, uma substância gordurosa que se apresenta líquida, tem em sua composição um grande número de ácidos graxos insaturados, o que gera uma dificuldade no agrupamento de várias dessas moléculas (RAMALHO; SUAREZ, 2013; GOULART, 2015).

Os óleos utilizados em nosso cotidiano não restringem seu uso somente a alimentação, mas também são usados como matéria-prima de insumos químicos como os saneantes, tintas, solventes, e até mesmo em cosméticos e medicamentos. Além disso, também são usados para melhorias da estabilidade, e tempo de vida útil das composições. (ARAUJO, 2015; GARCIA, 2015).

O óleo vegetal (OV), é um tipo de lipídio extraído de plantas, composto por moléculas consideradas “pesadas” e longas que fazem com que estas fiquem aparentemente mais “unidas” e, desta maneira, tornam sua forma líquida com uma consistência mais viscosa. Este óleo tem em sua composição principalmente os glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais (PIGHINELLI A.L.M.T.et al., 2009). Os primeiros relatos de uso de óleo vegetal, mais especificamente o óleo de girassol, foi descrito na literatura em 1830 ao ser utilizada em alimentos, o que desencadeou seu uso mundialmente (ESPINASSE E DYBING, 1985).

Em estudos sobre os efeitos dos ácidos graxos essenciais (AGEs), foi possível observar o papel destes metabólitos sobre várias etapas do processo inflamatório, como no desencadeamento de uma reação inflamatória menor, aceleração da formação do tecido de granulação e efeito antimicrobianos. E, além disso, são importantes para a capacidade de transformação de substâncias biologicamente mais ativas, com funções especiais no

equilíbrio homeostático, e em componente estrutural das membranas celulares (HATANAKA e CURI, 2007; ARAUJO, 2015). Assim, seu uso avançou em termos de pesquisas e há evidências sólidas do uso desses óleos para o tratamento de feridas.

As loções oleosas são definidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária como a preparação líquida aquosa ou hidroalcoólica, com viscosidade variável, para aplicação na pele. Pode ser solução, emulsão ou suspensão contendo um ou mais princípios ativos ou adjuvantes (ANVISA,2012). Os ácidos graxos essenciais são componentes presentes em diversas apresentações comerciais de loções oleosas destinadas ao tratamento de feridas, como por exemplo:

Dersani® (Saniplan), Curatec® AGE (LM Farma), Dermaex® (Nutriex), Repitelin® (Biolab), Dermosan® (Sunny Day), AGECremer óleo® (Cremer), AGEDerm®(Helianto Farmacêutica Ltda), Lin'Óleo® (V Declair), Primoderm® (LC produtos Naturais com Calêndula), Supriderm® (LC produtos Naturais com Calêndula), Dauf Protect®, Moph Derme® (FranceFarma), Needs Care®, DermaStar® (Pharma Star), Dersol (Bellaphytus).

Embora seja possível encontrar diversos tipos produtos que contenham os AGEs em sua composição para o tratamento de feridas, ainda há uma escassez de conhecimento sobre sua composição química e estabilidade térmica-oxidativa. Ainda, as informações relacionadas com as suas propriedades também são relevantes e, dentre elas, temos as alterações e perdas das propriedades bioativas. Estas alterações podem ocorrer devido a fatores extrínsecos como o mau armazenamento, exposição a luz, variações de temperatura, e a adição com outros compostos. Devido a sua oxidação, os óleos perdem as suas propriedades e desta maneira podem provocar consequências prejudiciais para a saúde do usuário, por isto, há a necessidade de monitoramento destes produtos com o intuito de analisar a qualidade destes óleos (ARAÚJO, 2015).

Justifica-se esta pesquisa considerando a necessidade de estudos que avaliem a composição de ácidos graxos, estabilidade oxidativa e térmica presentes em produtos medicinais, em específico nesta pesquisa nos quais tratam feridas, para que assim, seja possível fornecer novas informações sobre a qualidade destes óleos quando a sua composição físico-química.

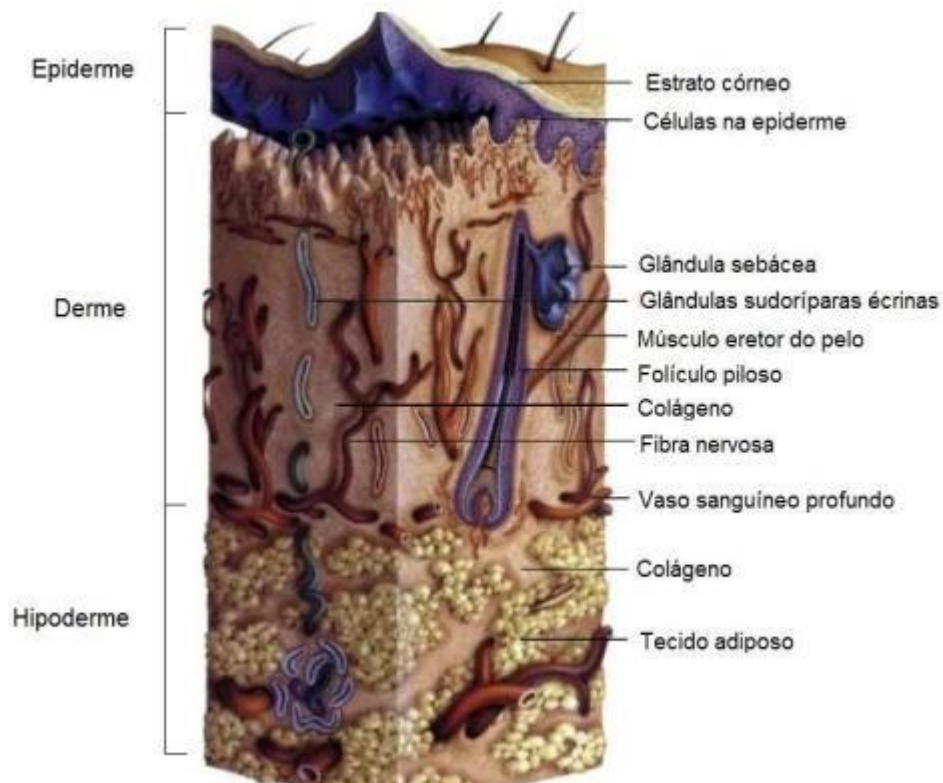
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Lesões na pele e seu processo de cicatrização

O sistema tegumentar é composto por estruturas que formam o revestimento externo dos seres vivos, sendo parte desta estrutura a pele e seus anexos, unhas, pelos, glândulas sudoríparas, sebáceas e mamárias. É importante citar que um dos componentes deste sistema, a pele, é o maior órgão do corpo humano e é ele quem envolve e limita o corpo com o meio externo, correspondendo a 16% do peso corporal (VAN DE GRAAF, 2003).

A pele é constituída de três camadas, a epiderme, a derme e a hipoderme e entre as diversas funções, é possível destacar o seu papel na regulação térmica, controle do fluxo sanguíneo, defesa orgânica, imunidade, formação de vitamina D3, função sensorial, dentre outras (BARONI E BUOMMINO, 2012).

**Figura 1.** Desenho esquemático demonstrando as camadas da pele e seus principais componentes.



Fonte: Adaptado de Bhushan et al, 2012.

A lesão na pele é a deterioração de integridade da pele pelo dano físico de qualquer agente (PINTO, 2012). Estas lesões podem ser definidas pela perda de áreas cutâneas ou perdas de tecidos subcutâneos, incluindo ossos e músculos. Sua localização, tamanho, profundidade e razões podem ser diversas e ter em comum a interrupção da integridade e função cutânea (MARQUEZ,2003;FERREIRA,2006).

Dentre os órgãos do Corpo Humano, a pele é a mais exposta a lesões. Assim, ao danificar a pele e suas estruturas conectivas, o corpo humano enfraquece a sua capacidade de proteção contra o meio externo. Quando isto ocorre, uma cascata de fases de interseção é iniciada com o intuito de reparar os danos através da substituição da estrutura perdida, iniciando assim o mecanismo de cicatrização (PIRIZ et al., 2014).

O mecanismo de cicatrização da pele, de forma didática, é dividido em fase inflamatória, de proliferação e de maturação (VAN KOPPEN, 2015; COELHO, JM et al., 2010; PIRIZ et al., 2014). Além deste mecanismo, outros fatores afetam este processo, como a condição geral deste indivíduo lesionado, complicações na cicatrização e componentes fisiopatológicos multifatoriais e altamente complexos (KAMIL, 2019).

## **2.2 Um breve histórico sobre os óleos**

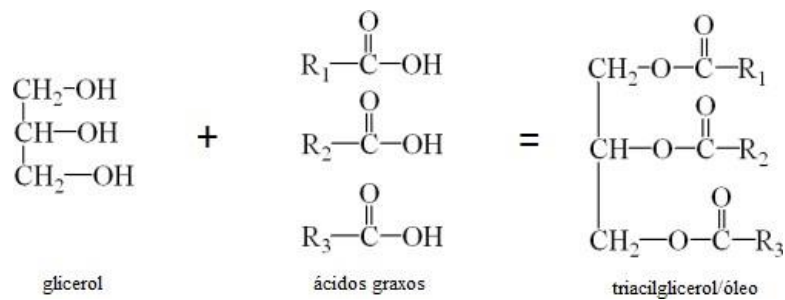
Historicamente, a utilização de óleos teve seu marco através dos óleos essenciais, nos quais eram utilizados em rituais ou medicina popular (KYNES,2013). Há relatos da utilização de óleo, como por exemplo o óleo de girassol, há mais de 4.600 anos, no México cultivado por índios. Além disso, há evidências históricas do uso pela civilização egípcia dos óleos para massagens, embalsamento de corpos e proteção da pele (BASER e - BUCHBAUER, 2016).

Segundo dados literários, o uso de óleo de girassol em alimentos teve início no ano de 1830, e por volta de 1970 houve o desencadeamento do seu uso mundialmente (ESPINASSE E DYBING, 1985). Entretanto, apenas em 1847 é que as pesquisas sobre os óleos essenciais foram iniciadas no Brasil, parte das pesquisas incluíram dados sobre composição e rendimento dos óleos essenciais(PINTO, 2002; FERNANDES, et al., 2013). Segundo Bizzo (2013), até 2013 o Brasil era considerado um dos grandes produtores de óleos essenciais. Atualmente, no Brasil, os óleos essenciais são importantes nas indústrias são utilizados em perfumarias, cosméticos, alimentos e medicamentos (FERREIRA et al.,2012).

### 2.3 Óleos: Sua composição rica em ácidos graxos

As obtenções dos óleos ocorrem a partir de produtos vegetais, são compostos por misturas de triacilgliceróis, também denominados como triglicerídeos. Como descrito na figura 1, os triacilgliceróis são substâncias nas quais os três grupos hidroxilo do glicerol são esterificados com ácidos graxos. Sua consistência líquida a temperatura ambiente se explica por apresentarem pontos de fusão considerados relativamente baixos, e, além disso, apresentam sítios reativos na sua molécula que permite com que sejam mais estáveis a ocorrência de reações durante o processo de seu armazenamento (BRUCE,2006; ARAUJO,2015).

**Figura 1** - Estrutura do glicerol, ácido graxo e triacilglicerol.



**Fonte:** BRUICE, 2006

Como componente importante dos óleos, os ácidos graxos são divididos, segundo Araújo (2015), em dois grupos: os saturados e os insaturados. Ao comparar os dois grupos é possível encontrar similaridades, como:

1. possuem um agrupamento carboxílico (hidrofílico) na extremidade polar
2. uma cadeia de hidrocarbonetos (hidrofóbica) na cauda apolar
3. podem sofrer ionização em condições adequadas
4. apresentando funções importantes e principais em componentes estruturais das membranas biológicas, atuando como precursores de mensageiros intracelulares que são oxidados, nesse caso, gerando adenosina trifosfato (ATP).

Outras características são expostas por DHIFI et.al., (2013), que, segundos os autores, aos ácidos graxo insaturados apresentam ligações duplas entre os átomos de carbono da cadeia, são divididos em monoinsaturados, poliinsaturados, ou até mesmo *cis*

ou *trans* e ainda podem ser divididos em conjugado (quando ocorre alternância de insaturação com uma ligação simples) ou não conjugado (quando a ligação dupla é separada por mais de um átomo de carbono contendo uma ligação simples). Já em relação aos saturados, os mesmos autores descrevem que possuem um número par de átomos de carbono, a cadeia de hidrocarbonetos não é ramificada, apresenta baixa reatividade, são subdivididos em cadeias curta, média, longa e muito longa e ainda, aumentam a sua solubilidade conforme ocorre uma diminuição no seu número de carbonos.

Assim, não é considerado correto definir os óleos puramente como saturados ou insaturados, uma vez que eles possuem uma mistura complexa de tipos de ácidos graxos, sendo essa nomenclatura específica para tais ácidos presentes na sua composição (ARAUJO, 2015).

Nesse sentido, são os ácidos graxos contidos na fórmula dos óleos que fazem com que estes produtos sejam utilizados no tratamento de feridas, sendo eles: os ácidos graxos oléico, linoléico e linolênico. Os três agem em um importante papel na função no transporte e metabolismo das gorduras, além de que são capazes de formar uma barreira de proteção para a pele (RAMALHO e JORGE, 2006; LEE et. al., 2016).

## **2.4 Os ácidos graxos essenciais e sua utilização medicinal**

Segundo o texto “Clássico de Medicina Interna do Imperador Amarelo Chinês”, desde 200 a.C os óleos das ervas eram essenciais para a medicina tradicional chinesa, uma vez que impactavam na beleza e na higiene (KYNES, 2013).

A eficácia dos AGE na cicatrização de feridas foi iniciada em 1929, a partir da análise e percepção de lesões na pele ocasionadas pela deficiência destes componentes. Isto ocorre devido a incapacidade do organismo de sintetizar estes componentes sendo necessário a obtenção pela alimentação. No Brasil, o uso desta substância se popularizou após Declair, em 1994, observar a efetividade nos AGE na prevenção de úlceras de decúbito (FERREIRA et al., 2011; MUNHEZI et al., 2008; MARQUES et. Al., 2014; DECLAIR, 1994). Em seus estudos, Declair et al. (1997) puderam relacionar o uso de AGE com uma maior hidratação e elasticidade da pele, impedindo a entrada de microrganismo e prevenindo a perda de água para o meio externo. Outra capacidade dos ácidos graxos essenciais, é a de atuar sobre a membrana celular, aumentando assim a sua permeabilidade e facilitando a entrada de fatores de crescimento, promovendo a mitose e



proliferação celular. Isto faz com que haja o estímulo a neangiogênese e a quimiotaxia para leucócitos, assim, podem ser usados em qualquer fase da cicatrização. Estudos realizados com o objetivo de verificar a efetividade disso dos AGE no desenvolvimento do tecido de granulação e cicatrização de feridas trouxe nos resultados que as lesões tratadas com estes produtos geram diferenças positivas e significativas no desenvolvimento do leito da lesão (DECLAIR et al., 2002; FERREIRA et al 2011). De fato, através de vários métodos de tratamentos e estudos científicos, os óleos têm tido a sua eficácia comprovada no tratamentos de pacientes acamados (NEGUT, GRUMEZESCU E GRUMEZESCO, 2018).

O girassol, planta pertencente à família *Compositae* e nativa da América do Norte, tem sido utilizada com frequência no mundo todo, com crescimento de sua produção nos últimos anos, e sendo o seu principal produto o óleo de suas sementes (CORREIA et al., 2014)

O óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.) tem sido usado para estimular a nutrição celular e o processo de regeneração do tecido injuriado (ROSA e tal., 2014). Isto ocorre devido a presença de Ácidos Graxos Essenciais (AGE) presentes em sua composição, tais como o ácido linoléico e o ácido linolêico, que apresentam, dentre seus efeitos, o estímulo a resposta imune e, ainda, seus metabólitos interferem no processo inflamatório. Em somatória a estas informações, o ácido linolêico apresenta um papel importante no sistema fibrinolítico devido à sua propriedade quimiotática que contribui na produção de metaloproteínas, e assim, acelera o processo de cicatrização e proporciona uma terapia promissora para o conforto e uma melhor qualidade de vida das pessoas com lesões de pele (FERREIRA et al., 2012; SATURNO et al., 2017).

Ainda, o óleo das sementes de girassol se destaca por sua composição físico-química possuindo alta relação de ácidos-graxos polinsaturados/saturados (65,3%/11,6%, em média), apresentando o teor de polinsaturados de caracter majoritário constituído pelo ácido linoleico (65% em média) De forma geral, os principais ácidos graxos que compõem o óleo são: ácido palmítico (4%), ácido esteárico (1,47%), ácido oleico (49,02%), ácido linoleico (45,35%) e outros (0,11%). Diante do exposto, este óleo é considerado um dos óleos de maior qualidade organoléptica do mundo, sendo parte de formulações medicamentosas de loções tópicas no tratamento de feridas cutâneas, em decorrência do elevado teor de ácidos graxos insaturados (SOUZA, 2018).

Em relação aos AGE's, Rosa et. al (2021) realizaram uma revisão de literatura sobre o uso dos ácidos graxos no tratamento de feridas crônicas. Para isso, os autores

utilizaram um método sistematizado que consistiu em seis etapas: estabelecimento da hipótese, seleção amostral, categorização, avaliação dos estudos, interpretação dos resultados e apresentação. Buscou-se, através destas publicações os aspectos clínicos, tratamentos estabelecidos e pesquisas já realizadas sobre a utilização de ácidos graxos essenciais no tratamento de feridas crônicas. Para o levantamento bibliográfico foram utilizados os descritores “Chronic ulcers and oil”, “Chronic ulcers and treatment”, “Ostrich oil” e “Woundhealing” and “oil treatment” e utilizado as bases de dados: US National Library of Medicine National Institutes of Health (PubMed), Scientific Eletronic Libray online (SciELO), Medical Literature Analysis and Retrieval System Online (MedLine). Foram incluídos trabalhos publicados a partir do ano de 2015, em português, inglês e espanhol; do tipo estudo experimental e observacional, com acesso livre. Com o intuito de melhor qualidade da pesquisa, foi adotado como critério de inclusão trabalhos com temática focada nos ácidos oléico e linoléico. Após todas as etapas e excluindo artigos duplicados, revisou-se 11 para gerar o estudo em questão. Nos artigos revisados, houve a utilização de ácidos graxos como: oléico, linoléico, palmítico, beênico, ácido docosahexaenoico, ácido eicosapentaenoico. Os mais empregados nas feridas crônicas têm sido o oléico e o linoléico (citados em 6 dos 11 textos revisados). Para os autores, com base na literatura revisada, com diferentes níveis de evidência científica, observou-se uma aplicabilidade promissora dos medicamentos tópicos a base de ácidos graxos no tratamento lesões de pele.

Bennet et. al (2015), realizou um estudo clínico com o objetivo de investigar os efeitos de óleos de ratitas (6 emus, 3 avestruzes, 1 ema) em queratinócitos humanos imortalizados de pele humana adulta (células HaCaT) in vitro, cultivando as células em meios com concentrações de óleo de 0%, 0,5% e 1,0%. Comparado a nenhum controle de óleo, durações de tempo de duplicação da população significativamente mais curtas foram observadas para células HaCaT cultivadas em óleo de emu ( $1,51 \times$  mais rápido), óleo de avestruz ( $1,46 \times$  mais rápido) e óleo de ema ( $1,64 \times$  mais rápido). Ainda, e seus resultados, foi possível perceber que este produto pode ser útil para o tratamento de feridas e condições inflamatórias da pele devido a aceleração da taxa de crescimento dos queratinócitos, além de conter propriedades anti-inflamatórias e cicatrizantes; os principais ácidos graxos que compõem os óleos de ratitas são os ácidos oléicos, linoléicos, linolênico e palmítico.

Em um ensaio clínico randomizado LI et. al (2016), utilizaram no decorrer de 28

dias o óleo de crocodilo (*Crocodylus siamensis*) em queimadura de roedores, uma vez que este óleo possui ácidos palmíticos, oléicos e linoléico. Como resultado foi constatado a redução da área de inflamação, regressão da ferida e ação antinociceptiva. Neste mesmo estudo foi realizado uma comparação do uso de sulfadiazina de prata com solução salina (grupo controle) e o óleo de crocodilo. Ao comparar os resultados, o que melhor apresentou desempenho no processo de cicatrização, segundo o ensaio, foi o óleo de crocodilo.

De fato, estudos com produtos à base de ácidos graxos essenciais (AGE) tem demonstrado a sua eficácia quando utilizados no tratamento de lesões de pele. Porém, além de conter AGE, estes produtos, porém ser acrescidos de outros componentes como vitamina A, E, lecitina de soja ou ainda formulações de triglicérides de cadeia média (TCM) (ARAUJO, 2015).

No Brasil, os óleos vegetais são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através da Resolução RDC n. 270, de 22/09/2005 (ANVISA, 2005). Esta resolução regulamente o uso dos óleos vegetais, as gorduras vegetais e cremes vegetais. Porém, sua referência é baseada nos parâmetros estabelecidos pelas normas do Codex Alimentarius, que quando verificado o item 5.3 da RDC n. 270, de 2005, é possível interpretar que ela se refere aos óleos usados em alimentos, e deve atender aos requisitos de composição estabelecidos pelas normas do Codex Alimentarius que considera os óleos comestíveis, e não aos óleos utilizados de forma medicinal.

Embora haja um regulamento técnico sobre aditivos aromatizantes, este regulamento está relacionado também apenas a óleos comestíveis, ou seja, não há valores estipulados para concentração de metais e outros aditivos em óleos essenciais utilizados no tratamento de feridas (ANVISA, 2007). Fato esse também observado na RDC para cosméticos e correlatos (ANVISA, 2015).

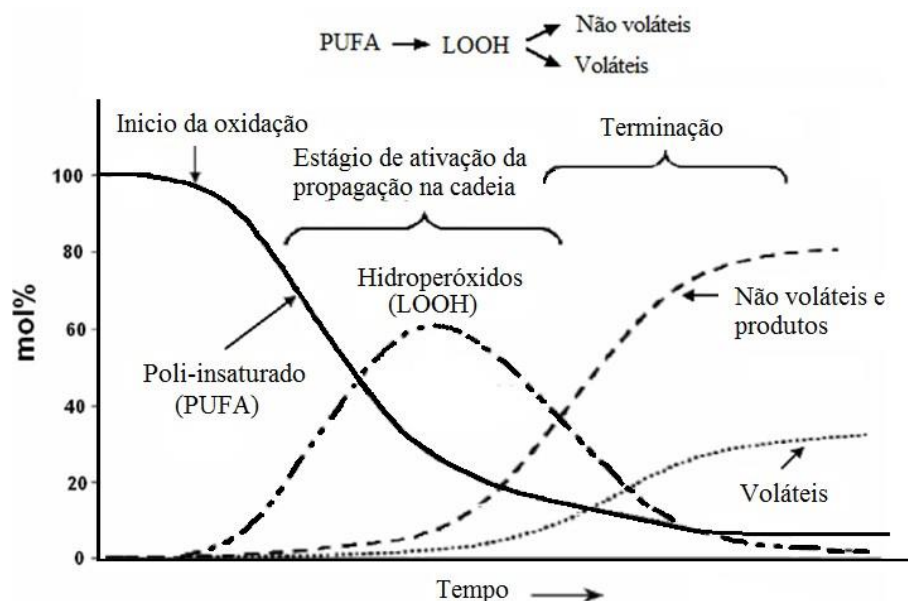
No Brasil e em países da América Latina, é possível encontrar variáveis marcas comerciais de óleos utilizados como agentes cicatrizantes de feridas e dermoprotetores (PIEPER e CALIRI, 2003). E para que haja a efetividades destes óleos é necessário que as suas propriedades sejam mantidas afim de executar suas funções. Neste sentido, vários fatores podem causar alteração nas suas propriedades como por exemplo: método de extração, as condições de temperatura, umidade, condições de colheita e até após todo o processo de fabricação, no que se refere a forma de armazenamento do produto final, podendo levar a degradação do mesmo ( ZEINNERA et. Al., 2005).

## 2.5 Processos de oxidação dos óleos

Para Mendes et al (2012), a oxidação é a principal forma de dano em óleos, pois afeta a qualidade destes produtos. Neste contexto, fatores como as condições de calor, umidade, presença de íons metálicos, radiação ionizante e exposição à luz (radiação UV), alteram as propriedades dos óleos, pois podem conter ésteres de ácidos graxos insaturados (linoleicos e linolênico, por exemplo) que são sensíveis à oxidação. Assim o seu processo de armazenamento é essencial para a manutenção da sua qualidade.

Gardner (1998) ilustrou o comportamento cinético de auto-oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados (polyunsaturated fatty acid – PUFA) e definiu os principais estágios da oxidação provocada em decorrer do tempo pelos radicais livres. Esta ilustração está descrita na figura 2, abaixo:

**Figura 2** – Ilustração da auto-oxidação de ácidos graxos poli-insaturados em função do tempo.



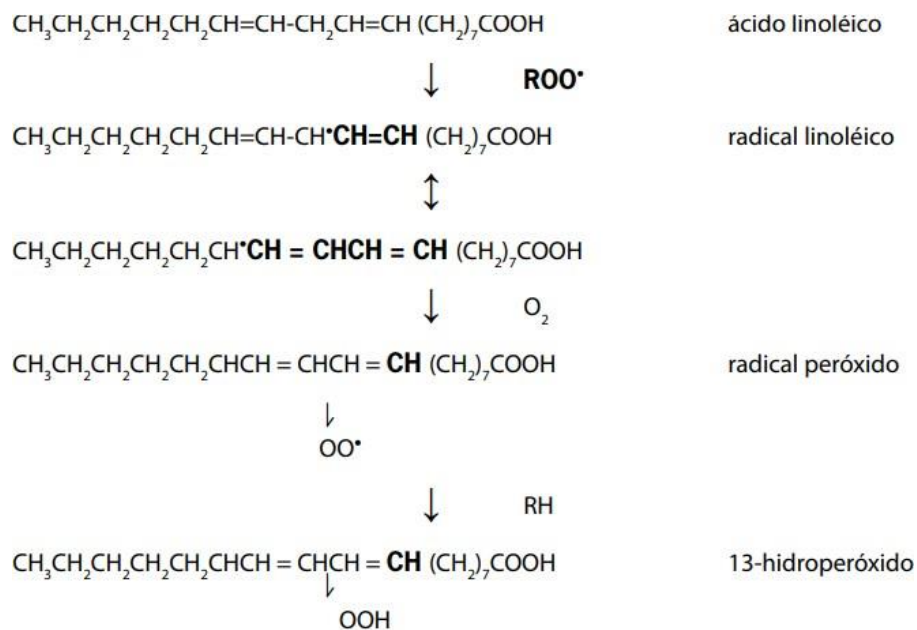
Fonte: GARDNER, 1987

Gardner (1987) desenvolveu um mecanismo, descrito na figura 2, referente a auto-oxidação para ácidos graxos polinsaturados, monoinsaturados e não conjugados. Este mecanismo foi conhecido como teoria do hidroperóxido. Baseado neste mecanismo, a

auto-oxidação de monoeno e ácidos graxos dienos não conjugados é uma reação decorrente de radicais livres, onde o grupo composto por hidroperóxido está ligado a um átomo de carbono alílico e pode gerar um deslocamento de uma dupla ligação. É importante salientar que é possível que antes e durante a extração do óleo há a possibilidade de existir por vezes traços de hidroperóxido, que podem ter sido formados pela ação de lipoxigenase no vegetal ( FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

Os radicais livres, responsáveis pela oxidação, são facilmente suscetíveis as alterações atmosféricas, sendo capaz de fazer com que um radical lipídico seja convertido em produtos primários da oxidação, e assim, formem peróxidos e hidróperóxidos, dienos conjugados, hidróxidos e cetonas ( BORGIO E ARAÚJO, 2005). Isto ocorre a partir de da eliminação de um átomo de hidrogênio ou adição de oxigênio para um radical alquila. Esta adição ocorre de forma rápida em pressão atmosférica normal de oxigênio. Isto leva a formação de 9- e 13-hidroperóxidos de ácido linoléico, descrita por Gardner (1987)descrita na figura 3, logo abaixo:

**Figura 3** – Mecanismo geral de auto-oxidação do derivado do ácido linoléico.



\*o 9-hidroperóxido é outro grande produto formado por processo similar.

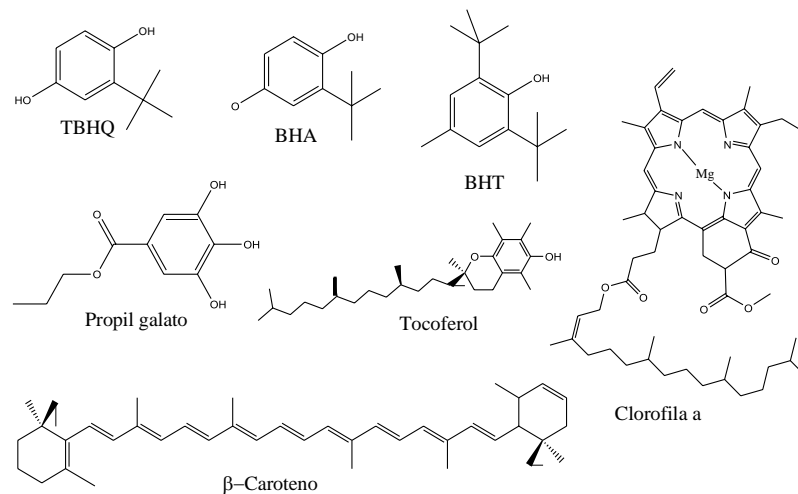
**Fonte:** GARDNER, 1987.

Nesta reação, os radicais peróxi estão presentes em concentrações consideradas elevadas quando comparadas aos de radicais alquila, onde, a partir dos átomos de carbono

ocorre a eliminação de hidrogênio. Em decorrência da proximidade da funcionalidade alqueno, a energia de dissociação da ligação C-H é reduzida, e a eliminação de hidrogênio ocorre de forma mais rápida no grupo metileno. Desta maneira, o radical formado de um PUFA é deslocado ao longo de cinco átomos de carbono da molécula 1,4-pentadienil, e a reação com o oxigênio ocorre, preferencialmente, através da adição em um dos carbonos finais dessa estrutura (Figura 3) (GARDNER, 1987).

Ainda que suscetível ao processo de oxidação, os óleos são compostos por antioxidantes naturais em sua composição, é possível citar: tocoferóis, tocotrienóis, carotenoides e clorofila. Além dos naturais, há a possibilidade de encontrar formas de antioxidantes sintéticos, como mostra a figura 4, de Bailey (1996).

**Figura 4** – Estruturas moleculares dos principais antioxidantes sintéticos e naturais presentes em óleos.



**Fonte:** BAILEY, 1996.

Como já citado anteriormente, o processo de oxidação envolve diversos mecanismos e, nesse sentido, o mercado de tratamentos que visem a inibição da oxidação torna-se promissor. Existem várias formas de retardar a degradação oxidativa, sendo uma das formas de controle o uso de intervenções tecnológicas adequadas (OETTERER et al., 2006). Para isso, há o uso de inibidores da oxidação o que, incluem a adição de agentes complexantes, os quais reduzem a concentração de metais livres. Com o intuito de facilitar o acondicionamento, manutenção e aplicação há os antioxidantes. Estes, são conhecidos por retardarem os efeitos de oxidação na viscosidade, acidez e índice de peróxido dos óleos

vegetais, como exemplo: BHA (butil-hidroxianisol), BHT (butil-hidroxitolueno), TBHQ (*tert*-butil-hidroquinona), ascorbil palmitato, tocoferóis e propilgalato (PG) (BORGIO E ARAUJO, 2005; BAILEY, 1996). A adição de antioxidantes permite com que haja o retardo da rancidez oxidativa protegendo pigmentos, carotenoides, vitaminas e outros compostos insaturados (DAMODARAN et al., 2008).

Mendes et al (2012), consideram o óleo de girassol um dos óleos vegetais mais suscetíveis á oxidação devido ao seu teor de ácidos graxos. Em adição, Masuchi et al (2008) consideram que a presença de antioxidantes seja um fator determinante que garante a estabilidade oxidativa.

A estabilidade oxidativa é considerada um parâmetro global que tem como objetivo avaliar a qualidade de óleos e gorduras. Para isso, se analisa não só a composição química, mas também a qualidade da matéria-prima, as condições de armazenamento e as condições de seu processamento (ROSALES, 1989; GARCIA MESA et al., 1993; HILL, 1994).

Segundo ANTONIASSI (1998), o surgimento dos métodos de estabilidade oxidativa ou a suscetibilidade à oxidação ocorreu numa tentativa de prever a vida de prateleira dos óleos e gorduras.

Os óleos são submetidos a testes de oxidação acelerada, por meio de condições padronizadas e um ponto final previamente escolhido, ao qual é possível observar da deterioração oxidativa. Com base nos resultados é possível obter os parâmetros do período de indução, que tem como definição o tempo para se atingir a rancidez detectável ou mudança na taxa de oxidação (DROZDOWSKI & SZUKALSKA, 1987; FRANKEL, 1993; GARCIA MESA et al., 1993; HILL, 1994; GUTIÉRREZ ROSALES, 1989; LAUBLI & BRUTTEL, 1986).

Pesquisas desenvolvidos com o objetivo de avaliar a degradação de óleos têm demonstrado que a quantidade de tetraenos conjugados acabam por sofrerem importantes alterações decorrentes da degradação térmica, além disso, há alterações das propriedades ópticas de absorção e fluorescência. Foi constatado que terpenos oxidados em óleo de alfazema expostos ao ar nas mesmas taxas que compostos puros sofreram degradação oxidativa e com isso, houve incidência de alergia pelos materiais oxidados em contato com a pele (HAGVALL et. al., 2008).

Ainda, neste mesmo estudo, Hagvall et al (2008) relatam que a presença de metais também é um fator casuístico da oxidação em óleos. Há fatores atuais que causam um interesse na determinação de oligoelementos nestes óleos devido a um importante papel

metabólico de metais e possíveis adulterações, detecções e caracterização de óleos.

Diante do que foi descrito, o estudo dos óleos utilizados em lesões de pele torna-se justificável, com o objetivo de analisar a sua estabilidade termo-oxidativas. Para isso, faz-se necessário o uso de técnicas robustas que consigam apresentar resultados fidedignos a cerca deste processo.

Diante deste cenário, o estudo da estabilidade termo-oxidativa dos óleos utilizados em tratamento de feridas faz-se necessário, utilizando técnicas robustas e que possam apresentar resultados confiáveis sobre processos de oxidação lipídica, bem como a geração de subprodutos das degradações.

Assim, observar a qualidade dos óleos através de técnicas de fluorescência, espectroscopia UV-Visível, e determinar o período de indução através do método de *Rancimat*<sup>®</sup>, são de fundamental importância para compreendermos o movimento envolvido na degradação desses óleos, a fim de fornecer informações sobre o comportamento dos fluoróforos e dos antioxidantes presentes na matriz. Uma outra maneira de analisar as propriedades físicas e químicas dos óleos é através de técnicas termogravimétricas. Os parágrafos abaixo relatam a importância e utilidade de algumas técnicas experimentais utilizadas para estudar óleos comestíveis, medicinais e também combustíveis.

## 2.6 Cromatografia

A cromatografia é, antes de tudo, um método físico-químico de análise que é amplamente utilizado na separação de compostos químicos sendo possível obter a identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) das espécies moleculares presentes em amostras (TSWETT, 1906). Como princípio básico está na partição dos compostos da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Assim, partindo de variadas combinações entre as fases é que podemos classificá-la como Cromatografia Gasosa (CG), Cromatografia Líquida (CL) e a Cromatografia com Fluido Supercrítico (CFS), cada uma com sua especificidade (HUBSCHMANN, 2015).

A cromatografia pode ser utilizada para diversos fins, dentre elas é possível separar gases e substâncias volatilizáveis utilizando a técnica de cromatografia gasosa. Maia e Rodriguez-Amaya (1993), referem-se que a determinação da composição de ácidos graxos por este método é a análise mais utilizada.



Sobre o Cromatógrafo Gasoso, é necessário descrever sobre seus componentes e funcionalidade. Este equipamento pode ser dividido em três componentes: um sistema de injeção, uma coluna e seu controlador de temperatura (forno) e um detector. A Amostra é introduzida por meio de um sistema de injeção em uma coluna que contém a fase estacionária. O uso de variadas temperaturas neste sistema é que possibilita que ocorra a vaporização das substâncias que são retiradas por tempos determinados e chegam ao final da coluna em tempos diferentes. Ao final, é o detector adequado no final deste processo que torna possível a detecção e quantificação das substâncias. É importante salientar que com pequenas quantidades de amostra é possível analisar dezenas de substâncias (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; HUBSCHMANN, 2015).

Diversos autores propuseram a utilização deste método afim de discriminar o grau de saturação e alternativa para verificar adulterantes em óleos. (FAUHL, RENIERO E GUILLOU, 2000). Em adição, segundo Eliassom, Rannar e Trigg, (2011) esta metodologia corrobora para que ocorra a interpretação de múltiplas variáveis ou compostos químicos de forma simultânea, permitindo com que haja a diminuição do risco de falsos positivos.

## **2.7 Determinação do período de indução**

Amostras de óleos por serem líquidas à temperatura ambiente podem ser analisadas medidas diretamente utilizando o *Rancimat*<sup>®</sup>. O método *Rancimat*<sup>®</sup> determina o tempo transcorrido para alteração da taxa máxima de oxidação da amostra por meios do aumento da condutividade da água ultrapura contida em um recipiente adjacente. Ao receber o oxigênio (proveniente do ar insuflado na amostra), amostra presente no tubo de reação inicia o processo de oxidação, formando assim ácidos orgânicos de baixo peso molecular; estes ácidos acabam por deixar a amostra e são enviados para a célula de medição, permitindo assim a avaliação de alterações na condutividade da água. O período de indução é determinado pelo ponto de inflexão da curva de condutividade da água em função do tempo (MARKUS, LIUBLI e BRUTTEL, 1986).

Existe uma facilidade para executar o *Rancimat*<sup>®</sup>, uma vez que o procedimento é simples, e com uma operação e análise facilitada. Contudo, ao ter uma contaminação do equipamento ou da amostra analisada por outros componentes, as curvas obtidas no equipamento podem se distanciar de valores de determinação do ponto de inflexão. Assim, nota-se que utilizando o *Rancimat*<sup>®</sup> é possível monitorar a qualidade de vários tipos de óleos.

## **2.8 Análise térmicas: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC)**

A análise térmica tem como objetivo estudar a decomposição, variação de energia da propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação através de técnicas específicas. O TGA é uma técnica no qual a massa de uma amostra é monitorada sob uma atmosfera específica, e é submetida a uma programação controlada (PETER, 2002).

Por outro lado, o DSC foi utilizado com o intuito de medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função da temperatura ou tempo programável durante um aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Desta maneira, utiliza-se o DSC para determinar a temperatura de transição vítrea, ou temperatura de fusão, cristalização e também entalpias. Este procedimento tem a capacidade de realizar análises em amostras sólidas e líquidas (BROWN, 2001).

Para Carvalho (2019), a estabilidade térmica dos óleos vegetais é uma das propriedades importantes para a utilização de óleos na indústria alimentícia, cosmética e, em especial para a aplicação de temperaturas altas. Para o autor, a análise térmica é útil em análises quantitativas e qualitativas uma vez que, as amostras de óleos podem ser identificadas, e as perdas de massas quantificadas e caracterizadas durante a análise.

Embora existam estudos que comprovam a efetividade dos AGEs e seu uso tópico, há uma escassez pesquisas que relacionem estes óleos medicamentosos e a sua estabilidade termo-oxidativa, que levem em consideração fatores extrínsecos e intrínsecos que podem afetar diretamente a eficácia desses produtos. Fica claro a necessidade da utilização de técnicas robustas capazes de apresentar resultados confiáveis sobre este processo de oxidação lipídica, bem como a geração de subprodutos das degradações.

Assim, justifica-se dessa forma a necessidade de estudos que avaliem a composição de ácidos graxos presentes em produtos destinados ao tratamento de feridas, para assim propor metodologias alternativas para o monitoramento da degradação termo-oxidativa sofrida por esses óleos

## **3 OBJETIVO GERAL**

Determinar a composição dos ácidos graxos e termo-oxidativas dos óleos de girassol utilizados como cicatrizantes através do método *Rancimat*<sup>®</sup>, Cromatografia gasosa, Espectroscopia absorção UV/VIS, Termogravimetria (TGA), Calorimetria exploratória diferenciada (DSC).

### **3.1 Objetivos específicos**

Avaliar a composição de ácidos graxos através da Cromatografia Gasosa nos óleos de girassol;

Investigar a oxidação dos óleos de girassol comercializados utilizando técnicas espectroscópicas de absorção UV-Vis;

Avaliar a termodegradação dos óleos de girassol através da Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC);

Relacionar os achados nas propriedades espectroscópicas à estabilidade termo-oxidativos dos óleos de girassol utilizando métodos padrão como a Determinação do período de indução (*Rancimat*<sup>®</sup>);

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Obtenção das amostras**

As amostras de óleos foram adquiridas em farmácias na cidade de Campo Grande/MS, Brasil. As seguintes amostras de óleos foram selecionadas e denominadas aleatoriamente como amostra A,B,C,D e E. Todas estas são utilizadas como agentes cicatrizantes. Foram compradas duas amostras de cada óleo comercializado.

### **4.2 Método Cromatográfico**

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) foram analisados por cromatografia gasosa (GC 2010, Shimadzu) para obter seus picos individuais. O equipamento utilizou um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar (BPX-70, 0,25mm de diâmetro interno, 30m de comprimento e 0,25mm de espessura). A temperatura do injetor e do

detector foi de 250 °C. A inicial da coluna foi mantida em 80 °C por 3 min e depois aumentada a 10 °Cmin<sup>-1</sup> até atingir 140 °C, seguida de um aumento para 240 °C a 5 °C min<sup>-1</sup> por 5 min. Os picos individuais de FAME foram identificados comparando seu tempo de retenção relativo com o padrão de 37 temperatura FAMES (Supelco C22, 99% puro). Em relação as temperaturas utilizadas, segue tabela (1) abaixo:

**Tabela 1** - Temperaturas utilizadas no cromatógrafo

TEMPERATURA DO INJETOR	TEMPERATURA DA COLUNA E TEMPO	TAXA DE RAMPA/MIN	TEMPERATURA DO DETECTOR
250° C	80 °C por 3 min seguida de um aumento para 240 °C a 5 °C min <sup>-1</sup> por 5 min	10 °Cmin <sup>-1</sup> até atingir 140 °C	250°C

**Fonte:** Autora, 2022

O gás hidrogênio foi usado como fase móvel com uma taxa de 1,0 mL/min. O fluxo de gás "compensação de nitrogênio" a um fluxo de 20 mL/min sendo usado para minimizar o alargamento da banda e o volume de injeção de 1 µL. Com o intuito de identificar os ácidos graxos, os tempos de retenção foram comparados com os dos padrões de éster metílico (Sigma-Aldrich), enquanto a quantificação foi realizada por normalização de área.

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) foram preparados de acordo com o método de Maya e Rodriguez-Amaya (1993) com uma solução de reprivatização de cloretode amônio, metanol e ácido sulfúrico. O procedimento de preparações da amostra foi feito como segue abaixo:

1. uma quantidade de 0,16 g de óleo de cada amostra foi pesada separadamente, e para o processo de esterificação foram adicionados 4 ml de KOH (5%) em MeOH a cada amostra;
2. as amostras foram colocadas em banho térmico com água fervente por 5 minutos;
3. após resfriamento, 5 mL de NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MeOH (0,5:10:89,5 w:v:v) foi adicionado em cada amostra de óleo, que foi homogeneizada em um misturador de vórtice (Labnet International S0200 VX-200 Vortex Mixer with Combi head) por 30 segundos e colocado em água fervente por 5 minutos;

4. após o resfriamento, cada amostra foi homogeneizada individualmente após a adição de 4 ml de solução saturada de NaCl;
5. posteriormente, 5 ml de hexano foram adicionados às amostras de óleo e, em seguida, homogeneizados novamente usando um misturador de vórtice;
6. uma quantidade de 1  $\mu$ L de cada amostra foi utilizada pelo equipamento de cromatografia.

### 4.3 Determinação do período de indução

O método Rancimat foi utilizado para avaliar a estabilidade oxidativa dos óleos. Para isso, a estabilidade foi expressa como um período de indução oxidativa (IP,h) em um Rancimat 893 (Metrohm, co, Basel), com um fluxo de ar de 10L/h. Feitas em triplicata, após serem pesadas  $3,0 \pm 0,1$ g de cada amostra (no recipiente de reação), as mesmas foram colocadas num bloco de aquecimento à temperatura de 110°C, que foi vedado por um adaptador que possui um tubo acoplado ao equipamento e ligado ao fluxo de ar com vazão de 10L/h, onde são mantidas nessas condições até que a condutividade da água do sistema de medição seja atingida, e os tempos de indução sejam então determinados automaticamente pelo software *Rancimat*.

**Figura 7** - Equipamento 873 Biodiesel *Rancimat*<sup>®</sup> – Metrohm/Swissmade.



**Fonte:** Autora, 2022

### 4.4 Espectroscopia na região do ultravioleta (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta (UV) compreende o comprimento de

onda do espectro na faixa de 200 a 400 nm. Por outro lado, na região visível (VIS) o comprimento de onda varia de 400 até 700 nm. A diferença marcante entre a região UV e VIS é que a banda do ultravioleta é mais energética, o que causa danos às moléculas devido a sua profundidade de penetração. Desta forma, os ácidos graxos (ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ) ligado a uma longa cadeia alquílica, saturada ou insaturada) ao absorverem energia em certos comprimentos de ondas sofrem transições eletrônicas que podem alterar a sua estrutura molecular, causando assim a oxidação (LIU et. al., 2002).

Um dos fatores importantíssimos na espectroscopia de ultravioleta é o solvente utilizado, ou seja, o solvente não deve interferir no processo de absorção da radiação ultravioleta da mesma região que a substância molecular que pretendemos estudar. Os dois solventes mais utilizados na espectroscopia UV e que são transparentes durante as análises é o etanol a 95% e o hexano, segundo Atkins e De Paula (2008).

Neste experimento, as medidas de absorção UV-VIS foram realizadas utilizando um espectrômetro Multiskan (Thermo Scientific, figura 8), com aquisição de espectro nos comprimentos de onda de 200 nm a 600 nm e resolução ótica de 5 nm. As amostras foram diluídas em hexano 65% grau HPLC, a uma concentração final de 0,25% e dispostas em placa de 96 poços de fundo chato. O branco da amostra foi analisado com base na medida da absorbância de hexano 65%.

**Figura 8** - Espectrofluorímetro Multiskan (Thermo Scientific, figura 8).



**Fonte:** Autora, 2022

#### **4.5 Processo de análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC)**

Para as análises termogravimétricas (TGA) foi utilizado o equipamento TGA - Q 50 - TA Instruments. Uma quantidade de  $8.1 \pm 0.1$  mg das amostras foram submetidas à atmosfera de nitrogênio, e através da metodologia de rampa, na faixa de aquecimento de  $30^\circ$  à  $700^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

As análises de DSC foram realizadas por meio do equipamento DSC -Q 20 – TA INSTRUMENTS. Para isto, sob uma atmosfera de fluxo de nitrogênio a  $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  uma quantidade de amostra de  $8.1 \pm 0.1$  de cada amostra foi colocada na balança para estudo, com uma prévia programação de controle com taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sendo o intervalo de temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a  $-80^\circ\text{C}$ .

**Figura 9** – Equipamento TGA - Q 50 - TA Instruments



**Fonte:** Autora, 2022

**Figura 10** – Equipamento DSC - Q 20 - TA Instruments.



**Fonte:** Autora, 2022

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos durante esta pesquisa foram organizados seguindo a ordem

sequencial descrita na metodologia e suas subseções. Durante o decorrer das discussões, a partir da aplicação da metodologia e dos resultados obtidos, é possível verificar a composição de ácidos graxos de cada amostra de óleo, assim como a sua estabilidade oxidativa. Para isso, foram utilizadas técnicas experimentais com métodos rápidos, precisos e robustos.

## 5.1 Cromatografia Gasosa (CG)

A Tabela 2, abaixo mostra o perfil da composição de ácidos graxos obtidos a partir dos óleos estudados, destacando os valores obtidos pela técnica de Cromatografia Gasosa.

**Tabela 2** - Composição de ácidos graxos dos óleos estudados.

Composição em % dos ácidos graxos dos óleos estudados					
Ácidos graxos	ÓLEO A*	ÓLEO B*	ÓLEO C*	ÓLEO D*	ÓLEO E*
<b>C8:0 caprílico</b>	4,15	1,99	19,62	1,18	nd
<b>C10:0 cáprico</b>	2,40	1,11	9,82	0,63	nd
<b>C12:0 láurico</b>	0,63	0,08	0,11	nd	nd
<b>C14:0 místico</b>	0,07	0,07	0,06	0,08	nd
<b>C16:0 palmítico</b>	7,96	8,63	nd	nd	12,27
<b>C16:1 palmitol</b>	0,07	0,07	nd	0,08	nd
<b>C17:0 margárico</b>	0,6	0,07	nd	0,07	nd
<b>C18:0 esteárico</b>	3,22	3,81	nd	nd	nd
<b>C18:1n9t oléico</b>	25,11	20,96	19,71	nd	44,01
<b>C18:2n6c linoléico</b>	48,04	54,87	39,64	50,79	28,01
<b>C18:3n6 linoléico gama</b>	0,16	0,30	nd	0,36	nd
<b>C18:3n3 linoléico alfa</b>	3,55	3,43	0,27	4,60	nd
<b>C20:1 gondóico</b>	0,18	0,19	0,11	0,23	nd
<b>C20:3n3 Acido di-homo-y-linolênico</b>	0,51	0,49	0,47	0,46	2,66
<b>Saturados</b>	<b>19,66</b>	<b>15,76</b>	<b>29,61</b>	<b>1,96</b>	<b>12,27</b>
<b>Monoinsaturados</b>	<b>25,36</b>	<b>21,03</b>	<b>19,71</b>	<b>0,08</b>	<b>44,01</b>
<b>Polinsaturados</b>	<b>52,26</b>	<b>59,09</b>	<b>40,38</b>	<b>56,21</b>	<b>30,67</b>

Legenda:

\*: % em peso, do total de ácidos graxos.

nd: não detectável

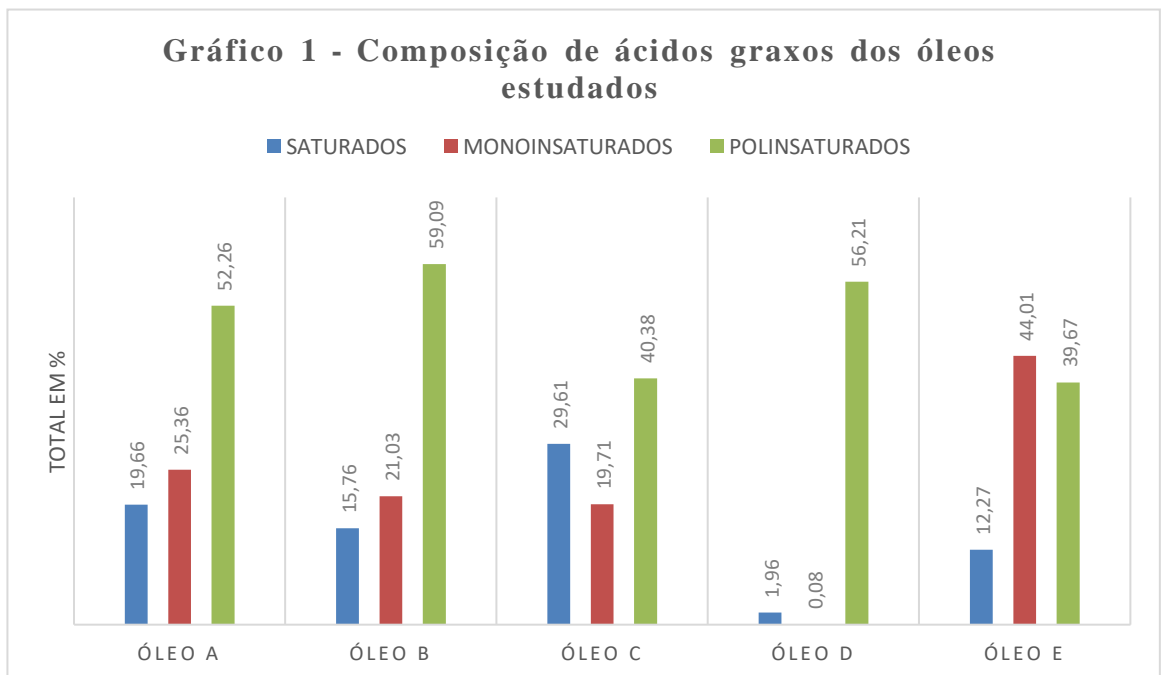
Fonte: Autora, 2022

Em nosso estudo, foram identificados 14 Ácidos graxos, porém, nem todos estão



presentes em todos os óleos. Em ordem decrescente, o óleo proveniente da amostra A e B apresentaram igualmente 14 ácidos graxos, enquanto, o óleo da amostra D possui 10 tipos de ácidos graxos, o óleo da amostra C contém 9 tipos de ácidos, e o óleo da amostra E apenas contém 4 tipos de ácidos graxos. Destes, divididos entre saturados, monoinsaturados e polinsaturados (os dois últimos insaturados). Os resultados apresentados na tabela 2 corroboram com aqueles resultados obtidos em um estudo considerando o óleo de girassol e loção oleosa de girassol, o qual através da cromatografia gasosa obteve a mesma quantidade de ácidos graxos nas duas amostras, totalizando também 14 ácidos graxos (DE OLIVEIRA, et.al., 2019). Por outro lado, SILVA (2018), realizou com o objetivo de analisar as propriedades físico-químicas e o perfil dos ácidos graxos do óleo de andiroba. Este, que segundo o autor apresenta propriedades fitoterápicas e medicinais, apresentou em seus resultados um total de 6 ácidos graxos.

**Gráfico 1 – Composição de ácidos graxos dos óleos estudados**



Fonte: Autora (2022)

Quanto a composição total de ácidos saturados, podemos organizá-los na seguinte ordem decrescente de porcentagem, amostra B (15,76%) > amostra E (12,27%) > amostra D (1,96%). Em relação a composição total de ácidos monoinsaturados, em ordem

decrecente, temos a que: amostra E (30,67%) > amostra A (25,36%) > amostra B (21,03%) > amostra C (19,71%) > D (0,08%)

Para os polinsaturados a composição total, em ordem decrescente, encontra-se a amostra B (59,09%) > amostra D (56,21%) > amostra A (52,26%) > amostra C (40,38%) > amostra E (30,67%).

Ao analisarmos os resultados de cada uma das amostras de óleos estudados é possível observar a diferença da concentração de ácidos insaturados entre cada um deles. Em relação a composição total de ácidos insaturados, em ordem decrescente, encontra-se a amostra B (80,12%) > amostra A (77,62%) > amostra E (74,68%) > amostra C (60%) > amostra D (56,21%). Comparando os dados encontrados neste estudo (Tabela 2) com os resultados obtidos no estudo de De Oliveira et al., (2019) constata-se que existe diferenças em relação a composição total de ácidos insaturados, além disso, o autor obteve o percentual de 88,37% para o óleo de Girassol e para o Dersani 88,21%. Em nosso estudo, apenas o óleo B possui mais de 80% de ácidos insaturados em sua composição total. Os resultados são demonstrados no gráfico 1. Comparando com os resultados do óleo de Andiroba do estudo de Silva (2018), em seus resultados foi possível observar um total de ácidos graxos insaturados de 55,64% e de saturados de 44,26%.

Esses dados são relevantes pois a presença de insaturados nos ácidos graxos interfere diretamente na estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, minerais e até nos óleos de biodiesel, uma vez que, os óleos com maior concentração de insaturados são oxidados mais rapidamente do que os saturados (Parker et al ,2003; YUN e SURH, 2019).

A técnica de cromatografia gasosa permitiu observar que apenas um AGE está presente em todos os óleos (Tabela 2), o ácido linoleico na cadeia de C18:2n6c e C20:3n3 linoleico gama, ambos polinsaturados, e ainda, ácido di-homo- $\gamma$ -linoleico C18:2n6c corresponde a maior percentagem em peso total de ácido graxos em todos os óleos. Em contrapartida, Em seus resultados, Silva (2018) descreve no perfil dos ácidos graxos a presença predominante do ácido oleico (C18:1), correspondendo a 42,71%, seguido do ácido palmítico (C16:0) com 31,02%. No estudo de Melo et al (2019), o ácido láurico (C12:0) foi o ácido graxo predominante e correspondeu a 47,40% da composição total de ácidos graxos. Neste sentido, Serra et al (2019) relatam que os óleos láuricos e seus derivados apresentam uma grande aplicabilidade nas indústrias alimentícia e química. Um outro dado interessante descrito no estudo de Melo et al (2019) é sobre o conteúdo observado de ácido místico, palmítico e capríco obtidos a partir do óleo de babaçu

prensado a frio utilizando uma máquina de extração doméstica apresentar maiores valores do que os obtidos utilizando o método de prensagem a frio artesanal utilizando prensas hidráulicas. Assim, além da composição de ácidos graxos, as diferenças encontradas entre os óleos podem ter como causa os processos de fabricação e ainda, à presença de metais ou antioxidantes nas amostras, porém, em quantidades diferentes em cada uma, como já citado anteriormente.

## 5.2 Determinação do período de indução

Os dados obtidos através do método *Rancimat*<sup>®</sup>, referente ao índice de estabilidade oxidativa dos óleos (tempo do período de indução). As análises foram realizadas seguindo a metodologia apresentada na subseção anterior. Além disso, foram feitas análises individuais de cada amostra sendo demonstrados nos Gráficos 1,2,3,4 e 5 contidos no anexo 1, referentes aos óleos A,B,C,D e E respectivamente. A tabela (3) a seguir, contém o resultado do tempo de indução de cada uma das duas amostras dos óleos, o cálculo de médio e desvio padrão:

**Tabela 3** - Rancimat a 110° das amostras dos óleos A,B,C,D e E contendo o tempo de indução e os cálculos estatísticos de média e desvio padrão.

	ÓLEO A	ÓLEO B	ÓLEO C	ÓLEO D	ÓLEO E
<b>AMOSTRA 1-</b>	13.85h	6.97 h	4.25 h	6.0h	4.02h
<b>Tempo de Indução</b>					
<b>(h)</b>					
<b>AMOSTRA 2-</b>	18.92h	6.75 h	3.61 h	6.82h	3.83h
<b>Tempo de</b>					
<b>Indução(h)</b>					
<b>MEDIA±DESVISO</b>	16.38±3.5	6.86±0.15	3.97±0.3	6.41±0.57	3,92±0.13
<b>PADRÃO (h)</b>					

Fonte: Autora, 2022

De fato diversas pesquisas científicas têm demonstrado em seus resultados que os ácidos graxos presentes no óleo vegetais afetam de forma direta a estabilidade oxidativa. Neste contexto, para Liu et al., (2002) e Araujo (2015) os óleos com maior grau de insaturação são os mais suscetíveis às reações oxidativas.

Quando ao presente estudo, ao interpretar a análise, fica claro que, em ordem crescente, o óleo da amostra E apresenta período de indução ( $3.92 \pm 0,13$  h) menor quando comparado com os demais óleos seguido do óleo da amostra C ( $3.97 \pm 0,3$  h), sendo então as que apresentam a menor estabilidade ao calor.

Em contrapartida, o óleo da amostra A foi o mais estável ( $16,38 \pm 3,5$  h) seguido pelo óleo da amostra B ( $6,68 \pm 0,15$  h) e do óleo da amostra D ( $6,41 \pm 0,57$  h),

Relacionando os resultados do tempo de indução com os resultados da cromatografia gasosa, os dados obtidos vão ao contrário do que descreve a literatura, uma vez que a amostra E a amostra C, com os menores tempos de indução, não são os óleos que contêm o maior percentual de ácidos graxos insaturados.

Enquanto os óleos com maiores tempos de indução, sendo eles os óleos A e óleos B, são os que possuem a maior concentração de ácidos graxos polinsaturados, sendo mais de 70% da composição total. Ressaltamos ainda que estes mesmos óleos possuem descrito em suas bulas o uso do antioxidante BHT o que possivelmente justificaria a estabilidade nestes casos.

Contradizendo o nosso resultado, Corsini e Jorge (2003) também afirmam que a estabilidade oxidativa está intimamente relacionada com tipo de ácido graxo. Isto porque, em seus resultados foi observado que o óleo de girassol apresentou maior valor para ácidos graxos polinsaturados, sendo os valores respectivos de 52,80 % e 60,67%. Por outro lado, no mesmo estudo, o óleo de palma apresentou um valor maior para ácidos graxos saturados (48,21%). Ao comparar os valores de ácidos graxos totais e o tempo de indução, o óleo de palma apresentou um período de indução de 141,34 h enquanto o óleo de girassol apresentou 10,43h. Para os autores, estes dados estão correlacionados com a composição de ácidos graxos, uma vez que o processo de oxidação ocorre entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados, sendo assim, já era presumido que o período de indução do óleo de palma fosse superior ao do óleo de girassol.

Os resultados, em princípio podem ser utilizados como meios comparativos entre as amostras, mas, nos dias atuais, existem estudos que correlacionam os achados com o tempo de vida útil, ou seja, tempo necessário para que ocorra a oxidação em temperatura ambiente (SOARES,2016; FARHOOSH,2007). É importante ressaltar que há ainda outros critérios que devem ser considerados para determinar a vida de prateleira de um produto, como por exemplo: condições de transporte e o tipo de material e embalagem. Além disso, a forma como ocorre a extração dos lipídeos podem influenciar nas características

químicas e físicas dos óleos (MEDJAKOVIC et al., 2016)

Em um estudo realizado em 2019, também com óleos de girassol para uso medicinal, os autores descrevem em seus resultados um tempo de indução que variou de  $1,56 \pm 0,02$ h para óleo Dersani® e de  $6,21 \pm 0,17$  h para óleo Girassol® (DE OLIVEIRA, et.al., 2019). No mesmo ano, na publicação realizada por Melo et al., (2019) trouxe como resultados dos seus estudos com óleo de Babaçu um período de indução de oxidação de 33,69hs. Importante ressaltar que ambos os estudos citados acima também foram realizados utilizando também o método Rancimat a 110°.

Ao comparar os dados obtidos nesta pesquisa com os estudos já publicados em revistas científicas, fica nítido a grande diferença de tempo de indução a oxidação entre os óleos, não obtendo nenhum com igual tempo de indução.

Damodaran et al., (2008) considera efetivo o controle da oxidação quando são empregues técnicas de processamento adequadas ao produto, controle de oxigênio, embalagens adequadas ou a adição de componentes que evitem a oxidação, para isto, são usados antioxidantes. Este, segundo o mesmo autor, tem a capacidade de retardas a rancidez oxidativa dos compostos insaturados.

Em relação a composição de cada amostra, a Tabela 4 expõe as informações apresentadas de acordo com a bula dos produtos analisados neste estudo. Estas informações são importantes no que se refere a estabilidade oxidativa quando observamos que existe diferenças do tempo de indução das amostras estudadas.

**Tabela 4** - Informações da composição dos óleos de acordo com os fabricantes disponibilizadas por cada amostra.

Amostras	Óleo da amostra A	Óleo Óleo da amostra B	Óleo Óleo da amostra C	Óleo Óleo da amostra D**	Óleo Óleo da amostra E
Triglicéridos des Cáprico Caprílico	S	S	S	S	NE
Ácido Láurico	S	S	NE	S	NE

Ácido linolêico	Óleo de Calêndula	Óleo de girassol	Antioxidante Natural	Antioxidante Sintético	Vaselinas	Acetato de tocoferol (Vitamina E)	Palmitato e Retinila (Vitamina A)
NE	NE	S	S - Lecitinas	S - BHT S - a.tocoferol	NE	S	S
S	NE	S	S - Lecitinas	S - BHT S - a.tocoferol	NE	S	S
NE	S	S	S - Lecitinas	NE S - a.tocoferol	NE	S	S
S	NE	S	S - Lecitinas	NE S - a.tocoferol	NE	S	S
NE	NE	S	NE	S - Triclosan S - a.tocoferol	S	S	S

Legenda: S = SIM; NE = NÃO ESPECIFICADO (não contem na bula); \*\* = Refere na bula a palavra “conservantes”

**Fonte:** Autora, 2022

Ao analisar os dados da bula fica evidenciado que todos os óleos possuem alguma forma de antioxidante ou conservantes. Neste caso, óleo da amostra A e B possuem em sua composição o BHT e ainda, comparando com os dados da tabela 3, são respectivamente os com o maior tempo de indução. O óleo da amostra D é o terceiro com maior tempo de indução, e descreve em sua bula, além das Lecitinas (conservante natural), a palavra “conservantes” sem especificar qual o nome do produto. O óleo da amostra C é o quarto

óleo no ranking deste estudo em relação ao tempo de indução, em sua bula constam acetato de tocoferol, leticinas e óleo de calêndula. O óleo da amostra E é o que possui a menor quantidade de informações no rótulo e ainda o que apresenta o menor tempo de indução. Difere dos outros óleos, o óleo da amostra E descreve em sua bula a presença de vaselina líquida e a de Triclosan.

As diferenças encontradas também podem estar relacionadas com a quantidade concentrada de cada antioxidante, uma prova disto são os óleos de amostras A e B que apresentam os mesmos antioxidantes, porém com tempo de indução bem diferentes.

Os antioxidantes permitidos pela legislação brasileira estão na tabela abaixo:

**Tabela 5 - Antioxidantes permitidos pela legislação brasileira**

CÓDIGO INS	ANTIOXIDANTES	IDA*
300	Ácido ascórbico	Não especificada
330	Ácido cítrico	Não limitada
338	Ácido fosfórico	70 (como P)
315	Ácido eritórbico	Não especificada
320	Butil-hidroxianisol (BHA)	0-0,5 (1988)
321	Bulti-hidroxitolueno (BHT)	0,03 (1995)
-	Citrato de monoglicerídeos	-
384	Citrato de monoisopropila	0-14 (1973)
512	Cloreto de estanoso	14 (2000)
386	EDTA ácido dissódico	0-2,5 (1973)
385	EDTA cálcico dissódico	0-2,5 (1973)
310	Galato de propila ou	0-1,4 (1996)
312	De dodecila ou	Não especificada
311	De octila	Não especificada
322	Lecitinas	Não limitada
304	Palmitato de ascorbila	0-1,25 (1973)
305	Estearato de ascorbila	0-1,25 (1973)
319	Terc-bultihidroquinona (TBHAQ)	0-0,7 (1997)
307	Tecoferóis	0,15-2 (1986)

\*IDA: Ingestão Diária Aceitável. Fonte: BRASIL; ANVISA.

Segundo Fernandes (2020), o código INS (*international Numbering Sytem*) é a aplicação do Sistema Internacional de numeração de aditivos alimentares e foi elaborado

pelo comitê do Codex sobre Aditivos Alimentares e Contaminantes de Alimentos com o intuito de estabelecer um sistema numérico internacional de identificação de aditivos alimentares nas listas de ingredientes. Desta maneira, os aditivos possuem um mesmo número para facilitar a identificação em qualquer lugar do mundo. O IDA (miligrama de antioxidante por kg de peso corpóreo da pessoa que o ingere (mg/kg)) é considerado uma ingesta segura de consumo médio diário, servindo de base para a ANVISA recomendar a quantidade de consumo de cada um dos antioxidantes citados. Um detalhe importante de frisar novamente é a inexistência de um sistema de internação numérica de aditivos conservantes para óleo de uso medicinais, uma vez que a RDC nº 279, de 22/09/2005 (Anvisa 2007), que regulamenta o uso de óleos vegetais, gorduras e cremes vegetais é baseada pelas normas do Codex Alimentarius, citados acima.

Sobre os conservantes, as lecitinas têm sido muito usadas para a função de antioxidantes, tendo sua origem natural e bom custo-benefício. Outro antioxidante natural permitido pela ANVISA é o tocoferól, que por sua vez é encontrado no reino vegetal, da parte da família da Vitamina E. (GAVA, et al., 2019).

Para Fernandes (2020), os antioxidante sintéticos são mais utilizados pela industria e, dentre os mais utilizados estão o BHA (butilhidroxianisol), o BHT (butilhidroxitolueno), e o TBHQ (terc-butilhidroquinona). Por possuírem normativas específicas de uso por cada país, os antioxidantes sintéticos apresentam uso restrito em muitos países. Isto ocorre, em detrimento de possíveis efeitos deletérios em enzimas de vários órgãos humanos e serem assim, prejudiciais à saúde (TIVERON,2010).

O Triclosan (TCS) é uma bifenila policlorada (compostos aromáticos clorados artificialmente) utilizados como antimicrobianos em produtos de higiene pessoal e ainda, tendo seu uso principal como conservante (USEPA, 2002; VINGSKES; SPANN, 2018). Em 2016, seu uso foi proibido em alguns países por não apresentarem grande eficácia com relação aos sabonetes comuns e ainda o risco do aumento de mutações que podem tornar essas bactérias resistentes a antibióticos (RANGEL, 2017)). Porém, no Brasil, há a liberação do seu uso em produtos de higiene pessoal sem que exceda a concentração de 0,30% (Resolução 79/2000) (BRASIL, 2000). Estudos relatam que, além da sua toxicidade ligada a biomarcadores de diversos organismos aquáticos (gerando ecotoxicidade), o TCS possui produtos como dioxinas e 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina, que são reconhecidos como carcinogénicos ( LIANG et al., 2013; PUSCEDDU, 2016).

Assim, os achados referentes aos períodos de indução podem estar ligados aos



diferentes tipos de conservantes que constam em cada amostra. Ainda, ao observar as bulas disponibilizadas pelos fabricantes, não é possível saber a quantidade contida em cada óleo ou até mesmo qual o nome do aditivo, como por exemplo na amostra onde consta a palavra “conservantes”.

Fica claro a eficácia dos produtos quando ao aumento do tempo de indução de oxidação, o que é positivo ao pensar no tempo de uso prolongado no meio hospitalar ou domiciliar para o tratamento de leões de pele e ainda o tempo em vida útil. Por outro lado, há a possibilidade de possíveis efeitos deletérios em detrimento do uso desses produtos com base nos seus componentes como os possivelmente componentes carcinogênicos, como o caso do TCS.

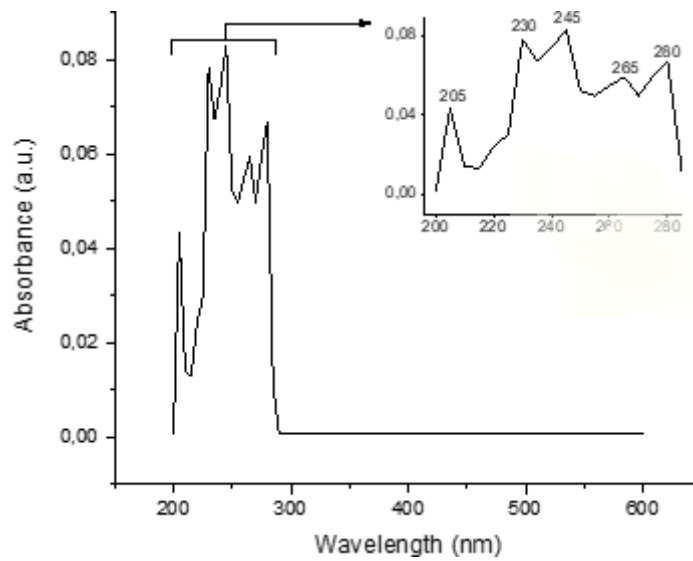
### **5.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-VIS**

Os gráficos a seguir (gráfico 2 à 6) apresenta o espectro de absorção UV-VIS dos cinco óleos. Ao analisarmos os dados dos gráficos, é possível observar que a absorção ocorre principalmente na faixa UV. É possível observar que todas as amostras de óleos possuem tem sua absorção a partir de 205 nm (óleos A,C,D,E) e 210 nm (óleo B) e final a 260 nm ou 325 nm, sendo apenas o óleo C com faixa de percepção final acima de 300. Estes dados sugerem a presença de tocoferóis, que se apresentam entre bandas de 200 a 325 nm (SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF EDIBLE VEGETABLE OILS, 2005). Comparando esta última citação com os dados da bula, é possível dizer que isso é verdadeiro. Uma vez que, todos as bulas descrevem a presença de tocoferol.

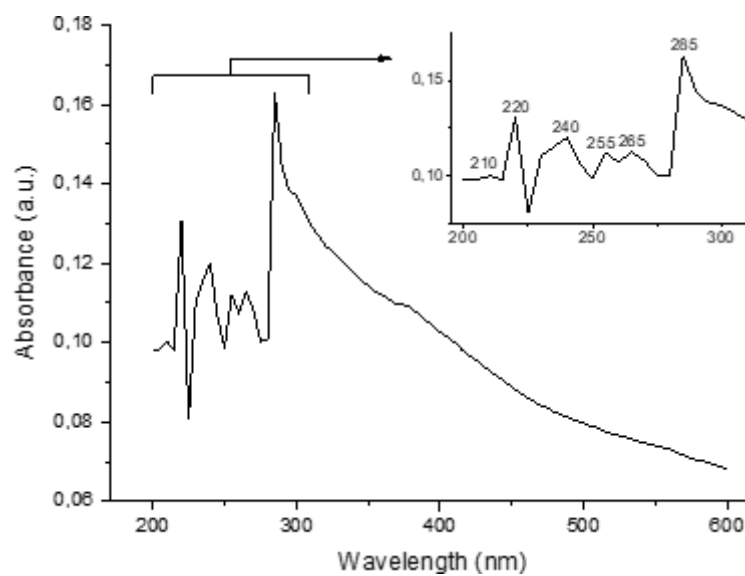
Em relação a estas faixas, Ferrari e Souza (2009) referem-se que entre as faixas de 270 e 330 nm há a absorção de componentes fenólicos e tocoferóis (325nm), assim, estas faixas são utilizadas como base para que ocorra o monitoramento dos produtos de degradação em óleos de vegetais. Em adição, a vitamina E (tocoferol), também presente no óleo de girassol, é um antioxidante lipídico, que segundo o estudo Pessoa (2014), tem a função primária de prevenir o início da peroxidação lipídica, evitando danos aoredor do tecido ao capturar o oxigênio e outros radicais livres capazes de alterar a estruturada membrana. Além disso, por ser um agente antioxidante solúvel em gordura, pode proteger os ácidos graxos poliinsaturados na membrana da oxidação (LEE & HAN, 2018). Nesse contexto, essa vitamina possui a capaz de preservar os ácidos graxos, além de

minimizar as lesões de reperfusão (SATURNO et al., 2017; LEE & HAN, 2018).

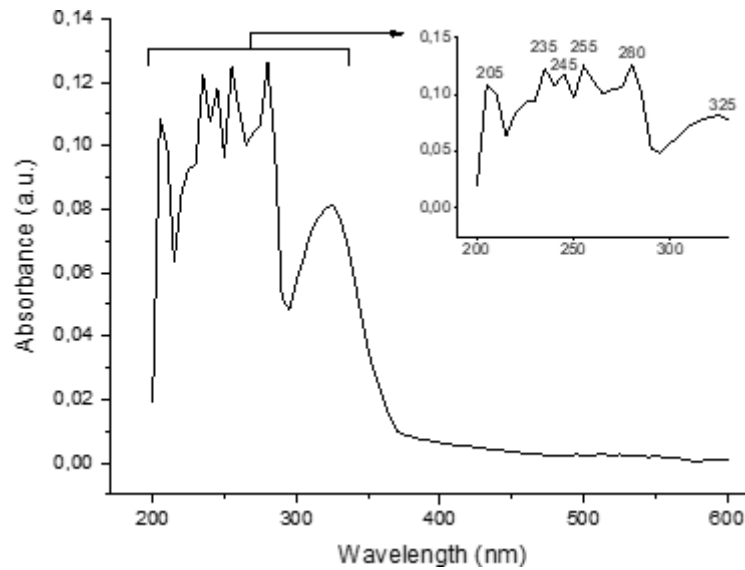
**Gráfico 2** - Espectro de absorção uv-vis (comprimento de onda de 200 nm a 500 nm) - Amostra A ( Inset: Zoom do espectro UV-Vis nas faixas predominantes)



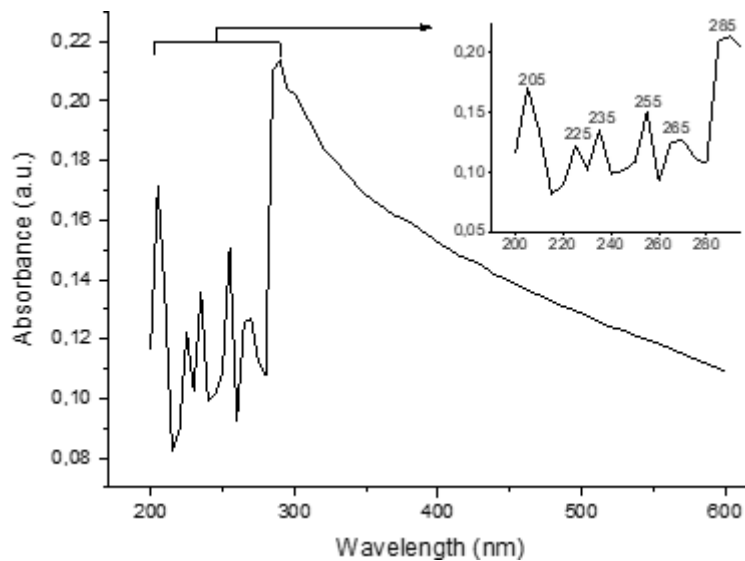
**Gráfico 3** - Espectro de absorção uv-vis (comprimento de onda de 200 nm a 500 nm) (Inset: Zoom do espectro UV-Vis nas faixas predominante)



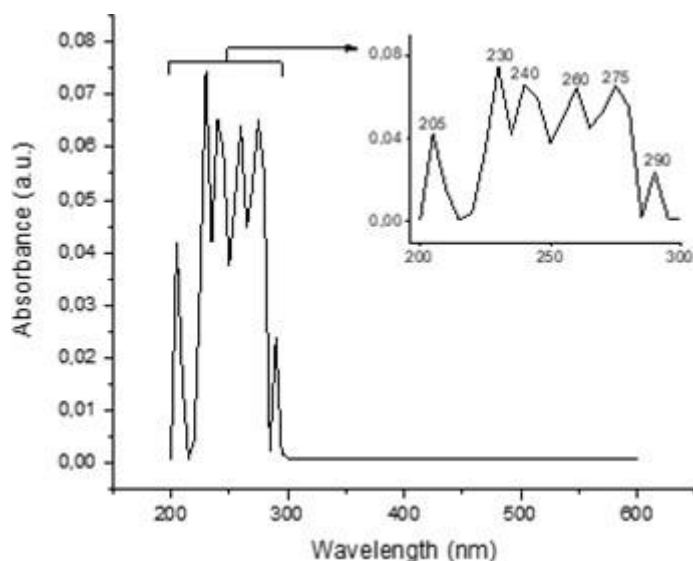
**Gráfico 4** - Espectro de absorção uv-vis (comprimento de onda de 200 nm a 500 nm) (Inset: Zoom do espectro UV-Vis nas faixas predominante)



**Gráfico 5** - Espectro de absorção uv-vis (comprimento de onda de 200 nm a 500 nm) (Inset: Zoom do espectro UV-Vis nas faixas predominante)



**Gráfico 6** - Espectro de absorção uv-vis (comprimento de onda de 200 nm a 500 nm) (Inset: Zoom do espectro UV-Vis nas faixas predominante)



Os achados de presente podem ser comparados com o estudo De Oliveira (2019) onde ao analisar os resultados de espectros de absorção de UV-Vis de dois óleos obteve em ambas as amostras dois picos de absorção de 250 a 350nm. Um deles, o Dersani, mostrou uma banda centrada próximo a 330 nm e bandas de baixa intensidade de 260 a 300 nm. Por outro lado, o segundo óleo, o Girassol mostrou faixas de aproximadamente 232 nm e 270 nm. Ainda, Albuquerque et al., (2005) realizou um estudo de caracterização do óleo de Burito (*Mauritia flexuosa L.*) por absorção e espectroscopias de emissões, a fim de investigar suas propriedades físico-químicas. Assim, em seus resultados, diversas bandas de absorção foram observadas entre a faixa de 300nm e 2000nm. As absorções abaixo de 375nm podem estar associadas a acetato de tocoferol e ainda a alguns ácidos graxos, como o ácido oleico. Outro dado descrito pelos autores é referente as faixas de ondas abaixo de 500nm, das quais tornaram possível a identificação de alguns componentes como ácido oleico, ácido palmítico, acetato de tocoferol e betacarotenos. E ainda, para comprimento de ondas mais longas que 1000 nm, segundo os autores, parece que o principal contribuinte é o ácido oleico.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o método espectrofotométrico é capaz de quantificar os produtos que fazem parte do processo de oxidação (dienos e trienos). Assim, ao determinar a absorbância dos óleos em determinados comprimentos de ondas do espectro UV, fornece evidências de seu grau de oxidação. Estas evidências são expostas em formas de produtos da oxidação e seus

respectivos comprimentos de ondas, sendo eles: Dienos (Conjugados em 232 nm) e Trienos (conjugados a 269-270nm). Há ainda, os denominados produtos secundários da oxidação, os trienos conjugados (TC), que apresentam absorvidade máxima entre 265- 270 nm (PONTES et al., 2005; FERRARI E SOUZA, 2009).

Estudos demonstraram que as faixas de absorção molecular de óleos vegetais, na faixa UV-Vis, podem servir como base qualidade e parâmetros para monitorar a oxidação do óleo (DE OLIVEIRA, et al, 2017).

É possível observar no Gráfico 3 (óleo C) uma absorção por banda com um máximo de 325 nm, sendo a única amostra com percepção final acima de 300 nm. Em relação ainda ao óleo C, presente no Gráfico 3, ao relacionar com os achados na bula (Tabela 4), este óleo é o único que contém óleo de calêndula em sua composição. Em um estudo de Pratibha et al. (2012) traz que o extrato de calêndula tem demonstrado um elevado poder de antioxidante.

Conforme resultados, todos os óleos apresentam absorção na região UV com bandas entre 220 nm e 330 nm, o que também sugere a presença de ácidos graxos insaturados (dado este confirmado também pela cromatografia gasosa) que são os principais responsáveis pela ampla absorção por banda com um máximo em torno de 280 nm (SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF EDIBLE VEGETABLE OILS, 2005). Além disso, ao confrontar estas informações com os dados fornecidos pelos fabricantes, é possível supor que todos os óleos possuem ácidos graxos insaturados, tendo em vista a composição base de óleo de girassol em todas as amostras e que segundo Corsini e Jorge (2003) o óleo de girassol apresenta em sua composição ácidos graxos polinsaturados.

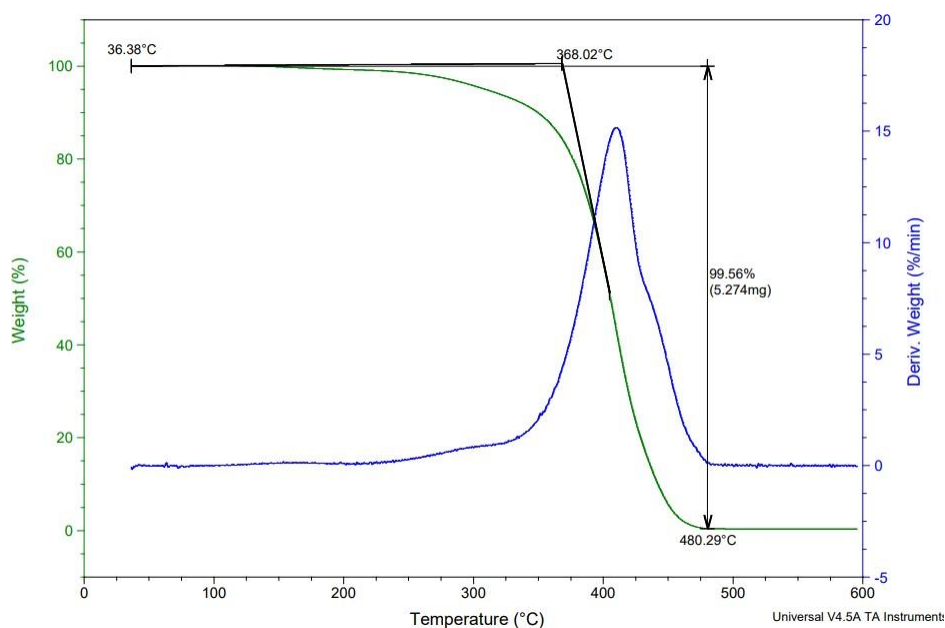
Comparando os achados dos resultados com os encontrados na literatura, os óleos de Amendoim e Milho apresentam um pico máximo de absorção em 329 e 339 nm, respectivamente, sendo assim, as bandas de absorção são mais amplas e isto é justificado devido a grupos de absorção na cadeia de ácidos carboxílicos insaturados (DARDALAT et. al., 2008). Em estudos realizados com óleo de Canola, Oliva e Soja YAÑEZ-LIMÓN et. al., 2005), foi possível observar que os óleos com maiores concentrações de ácido insaturado têm uma faixa de absorção deslocada para maiores energias (Canola, Oliva e Soja), e óleos com maiores concentrações de ácido saturado têm bandas de absorção em energias mais baixas (Milho, Amendoim e Girassol) (DARDALAT et. al., 2008; DARDALAT et. al., 1995; MORRISON e BOYD, 1990).

Sendo assim, a partir dos espectros UV / VIS realizado neste estudo foi possível constatar que os respectivos óleos estudados possuem em sua composição ácidos saturados e insaturados e antioxidantes naturais que influenciam no processo de oxidação. Devemos deixar claro que tais informações espectroscópicas são relevantes não somente para sabermos o tempo de vida útil, mas também nos atermos aos cuidados dos locais de armazenamento do produto.

#### 5.4 Análise térmica: Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC).

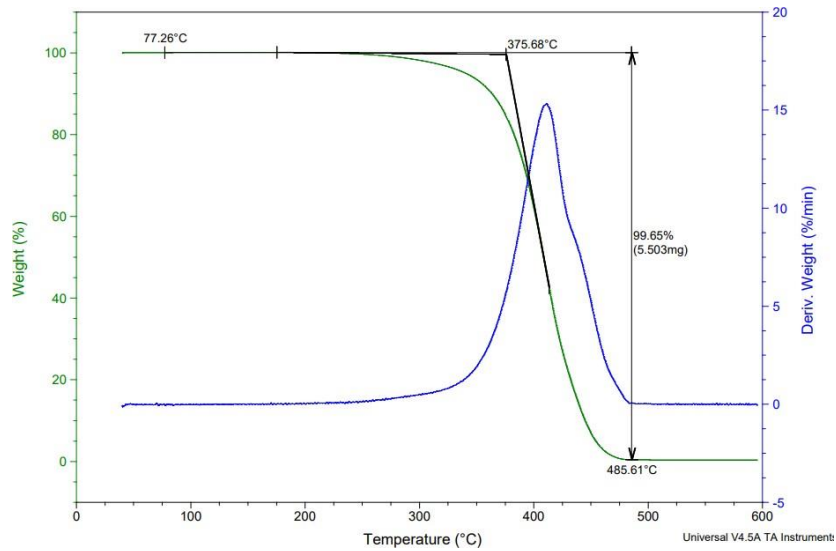
A temperatura inicial de perda de massa dos respectivos óleos decrescem como segue: Óleo D (251.49 °C) > Óleo A (230.32 °C) > Óleo B (215.18 °C) > Óleo C (204.18 °C) > Óleo E (128.69 °C). Neste caso, os óleos D, A e B possuem a maior estabilidade quando comparada com o óleo da amostra C e E. É possível relacionar estes achados com os resultados que se referem ao tempo de indução, uma vez que, os óleos A, B e D também apresentaram maior estabilidade oxidativa pois são os com maior tempo de indução, sendo eles 16.38h, 6.68h e 6.41h respectivamente. Enquanto isso, os óleos E e C apresentam os menores tempos de indução, sendo eles respectivamente: 3.92h, 3.97h. Abaixo, os gráficos referentes aos resultados do TGA.

Gráfico 7 – Curva TGA óleo A



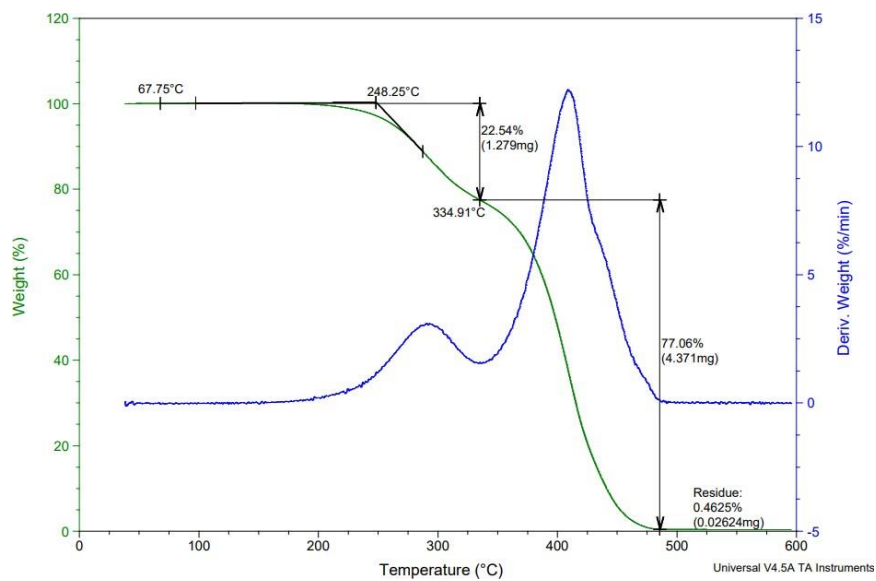
Fonte: Autora (2022)

Gráfico 8- Curva de TGA óleo B



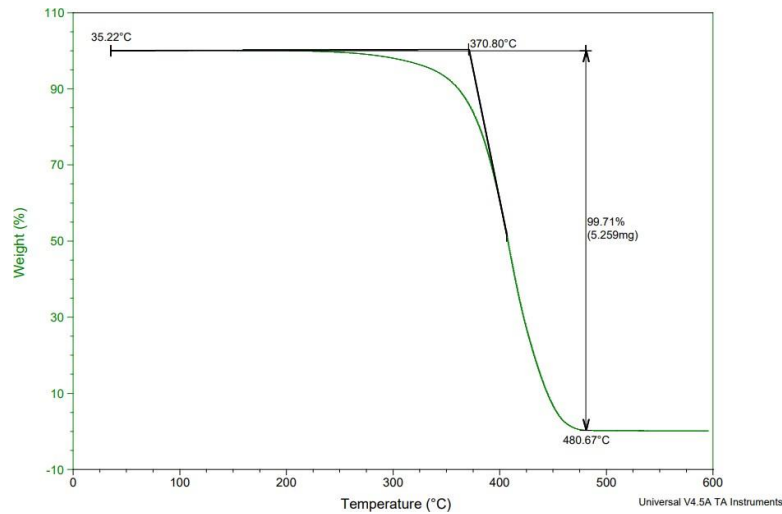
Fonte: Autora (2022)

Gráfico 9 – Curva de TGA óleo C



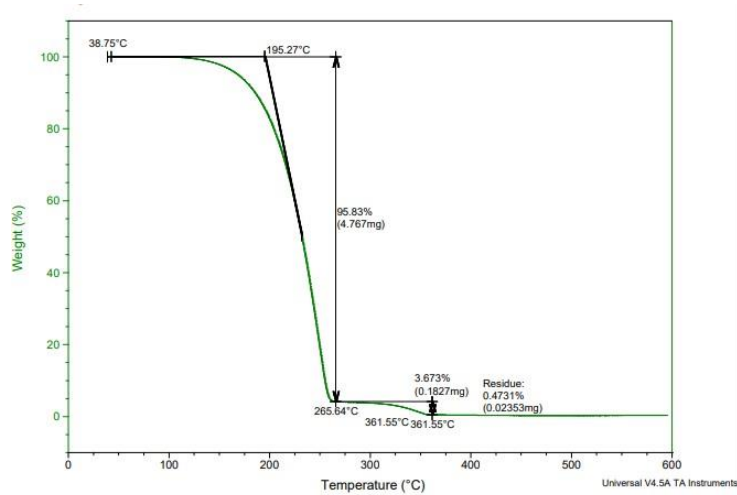
Fonte: Autora (2022)

Gráfico 10 – Curva de TGA óleo D



Fonte: Autora (2022)

Gráfico 11 – Curva de TGA óleo E



Fonte: Autora (2022)

Os autores Buzás, Kurucz e Hollo (1988), afirmam que a perda de massa está relacionada à composição de ácidos graxos e com maior susceptibilidade para ácidos



graxos polinsaturados. Porém, em nosso estudo os resultados foram contrários a esta afirmação uma vez que os óleos com maior quantidade de polinsaturados foram os com maior estabilidade térmica.

Contudo, outro dado importante a ser citado e que pode ser um fator que influencie nesses resultados é o uso de antioxidante. Neste contexto, vários autores concordam que além da composição de ácidos graxos em óleos vegetais, a presença de antioxidantes influencia no aumento da resistência a degradação, independente do seu caráter natural como os tocoferóis ou ainda os sintéticos como o BHT (SANTOS et al., 2002; MASUCHI et al., 2008). Em nosso estudo, ao fazer a leitura das bulas ficou evidenciado que todos os óleos apresentam algum tipo de antioxidante, o que é esperado como já citado anteriormente sobre o uso para maior tempo de conservação. Nike t al. (2005) realizou um estudo e em seus resultados constata que a presença de antioxidantes retarda o início do processo de degradação térmica e ainda, que o tipo e quantidade de concentração também acarreta alterações nos resultados.

**Tabela 6** - Dados termogravimétricos do óleo A, óleo B, óleo C, óleo D e óleo E: Pico 2.

amostra	Pico 2					
	Quant Amostra (mg)	Massa total (mg)%	Massa residual (mg)%	Temp Inicial (°C)	Temp final (°C)	Pico de temp (°C)
Óleo A	-	-	-	-	-	-
Óleo B	-	-	-	-	-	-
Óleo C	4,3544	4,3544	0,0178	337.99	501.84	409.78
Óleo D	-	-	-	-	-	-
Óleo E	0,1969	0,007	0,00003	279.33	369.87	349.64

**Fonte:** Autora, 2022

Observando ainda os resultados, em ordem crescente, no primeiro pico 1 (intervalo de temperatura 128.69-279.06 °C), o óleo E perdeu aproximadamente 96.015% de sua massa, restando, portanto, apenas 0,1969 mg. Por outro lado, no pico 2 (310,97-370.50 °C), este óleo teve uma perda de 3,98%. Em relação ao óleo C, no primeiro pico ele perdeu 22.61% de massa (202.81-335.81 °C), e no segundo pico aproximadamente 76.974% de sua massa. Por outro lado, o óleo B decompõe-se no primeiro pico totalmente (intervalo de

temperatura de 215.18 °C a 505.88 °C) ocorrendo uma perda de massa de aproximadamente de 99.63%. Em relação ao óleo A, a sua decomposição também ocorre em um primeiro estágio perda de massa de aproximadamente de 99.6401%, ocorrendo dentro do intervalo de temperatura de (239.32°C a 500.69 °C). Já o óleo D, apresenta decomposição também em um primeiro estágio e ocorre num intervalo de 251,48°C a 504,48 °C.

Santos et al. (2011), analisaram o comportamento térmico de óleos de soja, milho, canola e girassol, e observaram a ocorrência de três eventos térmicos, que, segundo os autores, correspondem as perdas de massa de ácidos graxos polinsaturados que ocorreu a uma faixa de 200-380 °C, monoinsaturados a uma faixa de 380-480 °C e saturados entre 480- 600 °C, devido as respectivas estruturas serem mais ou menos resistentes a altas temperaturas.

Já curva termogravimétrica do óleo de oliva natural que foi estudada por Fonseca e Yoshida (2010) apresentou estabilidade térmica até aproximadamente 200°C. Desta temperatura em diante, iniciou-se a degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até 492,0°C, com perda de 94,1% da massa inicial da amostra.

### **5.5 Análise térmica: Calorimetria Exploratória Diferenciada (DSC).**

Devemos lembrar que a análise DSC é usada para medir a temperatura de fusão, calor de fusão, calor latente de fusão, energia e temperatura de reação, temperatura de transição vítrea, temperatura e energia de transição de fase cristalina, energia e temperatura de precipitação, temperaturas de desnaturação, tempos de indução de oxidação e calor específico ou capacidade de calor. Assim, conforme podemos observar nos Gráficos 7 à 11, temos para cada amostra de óleo duas curvas: a curva superior representa o esfriamento do óleo e a curva inferior representa o experimento realizado quando ocorre o aquecimento do óleo.

As curvas DSC do óleo B, óleo A, óleo D e Óleo C: análise DSC (Cristalização) (Figuras 7, 8, 9 e 10) apresentaram uma única transição exotérmica (Tabela 7), atribuídas à volatilização e/ou combustão dos triacilglicerídeos. Devemos ressaltar que para a curva da análise de DSC (Cristalização) do óleo C, o pico de cristalização ocorre próximo a uma temperatura de -46 °C, ou seja, apresentando um alto valor para ocorrer a cristalização quando comparada aos outros óleos estudados cuja temperatura de cristalização ocorre um

de -14.0 °C a -17.30 °C. Por outro lado, na curva de resfriamento para o óleo E (Figura 11), não existem transições exotérmicas, ou seja, não houve variação de energia.

Em um estudo realizado com óleo de Oliva, picos exotérmicos ocorreram de -40 °C a -13 °C e para este intervalo de temperatura a entalpia foi 65 J/g. Para Chiavaro et. al., (2008), o principal pico da curva exotérmica de resfriamento está associado à solidificação dos principais triacilgliceróis em óleo de Oliva. Durante o estudo, foram analisados 69 amostras de diferentes óleos e relataram temperaturas de picos exotérmicos com intervalo de temperaturas maiores e variando de -46 °C a -32 °C. Entretanto, devemos deixar claro que a entalpia de cristalização (área de pico dividida pela taxa de varredura) também aumenta ligeiramente devido as taxas de varredura mais altas, ou seja, as curvas de resfriamento permanecem estáticas em temperaturas mais altas porque a taxa de resfriamento não pode mais ser mantida ao se aproximar da temperatura base (van Wetten 2014). Na verdade o pico de temperatura pode ser influenciado pela taxa de resfriamento conforme estudado por Wetten et al., (2014).

Durante o aquecimento, pode observar que o óleo B, óleo A e óleo D possuem dois picos (Figuras 7, 8, e 9). De fato, durante o aquecimento, ou seja, curvas endotérmicas de fusão, especificamente no evento 1 no qual pode ocorrer alguns processos de fusão e as respectivas variações de energias, temos para o óleo D (intervalo de temperatura -43 °C a -32 °C, o pico de temperatura foi de -35 °C), enquanto para este mesmo óleo no evento temos que para o evento 2 um intervalo de temperatura de -30 °C a -5 °C com pico de temperatura de -22,5 °C. O óleo E durante o aquecimento sofreu uma variação brusca de sua energia conforme podemos observar no Gráfico 10. Por outro lado, no Gráfico 11 temos que para o óleo C ocorre apenas uma fase de fusão.

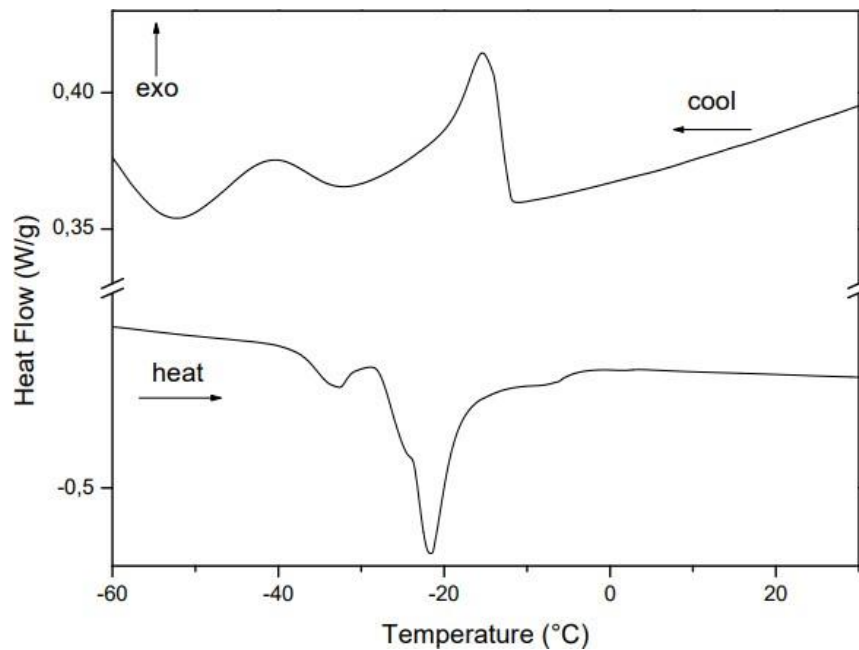
**Tabela 7** - Dados de Calorimetria Exploratória Diferencial dos óleos A, B, C, D e E

AMOSTRA	CURVA	PICO 1			PICO 2		
		TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. DE MAX. DE PICO (°C)	ENERGIA (J/g)	TEMP. INICIAL (°C)	TEMP. DE MAX. DE PICO (°C)	ENERGIA (J/g)
Óleo A	COOL	-13.25	-16.25	50.83	-32.07	-41.00	28.87
	HEAT	-41.14	-35.22	63.41	-27.33	-22.30	285.86
Óleo B	COOL	-12.14	-15.32	4.50	-34.08	-41.98	1.63
	HEAT	-37.82	-32.82	4.30	-25.00	-21.76	30.08

Óleo C	COOL	-11.84	-14.32	6.17	-33.50	-41.85	3.32
	HEAT	-42.06	-35.39	5.65	-27.32	-23.36	45.44
Óleo D	COOL	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	HEAT	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Óleo E	COOL	-16.36	-19.37	2.22	-42.01	-46.62	29.84
	HEAT	-32.19	-20.88	42.31	-----	-----	-----

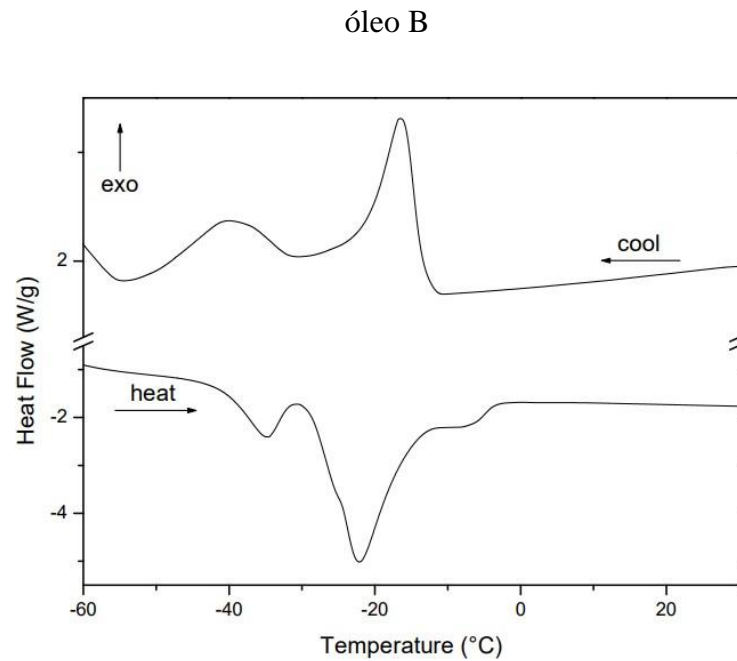
**Fonte:** Autora, 2022

**Gráfico 7** - Curvas de degradação térmica de DSC (curva superior - Cristalização) e curva de Fusão do óleo A



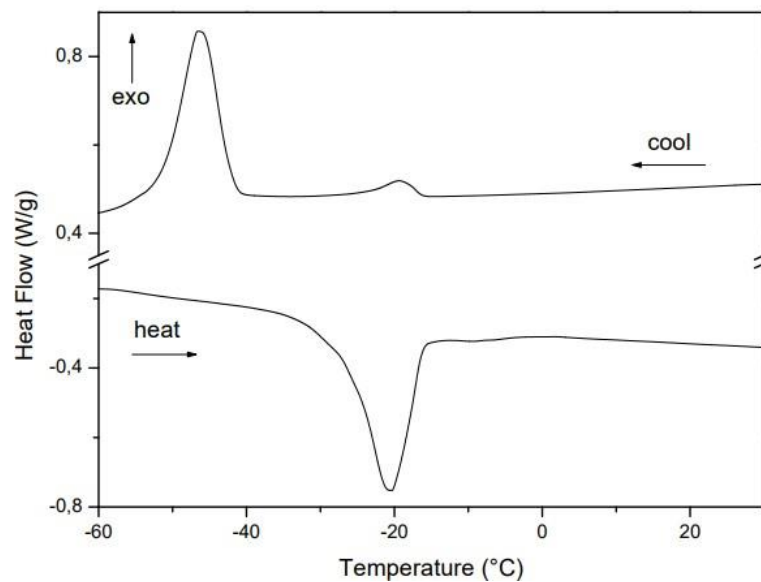
**Fonte:** Autora, 2022

**Gráfico 8** - Curvas de degradação térmica de DSC (Cristalização) e curva de Fusão do



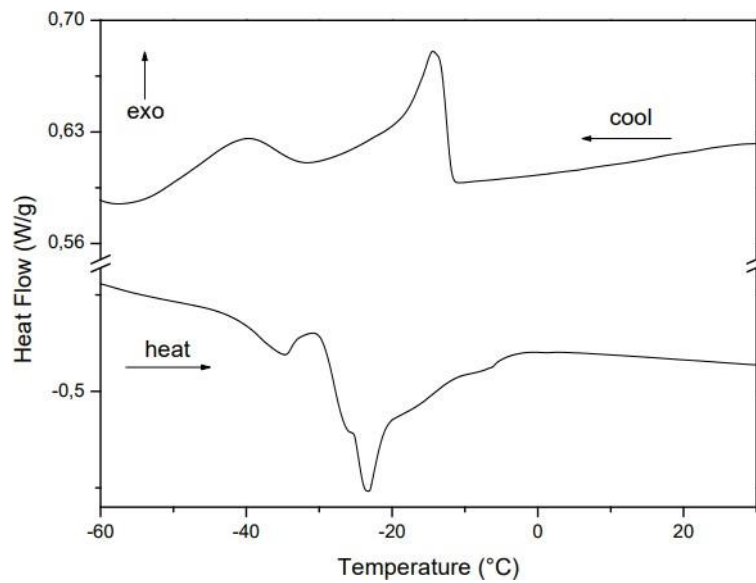
Fonte: Autora, 2022

Gráfico 9 - Curvas de degradação térmica de DSC (Cristalização) e curva de Fusão do óleo C



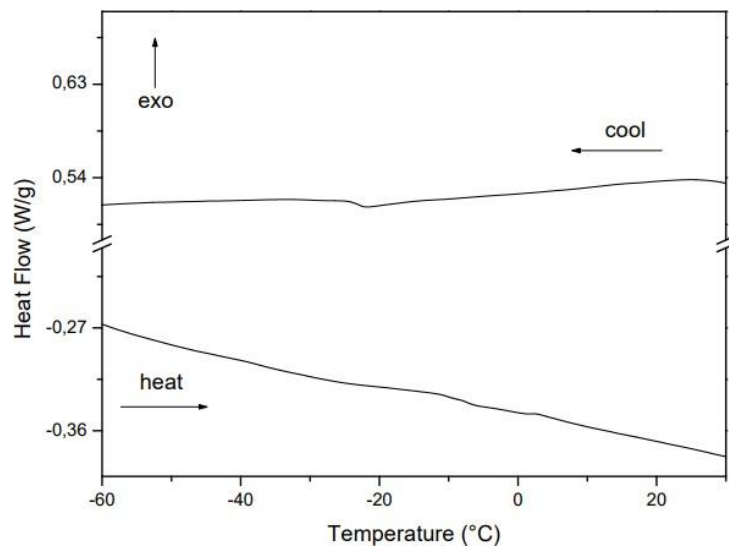
Fonte: Autora, 2022

Gráfico 10 - Curvas da Análise de DSC (Cristalização) e curva de Fusão do óleo D.



**Fonte:** Autora, 2022

**Gráfico 11** - Curvas de degradação térmica de DSC (Cristalização) e curva de Fusão do óleo E.



**Fonte:** Autora, 2022

Tais diferenças de valores dos óleos podem ser explicadas em decorrência dos nossos resultados de cromatografia gasosa. Há dados que demonstram que existe um maior teor de ácidos insaturados e polinsaturados em relação aos ácidos saturados na composição óleos estudados, e isso deve refletir nas temperaturas de início de cristalização dos óleos.

Assim como houve discrepâncias entre as temperaturas de início de cristalização, também foram encontradas discrepâncias para outros tipos de óleos, e acredita-se serem devidas as diferentes temperaturas de cristalização dos ésteres metílicos dos ácidos láurico, palmítico esteárico e oléico determinados por DSC que variaram desde  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $23,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $31,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-19,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  (RODRIGUES JR., 2006). A insaturação também tem papel importante na variação da temperatura de cristalização dos ésteres metílico do ácido esteárico (0 insaturação), oléico (1 insaturação), linoléico (2 insaturação) e linoléico (3 insaturação), possuindo temperaturas de  $23,2$  a  $-19,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  e menores que  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (RODRIGUES JR., 2006). De acordo com um estudo realizado, a taxa de varredura de cristalização não tem influência considerável sobre a entalpia, sendo igual para a mesma quantidade de massa inicial, não interferindo também nos processos de cristalização na curva (VAN WETTENA, 2014). Nessas curvas de cristalização, os picos de temperaturas inferiores a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  estão associados a formação de cristais de congelamento associados ao ésteres de ácidos graxos insaturados, por outro lado no intervalo de temperatura de  $-10$  até  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  são atribuídos a formação de cristais de congelamentos de ésteres de ácidos graxos saturados (PEREZ et. al., 2010).

## 6. CONCLUSÃO

Os óleos possuem composições diferentes entre si no que se refere a quantidade de ácidos graxos, e ainda, diferem também na composição total rica em insaturados. A técnica de cromatografia gasosa permitiu ainda observar que apenas um AGE está presente em todos os óleos, sendo ele o ácido linoléico.

Em relação a avaliação da estabilidade termo-oxidativa mostrou que o tempo de indução das amostras são diferentes entre si ainda que com os mesmos componentes antioxidantes. E ainda, que a avaliação da estabilidade termo-oxidativa em óleos utilizados no tratamento de feridas e comparados com o resultado do óleo vegetal de girassol, mostrou que o tempo de indução das amostras são diferentes entre si.

O estudo relevou que conforme exposto na bula dos óleos estudados, existem a presença de vários antioxidantes/conservantes conforme resultados utilizando as técnicas de espectroscopia (absorção UV-VIS).

As diferenças entre os comportamentos apresentados na termogravimetria e tempo de indução dos óleos podem estar relacionados com a presença de elementos químicos que interferem na oxidação, e ainda, a presença de diferentes antioxidantes em concentrações diferentes, assim como a presença de um antioxidante de um tipo, mas em concentrações diferentes. Ainda, demonstram a presença de ácidos graxos saturados e insaturados.

Futuros estudos são necessários para que exista uma abordagem de novos achados atuais que visem aprimorar os conhecimentos acerca das características físico-química dos óleos de girassol e seu uso medicinal.



## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Marcos LS et al. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 1113-1117, 2005.
- ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. UFV, 6ª ed., 668 p., 2015
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSCR. **Toxicological profile for chromium Syracuse**. U.S: Department of Health & Human Services, 2000.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSCR. **Toxicological profile for Selnium**. PHS-UDHHS-USA, 1996.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSCR. **Toxicological profile for aluminum and compounds**. Atlanta, Georgia, 136 p. (TP-91/01), 1992.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução RDC n. 07**. Ministério da Saúde, Brasil, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução RDC n. 270**. Ministério da Saúde, Brasil, 2005.
- ANTONIASSI, R.; PEÇANHA, B.R.B.; LAGO, R.C.A. **Efeito da adição de óleo de abacate na estabilidade oxidativa de óleos de soja e girassol**. In: Congresso Brasileiro De Ciência E Tecnologia De Alimentos, 16 julho de 1998, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: SBCTA, 1998. p. 1208-1211.
- BAILEY, A.E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5<sup>th</sup> ed., John Wiley: New York, vol. 3, 1996.
- BARONI, A. & BUOMMINO et al. **Structure and function of the epidermis related to barrier properties**. *Clinics in dermatology*. 30, 257-62, 2012.
- BASER, K.H.C.; BUCHBAUER, G. **Handbook of essential oils science, technology and applications**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, LLC; 2016. p. 1109. doi:10.1201/b19393.
- BENNETT, D.C.; LEUNG, G.; WANG, E.; MA, S.; LO, B.K.; MCELWEE, K.J.; CHENG, K.M. **Ratite oils promote keratinocyte cell growth and inhibit leukocyte activation**. *Poult Sci*. 2015 Sep;94(9):2288-96. doi: 10.3382/ps/pev204. Epub 2015 Jul 27. PMID: 26217022; PMCID: PMC4988551.
- BHALLA, Y.; GUPTA, V.K.; JAITAK, V. **Anticancer activity of essential oils: a review**. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 93: 3643–3653. doi:10.1002/jsfa.6267, 2013.

BIZZO, H.R. **Café: mais demanda pela qualidade**. Revista A Lavoura. Rio de Janeiro, Edição n° 699/2013.

BORGO, L.A.; ARAÚJO, W.M.C. **Mechanisms of the process of lipid oxidation**. Hig Alimentar. 19(30): 50-8. 2005.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**, v.2, 4ª. Ed., 2006.

CARVALHO, M.L. et al. **Efeitos da Laserterapia de Baixa Intensidade e Extratos Vegetais no Processo de Reparo Tecidual**. São José dos Campos- SP- Brasil, v.22, n. 40, Edição Especial 2016. ISSN 2237-1753

CHIAVARO, E. et al. **Differential scanning calorimeter application to the detection of refined hazelnut oil in extra virgin olive oil**. Food Chemistry, no. 110, pp. 248-256, 2008.

COELHO, J.M. et al. **O efeito da sulfadiazina de prata, extrato de ipê-roxo e extrato de barbatimão na cicatrização de feridas cutâneas em ratos**. Rev. Col.Bras. Cir. 37(1): 045-051, 2010.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. 456p.

CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Indústria**. São Paulo: Conselho Regional de Farmácia do Estado de São Paulo, 64 p., 2013.

CORSINI, M. S., JORGE, N. **Estabilidade Oxidativa de Óleos Vegetais Utilizados em Frituras de Mandioca Palito Congelada**. Ciênc. Tecnol. Aliment., vol. 26(1), p. 27-32, 2006 DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000100005>

DARDALAT, D. et al. **Chemistry and Physics of Lipids**. 82, 15; 1996.

DARDALAT, D. et al. **JAOCS**. 72, 273, 1995.

DAMODARAN, A. **Finanças corporativas aplicadas: manual do usuário**. Porto Alegre: Bookman, 2005.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre-RS: Artmed, 2008.

DECLAIR, V. **Aplicação dos triglicerídeos de cadeia média (TCM) na prevenção de úlceras de decúbito**. Rev Bras Enferm., 47(1): 27-30, 1994.

DECLAIR, V. **Uso de triglicérides de cadeia média na prevenção de úlceras de decúbito**. Revista Brasileira de Enfermagem, Rio de Janeiro: v.47, n.2, p.127-130, 1994.

DECLAIR, V. **The unfulness of the topical application of essential fatty acids (EFA) to present pressure ulcers**. Osmoty Wound Menage, v.43, n.5, pg.43-54, 1997.

DE OLIVEIRA, Joseane Bortolanza et al. **Data on mineral composition, fatty acids, oxidative stability, UV-VIS spectra and fluorescence emission of the Dersani® and Sunflower® oils used as a cicatrizing agent.** Data in brief, v. 26, p. 104427, 2019.

DHIFI, W.; KHEDHER, M.B.; BELLILI, S.; SADAKA, C.; WAKIM, L.; EL BEYROUTHY, M. **Effects of olive drying and storage on the oxidative status, aroma, chlorophyll and fatty acids composition of olive oil.** Int J Pharm Pharm Sci 2014, 7:102-8. Disponível em Acessado em 11 Mar 2022.

DROZDOWSKI, B.; SZUKALSKA, E. **A rapid instrumental method for the evaluation of the stability of fats.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.64, n.7, p.1008-1011, 1987.

ESPINASSE, A; LAY, C.C.; DYBING, D. **Factors controlling in vitro development of sunflower embryo Agronomie.** EDP Sciences, 5 (9), pp.825-832, 1985.

FARMER, E.H. **Course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. VII. Rearrangement of double bonds during autoxidatio.** J. Chem. Soc.:1943, p. 541-547.

FAUHL, C.; RENIERO, F.; GUILLOU, C. **<sup>1</sup>H NMR as a Tool for the Analysis of Mixtures of Virgin Olive Oil with Oils of Different Botanical Origin.** Magnetic Resonance in Chemistry 38; 2000. p. 436-443. JRC20064

FERNANDES, A.G. et al. **Trajatória da Sociedade Botânica do Brasil em 50 anos: resgate da memória dos seus congressos.** Brasília: 2013.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes.** Química Nova, v. 32, p.106-111, 2009.

FERREIRA, A.M. et.al. **Utilização dos ácidos graxos no tratamento de feridas: uma revisão integrativa da literatura nacional.** Rev Esc Enferm USP, 46(3):752-60, 2012.

FONSECA, Marcelo Marques da; YOSHIDA, Maria Irene. **Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado.** Vértices, v. 11, n. 1, p. 61-76, 2010.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **Rancidez oxidativa, os tipos e efeitos da rancidez oxidativa em alimentos.** Nº 29, 2014.

FRANKEL, E.N. **In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids.** Trends in Food Science & Technology, v.4, n.7, p.220-225, 1993

GARCIA-MESA, J.A.; LUQUE DE CASTRO, M.D.; VALCARCEL, M. **Factors affecting the gravimetric determination of the oxidative stability of oils.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v.70, n.3, p.245-247, 1993

GARDNER, H.W. **Reactions of hydroperoxides** - products of high molecular weight, in Autoxidation of unsaturated lipids (Chan H.S.-W., ed.). Academic Press, London, p. 51-9,

1987.

GARTNER, L.P.; HIATT, J.L. **Tratado de Histologia em cores**. 3.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

GAVA, A.; SILVA, C.; FRIAS, J. **5.3-Antioxidantes**. In: GAVA, Altanir; SILVA, Carlos; FRIAS, Jenifer. Tecnologia de Alimentos. São Paulo-SP: Nobel, 2009.

GONZALEZ, A.C. et al. **Wound healing- A literature review**. Anais Brasileiros de Dermatologia, 91(5): 614-620, 2016.

GONÇALVES, R.V. et al. **Influência do laser arseneto de gálio-alumínio em feridas cutâneas de ratos**. Fisioter Mov., jul/set, 23(3): 381-8, 2010.

HATANAKA, E.; CURI, R. **Ácidos graxos e cicatrização: uma revisão**. Rev Bras Farmacol. 88(2): 53-8, 2007.

HAGVALL, et al. **Lavender oil lacks natural protection against autoxidation, forming strong contact allergens on air exposure**. Contact Dermatitis, 59: 143–150, 2008

HILL, S.E. **A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods**. Inform, v.5, n.1, p.104- 109, 1994.

HOLLO, J. et al. **Effect of refining processes on the dissolved oxygen content of vegetable oils**. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, v. 211, 1981.

HÜBSCHMANN, H.J. **Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications**. 3 ed. John Wiley & Sons, Incorporated. p. 731. ISBN 9783527674336. Página visitada em 22 de janeiro de 2022.

HUSSAINA, A.I. et al. **Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations**. Food Chemistry. 2008; 108: 986–995. doi: 10.1016/j. foodchem. 2007.

JUNGBAUER, A. **Pumpkin seed extract: Cell growth inhibition of hyperplastic and cancer cells, independent of steroid hormone receptors**. Fitoterapia, v. 110, p. 150-156, 2016.

KAMIL, H. D. **Introductory Chapter: An Overview of Wound Healing**. Wound Healing - Current Perspectives, 2019; IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.84494. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/wound-healing-current-perspectives/introductory-chapter-an-overview-of-wound-healing>. Acesso em: 18mar 2022.

KYNES, S. **Mixing Essential Oils for Magic: Aromatic Alchemy for Personal Blends** Paperback. 8a. ed. November, 2013.

LAUBLI, M.W. ; BRUTTEL, P.A. **Determination of the oxidative stability of fats and oils: comparison between the active oxygen method (AOCS Cd12 57) and the Rancimat**

method. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.63, n.6, p.792-795, 1986.

LEE, M., HAN, S. H., CHOI, W. J., CHUNG, K. H., LEE, J. W. **Hyaluronic acid dressing (Healoderm) in the treatment of diabetic foot ulcer: a prospective, randomized, placebo-controlled, single-center study.** 2016. Wound Repair and Regeneration, 24(3), 581-588. DOI:10.1111 / wr.12428

LI, H.L.; DENG, Y.T.; ZHANG, Z.R.; FU, Q.R.; ZHENG, Y.H.; CAO X.M.; NIE J.; FU L.W.; CHEN, L.P.; XIONG, Y.X.; SHEN, D.Y.; CHEN, Q.X. **Evaluation Of Effectiveness In A Novel Wound Healing Ointment-Crocodile Oil Burn Ointment.** Afr J Tradit Complement Altern Med. 2016 Nov 23;14(1):62-72. doi: 10.21010/ajtcam.v14i1.8. PMID: 28480384; PMCID: PMC5411886.

LIANG, L.; LI, Y.; POTTER, C.J.; YIZHAR, O.; DEISSEROTH, K.; TSIEN, R.W.; LUO, L. 2013. **GABAergic projection neurons route selective olfactory inputs to specific higher-order neurons.** Neuron 79(5): 917--931.

MAGGIO, R et al. **Study of the influence of triacylglycerol composition on DSC cooling curves of extra virgin olive oil by chemometric data processing.** J Therm Anal Calorim, no. 115, pp. 2037-2044, 2014.

MANHEZIL, A.C.; BACHIONI, M.M.; PEREIRA, A.L. Utilização de ácidos graxos essenciais no tratamento de feridas. Rev Bras Enferm, Brasília, v. 61, n.5, p. 620-628, set-out 2008.

MARQUES, S.R. et al. **Efeitos da aplicação tópica de óleo de sementes de girassol em feridas cutâneas, em carneiros.** Acta Cirúrgica Brasileira, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 1-13, maio/jun. 2014.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, M. S.; GONÇAVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. **Quantificação de TBHQ (terc butil hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais.** Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.

MEDJAKOVIC, S.; HOBIGER, S.; ARDJOMAND-WOELKART, K.; BUCAR, F.;

MELO, Elaine et al. **First study on the oxidative stability and elemental analysis of babassu (*Attalea speciosa*) edible oil produced in Brazil using a domestic extraction machine.** Molecules, v. 24, n. 23, p. 4235, 2019.

MORRISON, Norma et al. **Regional chromosomal assignment of the human mineralocorticoid receptor gene to 4q31.** 1. Human genetics, v. 85, n. 1, p. 130-132, 1990.

OETTERER, M.; D'ARCE, R.; BISMARA, M.A.; SPOTO, M. H.F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos.** Barueri: Manole. Acesso em: 01 ago. 2022., 2006

PIEPER, B.; CALIRI, M.H. **Nontraditional wound care: a review of the evidence for use of sugar, papaya/papain, and fatty acids.** J Wound Ostomy Continence Nurs.; 30(4): 175-83, 2003.

PIGHINELLI A.L.M.T. et al. **Otimização da prensagem de grãos de girassol e sua caracterização**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.13, n.1, p.63–67, 2009.

PINTO, A.C. et al. **Química**. Nova. 25 ed. 2002.

PINTO, V.I.M.G. **Princípios de Preparação do Leito da Ferida** – a utilização do acrónimo TIME na escolha do material de penso. Porto: Universidade Fernando Pessoa. Faculdade das Ciências da Saúde, Portugal, 2012.

PIRIZ, M.A. et al. **Plantas medicinais no processo de cicatrização de feridas: uma revisão de literatura**. Rev. Bras. Pl. Med., Campinas, v.16, n.3, p.628-636, 2014.

PONTES, M.J.C; GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; MOREIRA, P.N.T.; PESSOA NETO, O.D.; JOSÉ, G.E. *et al.* **The successive projections algorithm for spectral variable selection in classification problems**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 78 (1–2) (2005), pp. 11-18

PUSCEDDU, Fabio Hermes. **Avaliação ecotoxicológica do fármaco Triclosan para invertebrados de água doce com ênfase em ensaios com sedimento marcado (spiked sediment)**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. Química nova, p. 755-760, 2006.

RANGEL, G. W. **Say goodbye to antibacterial soaps**: Why the FDA is banning a household item. 2017. Disponível em: <http://sitn.hms.harvard.edu/flash/2017/saygoodbye-antibacterial-soaps-fda-banning-household-item/>. Acesso em: junho 2022.

REKIK, D.M. et al. **Evaluation of Wound Healing Properties of Grape Seed, Sesame, and Fenugreek Oils Hindawi**. Publishing Corporation Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 12p. 2016.

ROSALES, A. G. et al. **Isolation, identification, and pathogenicity of two field strains of infectious bursal disease virus**. Avian Diseases, p. 35-41, 1989.

SILVA, Leirson Rodrigues. Propriedades físico-químicas e perfil dos ácidos graxos do óleo da andiroba. **Nativa**, v. 6, n. 2, p. 147-152, 2018.

SILVA, M.I. et al. **A utilização da *pfaffi* aglomeratano processo de cicatrização de feridas da pele**. ABCD ArqBrasCir Dig 2010; 23(4): 228-233.

SOARES, P. A. et al. **Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes**. Environmental Science and Pollution Research, v. 21, n. 2, p. 932-945, 2014.

SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF EDIBLE VEGETABLE OILS. **Quantification of Tocopherols AOCs Official methods and recommended**

**practices of the American Oil Chemists' Society**. 5.ed. AOCS: Champaign, 2003.  
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. 7; 53(18):6988-94.

TERMO DE ABERTURA DE PROCESSO (TAP) nº 19 de 13/05/2019, Número do processo: 25351.912580/2018-68. **Agenda regulatória: Tema nº 4.16 da agenda 2017/2020**. Área responsável: Gerência de Padrões e Regulação de Alimentos.

TIVERON, A. P. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil**. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos Piracicaba: Universidade de São Paulo, 13 out. 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program Data Availability and Screening Level Assessment for Triclocarban**. 2002. 201-14186A. Prepared for the HPV Challenge Program by the triclocarban Consortium

VAN DE GRAAFF. **Anatomia Humana**. Barueri: Monole, 2003.

VAN KOPPEN, C.J.; HARTMANN R.W. **Advances in the treatment of chronic wounds: a patent review**. Expert opinion on therapeutic patents. 2015; 25(8):931-7. 25.

VAN WETTEN, I. A. et al. **Oil analysis by fast DSC**. Procedia Engineering, v. 87, p. 280-283, 2014.

VICTORIA, F.N. et al. **Essential oil of the leaves of *Eugenia uniflora* L.: antioxidant and antimicrobial properties**. Food and Chemical Toxicology. 2012.

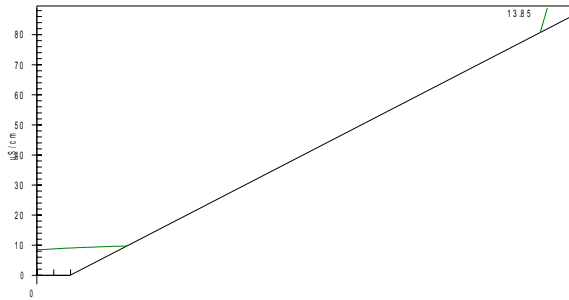
VINGSKES, A.K.; SPANN, N. 2018. **The toxicity of a mixture of two antiseptics, triclosan and triclocarban, on reproduction and growth of the nematode *Caenorhabditis elegans***. Ecotoxicology 27: 420-429

WETTEN, Alexander Allan et al. **Relative validity of 3 accelerometer models for estimating energy expenditure during light activity**. Journal of Physical Activity and Health, v. 11, n. 3, p. 638-647, 2014.

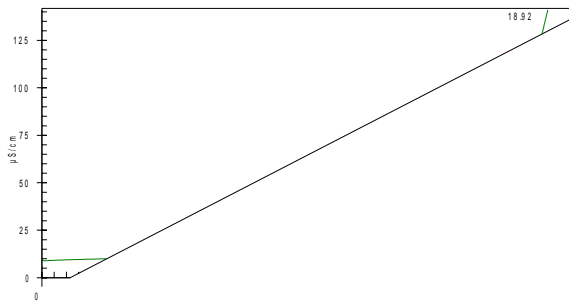
# ANEXOS

## Anexo 1 – Determinação Do Tempo De Indução

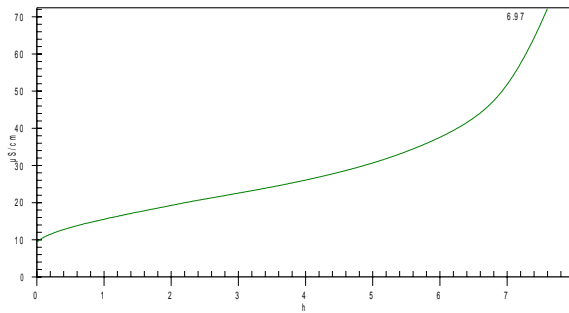
### AMOSTRA 1 - Óleo A



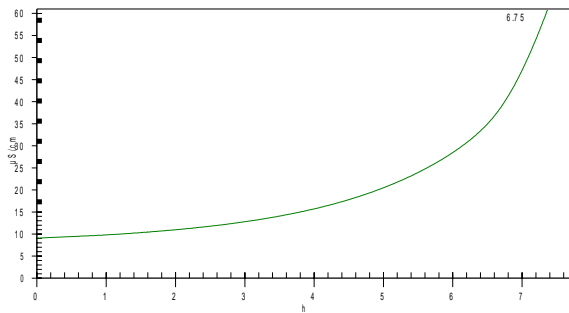
### AMOSTRA 2 - Óleo A



### AMOSTRA 1 - Óleo B

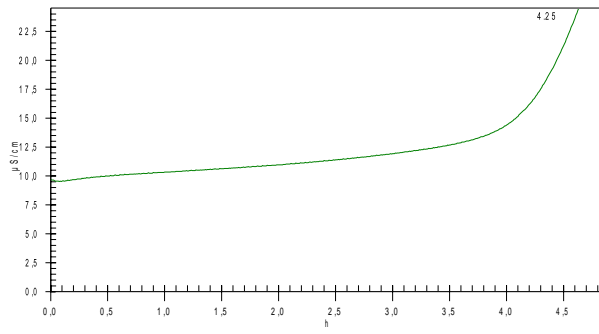


### AMOSTRA 2 - Óleo B

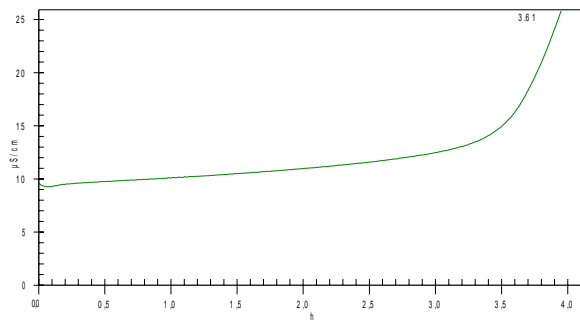




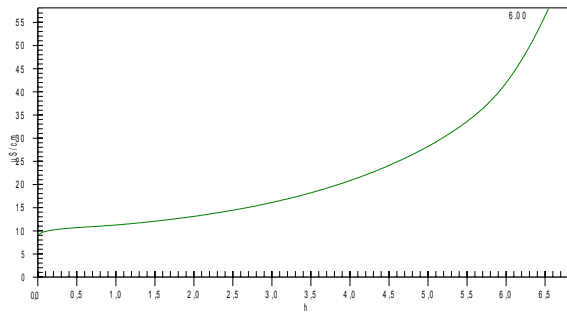
AMOSTRA 1 - Óleo C



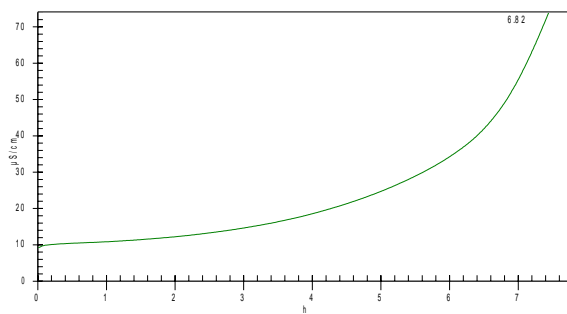
AMOSTRA 2 - Óleo C



AMOSTRA 1 - Óleo D



AMOSTRA 2 - Óleo D



AMOSTRA 1 - Óleo E

AMOSTRA 2 – Óleo E

