

QUALIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS: **ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E ANTIOXIDANTES**

Organizadoras

Neuza Jorge
Carolina Médici Veronezi



QUALIDADE DE ÓLEOS VEGETAIS: ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E ANTIOXIDANTES

Organizadoras

Neuza Jorge

Carolina Médici Veronezi



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Jorge, Neuza [e outra organizadora]. Qualidade de Óleos Vegetais. Aspectos Físico-Químicos e Antioxidantes / Neuza Jorge, Carolina Médici Veronezi [organizadoras]. Jardim do Seridó: Agron Food Academy, 2025. 1ª edição. Formato digital. PDF.

Inclui referências bibliográficas e índice analítico.

ISBN: 978-65-85062-27-5

DOI: 10.53934/agronfy-2025-06

1. Óleos Vegetais 2. Caracterização Físico-Química 3. Antiox. 4. Qualidade de Alimentos I. Jorge, Neuza II. Veronezi, Carolina Médici III. Agron Food Academy (Brasil).

CDD 630

NOTA EDITORIAL – AGRONFY

O conteúdo de cada capítulo é de responsabilidade exclusiva dos(as) autores(as), incluindo a veracidade das informações, interpretações e referências utilizadas. As opiniões expressas não refletem, necessariamente, os posicionamentos institucionais da editora, dos organizadores ou do Conselho Editorial da Agronfy.

PREFÁCIO

O E-book intitulado “Qualidade de óleos vegetais: aspectos físico-químicos e antioxidantes” retrata a importância da qualidade dos óleos vegetais para a saúde do consumidor. O uso de óleos na indústria de alimentos é destacado por sua versatilidade, pois são amplamente aplicados em frituras, produção de cremes vegetais, molhos prontos e panificação, desempenhando um papel fundamental no desenvolvimento de produtos com maior durabilidade e estabilidade oxidativa. O conhecimento sobre as propriedades físico-químicas e antioxidantes dos óleos vegetais tem papel fundamental tanto do ponto de vista tecnológico, quanto nutricional. Avanços tecnológicos recentes, como técnicas de prensagem a frio e extração com solventes ecológicos, têm contribuído para melhorar a qualidade nutricional dos óleos vegetais, reduzindo impactos ambientais e aprimorando sua aplicação industrial.

Parte significativa do conteúdo deste livro foi gerada por meio de dados obtidos por autores do grupo de pesquisa “Matérias Graxas Alimentícias”, como alunos de Iniciação Científica e de Pós-Graduação (Mestrado, Doutorado e Pós-Doc). Os resultados experimentais obtidos em projetos de pesquisa, desenvolvidos ao longo dos últimos anos, foram apresentados aqui de modo claro e conciso. Assim, o leitor terá a oportunidade de conhecer o trabalho de pesquisadores brasileiros na área de óleos vegetais comestíveis.

A descrição dos capítulos aborda aspectos físico-químicos e antioxidantes de vários óleos vegetais provenientes de diversas fontes. Os elementos científicos são apresentados em capítulos com os seguintes tópicos: 1. Extratos de uvas: antioxidantes naturais; 2. Óleos de frituras e análise sensorial de batatas fritas; 3. Óleos de abacate sob estocagem; 4. Atividade antioxidante de extrato de louro em óleo de girassol; 5. Extrato de uva em óleo de soja sob estocagem; 6. Óleo de macadâmia: avaliação físico-química e antioxidante; 7. Óleo de pupunha e tucumã sob termoxidação; 8. Óleos compostos de soja e uva; 9. Óleos compostos de soja e arroz sob termoxidação; 10. Óleo de sementes de hibisco; 11. Óleos compostos de mamão e melão sob estocagem e; 12. Óleos compostos de soja e amendoim.

SUMÁRIO

Capítulo 1	7
CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO E DO EXTRATO DE UVAS BRS LORENA E NIÁGARA ROSADA	
Larissa da Rocha dos Santos; Neuza Jorge	
Capítulo 2	25
AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS DE FRITURA E ANÁLISE SENSORIAL DAS BATATAS FRITAS EM ÓLEOS DE SOJA, GIRASSOL E COCO	
Andressa Alves Pinheiro; Neuza Jorge	
Capítulo 3	40
EVALUATION OF AVOCADO OIL (<i>Persea americana</i> Mill.) UNDER STORAGE AT ROOM TEMPERATURE	
Tamara de Souza Jorge; Javier Telis Romero; Neuza Jorge	
Capítulo 4	52
ANTIOXIDANT ACTIVITY OF LAUREL EXTRACT (<i>Laurus nobilis</i>) IN SUNFLOWER OIL	
Maíra de Oliveira Namorato Caetano; Neuza Jorge	
Capítulo 5	63
APLICAÇÃO DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA NIÁGARA ROSADA (<i>Vitis labrusca</i>) EM ÓLEO DE SOJA SOB ESTOCAGEM ACELERADA EM ESTUFA	
Larissa da Rocha dos Santos; Neuza Jorge	
Capítulo 6	77
AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE MACADÂMIA (<i>Macadamia integrifolia</i>)	
Heitor da Silva Salmazo; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
Capítulo 7	94
QUALIDADE DOS ÓLEOS DE PUPUNHA (<i>Bactris gasipaes</i>) E TUCUMÃ (<i>Astrocaryum aculeatum</i>) SOB TERMOXIDAÇÃO	
Tainara Costa; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
Capítulo 8	108
AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS COMPOSTOS DE SOJA (<i>Glycine max</i> L.) E UVA (<i>Vitis vinifera</i> L.)	
Maisa Marangoni Pinto; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
Capítulo 9	122
ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS COMPOSTOS DE SOJA (<i>Glycine max</i> L.) E ARROZ (<i>Oryza sativa</i> L.) SOB TERMOXIDAÇÃO	
Maria Paula Fortuna Clara; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge	
Capítulo 10	140
AVALIAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SEMENTES DE <i>Hibiscus sabdariffa</i> L.	
Patricia Joho Hiromoto; Neuza Jorge	

Capítulo 11 **151**

**ÓLEOS COMPOSTOS DE *Carica papaya* L. E *Cucumis melo* L.:
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE SOB ESTOCAGEM A TEMPERATURA
AMBIENTE**

Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge

Capítulo 12 **169**

**QUALIDADE DE ÓLEOS COMPOSTOS DE SOJA (*Glycine max* L.) E
AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.) SOB ESTOCAGEM EM ESTUFA**

Maria Paula Fortuna Clara; Carolina Médici Veronezi; Neuza Jorge

Capítulo 1

CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO E DO EXTRATO DE UVAS BRS LORENA E NIÁGARA ROSADA

Larissa da Rocha dos Santos¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br

Resumo: Os resíduos provenientes da uva contêm uma variedade de espécies biologicamente ativas, muitos deles ricos em compostos polifenólicos, que geralmente são desperdiçados pelas vinícolas. O presente trabalho teve como objetivos caracterizar os bagaços de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada quanto à sua composição centesimal, atividade de água, cor e tocoferóis da fração lipídica e; medir o teor de compostos fenólicos e antocianinas totais, bem como a atividade antioxidante por DPPH e FRAP nos extratos hidroalcoólicos de bagaços de uvas. Os bagaços de uvas, BRS Lorena e Niágara Rosada, mostraram-se bastante semelhantes em sua composição centesimal, diferenciando-se apenas no teor de umidade e fibra bruta. O óleo extraído do bagaço de Niágara Rosada se destacou em relação aos tocoferóis totais (152,54 mg/kg), devido a sua grande quantidade de γ -tocopherol (113,05 mg/kg). O extrato de bagaço de uva Niágara Rosada apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais (33,60 mg EAG/g) e atividade antioxidante pelos métodos DPPH e FRAP, além de conter antocianinas. Pode-se constatar que estes extratos possuem potencial para eliminar os radicais livres e reduzir compostos oxidantes.

Palavras-chaves: antioxidantes naturais; atividade antioxidante; composição química; compostos fenólicos; tocoferóis.

INTRODUÇÃO

Devido aos indícios de problemas que podem ser provocados pelo consumo de antioxidantes sintéticos, pesquisas estão sendo direcionadas com o intuito de encontrar produtos naturais com propriedades antioxidantes, visando a substituição ou redução dos sintéticos nos alimentos, aliado ao fato de que os consumidores, preocupados com a saúde, têm demonstrado interesse por produtos naturais (Baştürk et al., 2018). Além disso, estudos epidemiológicos sugerem que antioxidantes naturais podem ser benéficos ao organismo humano, prevenindo doenças.

Antioxidantes naturais são encontrados em alimentos como legumes, frutos, grãos, especiarias e ervas (Leopoldini; Russo; Toscano, 2011). Os resíduos agrícolas e industriais também são fontes atraentes desses antioxidantes, como as cascas e as sementes de certos frutos, que exibem atividade antioxidante mais elevada do que a própria polpa, e que o perfil dos fitoquímicos antioxidantes é diferenciado nestas partes do vegetal (Melo et al., 2016).

A uva (*Vitis ssp.*) é um dos frutos mais cultivados no mundo, sendo uma boa parte da colheita utilizada na vitivinicultura, produzindo volumes substanciais de resíduos orgânicos sólidos, geralmente descartados. Contém vários nutrientes, tais como vitaminas, minerais, carboidratos, fibras comestíveis e fitoquímicos (Tournour et al., 2015; Pintaç et al., 2018).

Os resíduos provenientes da uva contêm uma variedade de espécies biologicamente ativas, muitos deles ricos em compostos polifenólicos, que geralmente são desperdiçados pelas vinícolas. Os polifenóis são os mais importantes porque possuem atividades biológicas, benéficas para promoção da saúde, incluindo propriedades cardioprotetoras, anticarcinogênicas e anti-inflamatórias (Peixoto et al., 2018). Os compostos fenólicos incluem principalmente antocianinas, flavanóis, flavonóis, estilbenos (resveratrol) e ácidos fenólicos. As antocianinas são pigmentos, e existem principalmente em cascas de uva, sendo os principais polifenóis das uvas vermelhas, enquanto os flavan-3-ols são mais abundantes em variedades brancas. Os flavonoides são amplamente distribuídos em uvas, especialmente em sementes e caules, e contêm principalmente catequina, epicatequina e procianidina (Deng; Penner; Zhao, 2011).

Desta forma, é de suma importância realizar estudos relacionados à atividade e aplicabilidade de antioxidantes naturais provenientes de resíduos de frutos. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo utilizar os bagaços de uvas provenientes do processo do vinho, com o intuito de caracterizá-los quanto à sua composição centesimal, atividade de água, cor e tocoferóis da fração lipídica; além de avaliar os extratos de bagaços de uvas quanto ao teor de compostos fenólicos, antocianinas totais e atividade antioxidante por meio dos sistemas DPPH e FRAP.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Obtenção e preparação dos bagaços

Foram utilizadas duas variedades de uva, *Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*, cultivares híbrida branca BRS Lorena (Malvasia Bianca x Seyval) e Niágara Rosada (Concord x Cassady), respectivamente.

O bagaço de uva BRS Lorena (cascas, sementes e engaços) foi gentilmente cedido pela vinícola Góes, localizada na cidade de São Roque-SP, Brasil (latitude: 23° 31' 45'' S, longitude: 47° 08' 07'' W). Aproximadamente 10 kg de bagaço foram coletados diretamente da linha de produção, armazenados em caixas isotérmicas e transportados para o Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil, onde foram imediatamente estocados a -18°C.

A uva Niágara Rosada foi adquirida da cidade de Jales-SP, Brasil (latitude: 20° 16' 08" S, longitude: 50° 32' 45" W). A fabricação do vinho foi realizada no próprio Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil, em escala laboratorial análoga à industrial.

O vinho foi elaborado processando cerca de 10 kg de uva *in natura*, onde primeiramente foram retiradas as bagas deterioradas e separado o engaço. Uma pequena amostragem foi utilizada para aferição do °Brix. As uvas foram pesadas, para calcular o rendimento, esmagadas manualmente e transferidas para o reator fermentativo de polietileno. Em seguida, tratamento com metabissulfito de potássio foi realizado, com a função de proteger o mosto contra processos oxidativos e contaminação microbiana. Após duas horas, fez-se a inoculação com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. E, então, a maceração ocorreu por 7 dias, sendo feitas remontagens diárias. Por fim, realizou-se a descuba, por meio de filtração e prensagem do bagaço manualmente. O bagaço foi coletado, homogeneizado com os engaços obtidos anteriormente e imediatamente submetidos a -18°C.

Para eliminação da umidade, ambos os bagaços foram submetidos a -35°C/24 h e liofilizados por 48 h (Liobras, modelo L101, São Carlos, Brasil); em seguida, submetidos em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Piracicaba, Brasil), embalados hermeticamente em potes de polietileno e armazenados a -18°C até o momento da caracterização físico-química e obtenção dos extratos.

Extração dos óleos dos bagaços de uvas

Para a realização da análise de tocoferóis nos óleos dos bagaços de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, primeiramente fez-se a extração da fração lipídica. A obtenção foi feita por meio do método modificado de Bligh e Dyer (1959), no qual, em um erlenmeyer de 250 mL, contendo 10 g de bagaço triturados, foram adicionados 25 mL de clorofórmio, 50 mL de metanol e 20 mL de água destilada. O erlenmeyer foi tampado e colocado em mesa agitadora (Tecnal, modelo TE-141) por 30 min, em 200 rpm. Na sequência foram acrescentados 25 mL de clorofórmio e 25 mL de solução de sulfato de sódio 1,5%. Agitou-se a mistura por mais 2 min, em seguida a solução com amostra foi filtrada com auxílio de bomba a vácuo (Tecnal, modelo TE-058) e o filtrado transferido para um funil de separação, onde ocorreu a formação de sistema bifásico. Após a separação das fases, a fase inferior foi filtrada em balão de fundo chato utilizando papel de filtro contendo sulfato de sódio anidro. O solvente foi recuperado em evaporador rotativo a 40°C

(Quimis, modelo Q344B2). O óleo foi transferido para vidro âmbar, inertizado com nitrogênio gasoso e acondicionado a -18°C até a realização da análise de tocoferóis.

Extratos hidroalcoólicos

Aproximadamente 10 g de bagaço liofilizado e triturado foram submetidos a extração com 100 mL de solução hidroalcoólica 70% (30:70 v/v) em banho ultrassônico (modelo 740 D, Odontobrás, Ribeirão Preto, Brasil) em temperatura ambiente por 15 min, conforme metodologia adaptada de Goula, Thymiatis e Kaderides (2016). O extrato foi centrifugado a 3000 rpm por 5 min, filtrado e rotoevaporado sob vácuo por meio do evaporador rotativo (Quimis, modelo Q 344B2, São Roque, Brasil), congelado a -35°C/24 h e liofilizado por 48 h (Liobras, modelo L101, São Carlos, Brasil). O extrato seco foi pesado e ressuspenso em álcool etílico absoluto 99%, obtendo-se soluções estoques contendo 1 g de extrato para cada 10 mL de solvente (1:10 m/v) e armazenadas em temperatura aproximada de -18°C até o momento das análises.

Métodos

Caracterização dos bagaços

Os bagaços das uvas BRS Lorena e Niágara Rosada foram caracterizados em relação a composição centesimal, atividade de água, cor e tocoferóis obtidos da fração lipídica dos bagaços.

Composição centesimal

As determinações analíticas de umidade (método Ca 2d-25), lipídios (método Ai 3-75), cinzas (método Ba 5a-49) e fibra bruta (método Ba6-84) dos bagaços de uvas foram realizadas de acordo com os métodos oficiais da AOCS (2009). As proteínas foram determinadas pelo método de Kjeldahl de acordo com o método 984.13 da AOAC (2005) e os carboidratos totais foram quantificados pela diferença do valor obtido pela somatória de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e fibra bruta. Todos os resultados foram expressos em porcentagem.

Determinação da atividade de água

A atividade de água dos bagaços foi determinada a 25°C, utilizando um analisador de atividade de água (AquaLab, 4TEV, EUA).

Determinação da cor

A avaliação da cor foi determinada utilizando-se um colorímetro Hunterlab, (Color Flex 45/0, Reston, Estado Unidos) e *software* Universal versão 4.10 empregando iluminante D65 e observador 10°. Utilizou-se o sistema CIE $L^*a^*b^*$, em que: L^* indica a luminosidade, que varia de 0 (preto absoluto) a 100 (branco absoluto); a^* representa a variação entre o verde (valores negativos) ao vermelho (valores positivos); b^* corresponde a variação de azul (valores negativos) ao amarelo (valores positivos). Também foram obtidos os valores de croma (C^*), que representa a intensidade ou saturação da cor, e os valores de Hue ($^\circ h$), que indicam 0° = vermelho; 90° = amarelo; 180° = verde e 270° = azul, foram obtidos relacionando-se os valores de a^* e b^* ($\text{Hue} = \text{tg}^{-1} b/a$).

Teor de tocoferóis dos óleos dos bagaços

Antes da análise, foram extraídos os óleos dos bagaços de uvas pelo método de Bligh e Dyer (1959). A quantificação de tocoferóis foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). Amostra contendo 0,4 g do óleo foi pesada em balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com *n*-hexano. Uma alíquota de 20 µL desta solução foi injetada no cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian, modelo Pro Star 210, Walnut Creek, Estados Unidos), equipado com detector de fluorescência. Condições de análise: coluna de aço inox, empacotada com sílica (Microsorb 100 Si, Varian Inc.) de 250 x 4,6 mm com poro de 5 µm e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática de fase móvel constituída de *n*-hexano:álcool isopropílico (99,5:0,5 v/v) com fluxo de 1,2 mL/min. Os tocoferóis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supleco), com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

Análises nos extratos

O rendimento dos extratos das duas variedades de uvas, BRS Lorena e Niágara Rosada, foi calculado e os extratos foram caracterizados quanto aos compostos fenólicos totais, antocianinas totais e capacidade antioxidante.

Rendimento

Após a obtenção do extrato, foi realizada a evaporação para retirada do solvente e da água, obtendo-se o extrato seco, que posteriormente foi ressuspense em etanol. Antes da ressuspensão, os resíduos secos obtidos foram pesados em balança analítica (Ohaus, modelo AS200, Florham Park, EUA), e calculada a percentagem de resíduos recuperados por g de bagaço seco inicial (% de rendimento de extração).

Conteúdo de compostos fenólicos totais

A quantificação de compostos fenólicos totais foi determinada por espectrofotometria (Shimadzu, modelo UV mini-1240, Quioto, Japão) a 765 nm, por meio do reagente Folin-Ciocalteu, segundo a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965). Para a quantificação, foi feita uma curva de calibração, utilizando ácido gálico em concentrações de 0 a 500 mg/L. O coeficiente de determinação (R^2) da curva analítica foi de 0,9982. Os resultados foram expressos em mg equivalente de ácido gálico (EAG)/g em base seca (b.s.) de bagaço.

Antocianinas totais

A concentração de antocianinas totais do extrato de bagaço de uva Niágara Rosada foi determinado pelo método de descoloração com bissulfito sódico utilizando espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini-1240, Quioto, Japão) no comprimento de onda de 520 nm, segundo metodologia adaptada de Ribéreau-Gayon e Stonestreet (1965).

A concentração (mg/L) foi determinada a partir de uma curva de calibração obtida com solução padrão de malvidina 3,5-diglicosídeo (mv35diglc), com $R^2 = 0,9994$. Os resultados foram expressos em mg equivalente de mv35diglc/g de bagaço seco.

Atividade antioxidante

Sequestro do radical livre DPPH[•] - O método do radical livre DPPH[•] (2,2- difenil-1-picrihidracil) utilizado foi descrito por Brand-Williams, Curvelier e Berset (1995), com modificações por Mensor et al. (2001). Esta metodologia permite a determinação do valor da eficiência de concentração (EC₅₀). A eficiência de concentração consiste na quantidade de antioxidante necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH[•] em 50%. Os extratos (1,5 mL) em diferentes concentrações (mg/mL) foram adicionados a 1,0 mL de solução de DPPH[•]. Após o tempo de reação de 30 min, a absorvância foi lida em 517 nm em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini 1240, Quioto, Japão). O resultado foi expresso em porcentagem de Atividade Antioxidante (AA) pela fórmula: $AA (\%) = 100 - \{[(Abs_{amostra} - Abs_{branco}) \times 100] / Abs_{controle}\}$, onde, Abs é a absorvância. Também foi preparada curva padrão com Trolox (Sigma Aldrich, USA), e a capacidade antioxidante foi expressa em μ Mol Trolox/g de matéria seca.

Redução do ferro – FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) - A atividade antioxidante dos extratos também foi determinada pelo método da redução do complexo TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) com Fe³⁺, conforme Szydlowska-Czerniak et al. (2008). Em ambiente escuro, foi transferida uma alíquota de 90 μ L da amostra para tubos de ensaio e adicionados 270 μ L de água destilada e 2,7 mL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 Mol/L, 2,5 mL de TPTZ 10 mMol e 2,5 mL de cloreto férrico 20 mMol). A mistura foi homogeneizada em agitador de tubos tipo vórtex (Bioximer, modelo QL-901, Curitiba, Brasil), e mantida em banho de aquecimento (Fisatom, modelo 550, São Paulo, Brasil) a 37°C por 30 min. O coeficiente de determinação da curva utilizando as soluções de Trolox foi de $R^2 = 0,9955$. A absorvância foi medida em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini 1240, Quioto, Japão) a 595 nm e a atividade antioxidante foi expressa em μ Mol Trolox/g.

Análise estatística

As análises estatísticas da composição centesimal, atividade de água e cor, em triplicata; teor de tocoferóis do óleo dos bagaços e análises dos extratos, em duplicata, foram realizadas por meio do teste *t-Student* ao nível de 5% de significância, utilizando-se o *software* Minitab 17.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Bagaços de uva

Caracterização físico-química

Na Tabela 1, em relação à composição centesimal, somente os parâmetros umidade e fibra bruta apresentaram diferença estatística entre as cultivares. O bagaço de uva BRS Lorena foi obtido da vinícola com umidade inicial de 68,92%, já o bagaço de uva Niágara Rosada, oriunda do processo de produção de vinho em escala laboratorial, apresentou

umidade de 69,70%, não apresentando diferença estatística entre as amostras. Corbin et al. (2015) ao trabalharem com bagaço de uva das variedades Sauvignon Blanc e Cabernet Sauvignon, encontraram teores de umidade similares (59 a 67%). Devido a essa alta umidade, o bagaço acaba se tornando um produto altamente perecível, sendo propício para crescimento de micro-organismos, bem como para a degradação de substâncias químicas.

Tabela 1 - Caracterização dos bagaços de uvas liofilizados.

Parâmetros	Cultivares	
	BRS Lorena	Niágara Rosada
<i>Composição centesimal</i>		
Umidade (%)	8,22 ± 0,15 ^a	5,28 ± 0,25 ^b
Lipídios (%)	9,00 ± 0,30 ^a	9,95 ± 0,22 ^a
Proteínas (%)	11,52 ± 0,02 ^a	11,98 ± 0,10 ^a
Cinzas (%)	8,32 ± 0,14 ^a	8,13 ± 0,60 ^a
Fibra bruta (%)	24,36 ± 0,03 ^b	28,14 ± 0,38 ^a
Carboidratos totais*	38,57	36,50
<i>Atividade de água</i>	0,491 ± 0,001 ^a	0,467 ± 0,002 ^b
<i>Atributos da cor</i>		
L*	40,45 ± 0,49 ^b	52,63 ± 0,60 ^a
a*	8,36 ± 0,03 ^b	10,88 ± 0,06 ^a
b*	18,22 ± 0,08 ^b	26,37 ± 0,33 ^a
C*	20,04 ± 0,08 ^b	28,52 ± 0,33 ^a
Hue (°)	65,36 ± 0,11 ^b	67,57 ± 0,15 ^a

* Calculado por diferença.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste *t-Student* ($p > 0,05$).

Por outro lado, as cascas de uvas contêm grande quantidade de enzimas, dentre elas as polifenoloxidasas, que causam a oxidação dos compostos fenólicos e podem, assim, influenciar o processo de escurecimento (Torres et al., 2010). Por estes motivos, a utilização de bagaço de uva fresca é inviável e, portanto, requer um método de secagem para sua preservação, e essa escolha é de suma importância uma vez que pode influenciar na disponibilidade dos compostos bioativos presentes no bagaço de uva.

Com o intuito de preservar os compostos bioativos, a liofilização foi o método de secagem escolhido neste trabalho. Diversos estudos quando comparam os métodos de secagem convencional em estufa e liofilização, demonstraram que os métodos de secagem nos quais o calor foi aplicado causaram mais perdas de compostos fenólicos e atividade antioxidante quando comparados ao método de liofilização (An et al., 2016; Michalska et al., 2016).

Depois de serem liofilizados e triturados, os bagaços tiveram suas umidades reduzidas para 8,22 e 5,28%, para as uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, respectivamente, apresentando-se dentro dos padrões exigidos pela RDC 23/2005, que estabelece um teor máximo de umidade de 15% para farinhas obtidas de frutos e sementes (Brasil, 2005).

Durante a secagem ocorre a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade, o que auxilia no processo de extração do óleo por solvente (Schwartzberg, 1987), tendo grande importância para o rendimento obtido neste estudo, que variou de 9-10%. Estes valores foram quase três vezes maiores do que o encontrado por Pereira et al. (2019), de

3,55% ao estudarem extração líquida pressurizada de compostos bioativos de bagaço de uva.

Sementes de uva contêm 8-15% de lipídios com altos níveis de ácidos graxos insaturados, oleico e linoleico, que representam mais de 89% da composição total do óleo, e são muito utilizadas na indústria farmacêutica. Como as sementes compõem uma boa parte do bagaço, cerca de 47% (Zhang et al., 2017), este parâmetro é relevante, quando se trata em reaproveitamento deste resíduo, principalmente quando usada na indústria farmacêutica (Beres et al., 2017).

Os valores de proteínas para BRS Lorena (11,52%) e Niágara Rosada (11,98%), foram próximos aos encontrados por Pereira et al. (2019) (12%) e Deng, Penner e Zhao (2011), ao analisarem bagaços das variedades de uvas Cabernet Sauvignon (12,34%), Merlot (11,26%) e Pinot Noir (12,13%). Em contrapartida foram maiores aos encontrados para as variedades Muller Thurgau (6,54%) e Morio Muscat (5,38%).

O teor de cinzas indica a quantidade de minerais presentes nos alimentos como fósforo, magnésio, ferro, zinco, sódio e cálcio. Os bagaços apresentaram elevados percentuais de cinzas, 8,32% para a uva BRS Lorena e 8,13% para a uva Niágara Rosada. Outros autores reportaram valores variando entre 2,5-8,1% (Muhlack; Nayak et al., 2018; Potumarthi; Jeffery, 2018).

O bagaço de uva é uma interessante fonte de fibras (Sant'Anna et al., 2012), tornando-se um excelente candidato para aplicações nutricionais, médicas e alimentícias. Além de oferecer funcionalidades fisiológicas, a fibra alimentar vem sendo associada a potenciais benefícios para a saúde, atribuídos às ligninas, e elevados teores de lignina Klason e polifenóis não extraíveis nos bagaços de uvas de vinho, o que a torna interessante para várias aplicações industriais (Apolinar-Valiente et al., 2015). Neste estudo, avaliou-se o percentual de fibra bruta dos bagaços, onde o bagaço de uva Niágara Rosada apresentou a maior porcentagem, 28,14%.

O componente dominante em ambas as cultivares foram os carboidratos, calculados por diferença. A uva BRS Lorena apresentou teor de carboidratos (38,57%), um pouco maior que uva Niágara Rosada (36,50%), o que pode ser devido ao fato de que o bagaço de uva da produção de vinho branco não passa por fermentação. Corbin et al. (2015), ao pesquisarem o bagaço de uva das variedades Cabernet Sauvignon e Sauvignon Blanc como fonte de carboidratos para produção de bioetanol, encontraram teores de carboidratos totais de 31,4 e 53,9%, respectivamente.

Pedras et al. (2017), ao analisarem a composição do bagaço seco da uva do vinho branco, encontraram 41,8% para carboidratos solúveis, que ele atribuiu ao elevado teor de glicose e frutose.

Os carboidratos residuais que permanecem no bagaço após o esmagamento das uvas são predominantemente monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos solúveis em água e polissacarídeos estruturais insolúveis em água da parede celular. Os carboidratos solúveis podem ser extraídos com o mínimo de energia e podem ser usados diretamente como substrato bruto para fermentação, enquanto os polissacarídeos da parede celular precisam ser liberados através de pré-tratamento e sacarificação (Corbin et al., 2015).

A atividade de água quantifica a água disponível para crescimento de micro-organismos e reações que causam deterioração dos produtos. Portanto, tendo em vista que possibilita prever a estabilidade dos alimentos, é considerada de grande importância para a indústria de alimentos (Franco; Landgraf, 2003).

Os resultados encontrados neste trabalho para atividade de água foram 0,49 para farinha de uva BRS Lorena e 0,47 para farinha de uva Niágara Rosada, valores considerados baixos e seguros, visto que valores de atividade de água abaixo de 0,6 reduzem drasticamente a possibilidade de crescimento de micro-organismos e as atividades das reações deterioradoras dos alimentos (Fellows, 2006). Resultados similares foram encontrados por Machado et al. (2020) ao caracterizarem farinha de resíduo de uvas Isabel e BRS Violeta oriundo da produção de suco, obtiveram 0,44 de atividade de água.

Em relação aos parâmetros de cor (Tabela 1), a farinha de BRS Lorena apresentou menor luminosidade, quando comparada com a de uva Niágara Rosada, considerando que o valor de L^* varia de 0 (preto) a 100 (branco) e as amostras mais escuras possuem valores de L^* mais baixos. Os valores da coordenada de cor a^* se aproximaram da coloração vermelha. No que diz respeito à coordenada de b^* , cujo valor varia de azul (-) a amarelo (+), as farinhas do presente estudo apresentaram tendência para o amarelo.

A cromaticidade (C), conforme o CIE (1978) está diretamente relacionada à pureza da cor da amostra. Assim, quanto mais forte e brilhante for a cor, mais distante da origem das coordenadas estarão os resultados, estando, portanto, esta variável relacionada à intensidade do atributo cor. A farinha de uva Niágara Rosada, apresentou coloração mais intensa, por outro lado a de uva BRS Lorena apresentou coloração menos intensa, talvez por ser aquela que apresentou menor luminosidade.

De acordo com o sistema CIELAB (CIE, 1978), ângulo Hue ou ângulo de cor, caracteriza a tonalidade da amostra analisada. Por se tratar de uma coordenada cilíndrica, diretamente relacionada às coordenadas a^* e b^* , varia de 0° a 360° de acordo com o tom da cor apresentada. As colorações aproximaram-se do croma amarelo.

Teor de tocoferóis

Os óleos vegetais são uma fonte importante de tocoferóis, e o interesse por eles tem aumentado, pois são compostos essenciais, assim, devem ser fornecidos por meio da dieta em pequenas quantidades (Robledo et al., 2013). Os tocoferóis são excelentes antioxidantes, que além de auxiliarem na prevenção da oxidação de lipídios, que resultaria na formação de compostos indesejáveis que provocam a deterioração do óleo, apresentam papéis importantes na prevenção de doenças associadas ao envelhecimento, doenças cardiovasculares e doença de Alzheimer (Zhang et al., 2019).

Na Tabela 2, é possível observar que todos os isômeros de tocoferóis foram detectados nos óleos extraídos do bagaço de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada. Dentre as cultivares, o isômero α -tocoferol apresentou maior quantidade no óleo de BRS Lorena. Em relação aos isômeros β - e δ -tocoferol, as amostras não apresentaram diferença significativa entre as cultivares de uva. Resultados similares nesta pesquisa para α - e δ -tocoferol foram encontrados por Silva e Jorge (2017), ao analisarem óleo de sementes de uva (*Vitis labrusca* L.) de resíduo agroindustrial, obtendo 12,37 mg/kg de α -tocoferol e 12,8 mg/kg de δ -tocoferol.

O óleo extraído do bagaço de Niágara Rosada se destacou em relação aos tocoferóis totais, devido a sua grande quantidade de γ -tocoferol. Este é considerado o isômero de grande potencial antioxidante, que ajuda a proteger os ácidos graxos insaturados da oxidação lipídica. De acordo com o *Codex Alimentarius* (2009), o óleo de uva tem em torno de 115-205 mg/kg de γ -tocoferol, resultado próximo ao encontrado neste estudo. Fatores genéticos, tipo de cultivar e condições ambientais, entre outros, podem explicar diferenças entre teores de tocoferóis em meio às diferentes fontes vegetais, o que pode explicar a baixa quantidade deste isômero encontrado no óleo extraído da farinha do bagaço de BRS Lorena.

A vitamina E natural existe em oito formas diferentes: quatro tocoferóis e quatro tocotrienóis, sendo o α -tocoferol a forma mais ativa da vitamina E e também um poderoso antioxidante biológico (San Andrés; Otero; Vera, 2011). As cultivares BRS Lorena e Niágara Rosada apresentaram valores de 31,41 e 43,81 mg/kg, respectivamente.

Tabela 2 - Composição de tocoferóis (mg/kg) nos óleos dos bagaços de uvas.

Tocoferóis (mg/kg)	Cultivares	
	BRS Lorena	Niágara Rosada
α -tocoferol	18,65 $\pm$ 0,48 ^a	12,25 $\pm$ 0,21 ^b
β -tocoferol	15,20 $\pm$ 0,25 ^a	12,60 $\pm$ 0,20 ^a
γ -tocoferol	31,52 $\pm$ 0,31 ^b	113,05 $\pm$ 0,21 ^a
δ -tocoferol	15,09 $\pm$ 0,29 ^a	14,64 $\pm$ 0,38 ^a
Totais	80,46 $\pm$ 0,71 ^b	152,54 $\pm$ 0,70 ^a
Vitamina E*	31,41 $\pm$ 0,51 ^a	43,81 $\pm$ 0,3 ^b

*Quantidade de vitamina E (mg/kg) = α -tocoferol + (β -tocoferol + γ -tocoferol) x 0,25 + δ -tocoferol x 0,01. Médias $\pm$ desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste *t-Student* ($p > 0,05$).

Análises nos extratos

Os percentuais para rendimento de extração foram: 7,47% para os extratos de uvas BRS Lorena e 8,09% para Niágara Rosada (Tabela 3). Resultados inferiores foram encontrados por Tournour et al. (2015), que analisando extratos hidroalcoólicos (80% v/v) de bagaços de Touriga Nacional, Touriga Franca e Tinta Roriz, obtiveram valores que variaram de 3,8-6,5%.

Tabela 3 - Rendimento, compostos fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante dos extratos de bagaços de uva.

Análises	Cultivares	
	BRS Lorena	Niágara Rosada
Rendimento (%)	7,47 $\pm$ 0,37 ^a	8,09 $\pm$ 0,07 ^a
Compostos fenólicos totais (mg EAG/g)	16,47 $\pm$ 0,37 ^b	33,60 $\pm$ 0,41 ^a
Antocianinas totais (mg mv35diglc/g)	—	8,49 $\pm$ 0,60
Atividade antioxidante		
DPPH* (AA%)	49,24 $\pm$ 0,21 ^a	51,05 $\pm$ 0,08 ^a
DPPH* (μ Mol Trolox/g)	4,31 $\pm$ 0,31 ^b	7,26 $\pm$ 0,29 ^a
EC ₅₀ (mg/mL)	15,29 $\pm$ 0,27 ^a	12,68 $\pm$ 0,07 ^a
FRAP (μ Mol Trolox/g)	51,30 $\pm$ 0,45 ^b	58,99 $\pm$ 0,16 ^a

EC₅₀ é definido como a concentração suficiente para obter 50% do efeito máximo, estimado em 100%. Médias $\pm$ desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste *t-Student* ($p > 0,05$).

O rendimento de extração pode ser influenciado pelas condições em que o processo é realizado, incluindo o tipo de método, solvente, temperatura e tempo. O uso de misturas binárias, por exemplo, pode ter um efeito sinérgico: enquanto um solvente aumenta a solubilidade de compostos alvo, o outro pode favorecer sua dessorção, aumentando os rendimentos de extração (Pradal et al., 2016; Pereira et al., 2019).

A extração por métodos convencionais requer tempos prolongados e quantidades relativamente grandes de solvente. Já a extração assistida por ultrassom, utilizada neste trabalho, é uma técnica não convencional, onde seus efeitos mecânicos proporcionam uma maior penetração do solvente nos materiais celulares, promovendo a transferência de massa, enquanto o rompimento das paredes celulares facilita a liberação de seu conteúdo. Esta técnica melhora consideravelmente a extração de componentes bioativos, principalmente os sensíveis ao calor por utilizar temperaturas de processamento mais baixas, tempo de processamento reduzido e menores volume de solvente (González-Centeno et al., 2015; Bonfigli et al., 2017).

A concentração dos compostos fenólicos totais presentes no extrato de bagaço de uva BRS Lorena foi de 16,47 mg de equivalente de ácido gálico (EAG) por grama de extrato seco (Tabela 3). Os resultados mostraram que o extrato de uva Niágara Rosada foi significativamente maior (33,60 mg EAG/g). Outros autores, que pesquisaram bagaços de uva de vinho branco e tinto, também relataram que o conteúdo de compostos fenólicos totais é normalmente menor em bagaço de uva branca quando comparada com bagaços de uvas tintas (Pedras et al., 2017; Pintać et al., 2018).

Valores próximos foram encontrados por Deng, Penner e Zhao (2011) para bagaço de uva branca das variedades Muller Thurgau e Morio Muscat, 15,8 e 11,6 mg EAG/g, respectivamente; em extratos obtidos por ultrassom, sendo a solução extratora composta por 0,1% de HCl, 70% de acetona e 29,9% de H₂O (v/v/v).

A escolha de um solvente ideal para a extração de compostos fenólicos do bagaço de uva depende de muitos fatores, dos quais o principal é quais classes de compostos que precisam ser obtidas. Pintać et al. (2018), ao trabalharem com vários solventes como metanol, etanol, água, acetona, acetato de etila e suas combinações, obtiveram rendimentos significativos na extração, simplesmente mudando alguns de seus solventes. Como no caso dos extratos de bagaço de uva branca das variedades Italian Reisling Agner e Italian Reisling Bajilo, que apresentaram teores de compostos fenólicos de 16,9 e 24,1 mg EAG/g quando extraídas com etanol:água (80:20, v/v) e, 41,9 e 51,4 mg EAG/g com acetato de etila, respectivamente.

O tipo de solvente, composição e sua polaridade foram relatados para terem efeito contributivo sobre o rendimento da extração, já que os compostos vegetais a serem extraídos apresentam natureza distinta e polaridades diferentes. Devido à polaridade dos solventes, o etanol e o metanol são os solventes mais indicados como meios extratores para determinação de compostos fenólicos totais, entretanto, o metanol, não é indicado para uso em alimentos (Nayak et al., 2018).

Os dados apresentados neste trabalho mostraram que os extratos hidroalcoólicos obtidos de bagaço de uva Niágara Rosada exibiram propriedades antioxidantes satisfatórias e comparáveis com outros dados publicados em termos de compostos fenólicos totais. Rockenbach et al. (2011) obtiveram 32,62 mg EAG/g e Sant'Anna et al. (2012) reportaram

28,96 mg EAG/g para bagaço de uva Isabel. Pereira et al. (2019) encontraram em bagaço de uva tinta valores entre 16,08-36,74 mg EAG/g. Deng, Penner e Zhao (2011) conseguiram 26,7 mg EAG/g para Cabernet Sauvignon, 25 mg EAG/g para Merlot e 21,4 mg EAG/g para Pinot.

Outros autores, entretanto, obtiveram valores superiores como Pintać et al. (2018), 64,8 mg EAG/g para Cabernet Sauvignon e 61,4 para Merlot, em extratos hidroalcoólicos. Tournour et al. (2015), pesquisando o bagaço de quatro variedades de uva, encontraram valores entre 69,3-131,7 mg EAG/g.

O teor de compostos fenólicos totais varia entre as diferentes variedades de uvas e isto é influenciado pela localização, cultivo e condições ambientais. Além disso, sabe-se que as condições experimentais de extração, como solvente, temperatura, tempo, desempenham um papel significativo na recuperação dos compostos fenólicos nos extratos de bagaço (Nayak et al., 2018; Pereira et al., 2019).

Para o bagaço de uva, o etanol tem sido o solvente extrativo mais utilizado, devido à sua presença natural nos vinhos, por ser seguro, não tóxico, podendo ser aplicado em alimentos e por ser ecologicamente correto, quando comparado com outros solventes orgânicos, como o metanol. Além disso, características físico-químicas (baixo ponto de ebulição) tornam as operações de recuperação de solvente mais fáceis e com menor custo energético (Tournour et al., 2015).

As antocianinas são uma das principais classes de compostos fenólicos presentes em uvas tintas, estão concentradas principalmente na casca, exceto em poucas variedades que possuem também polpa pigmentada. Os pigmentos antociânicos majoritários em uvas são malvidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo, delfinidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo (Han et al., 2019). Sendo assim, bagaços obtidos a partir do vinho tinto são uma boa fonte de antocianinas (Bonfigli et al., 2017). O conteúdo de antocianinas totais encontrado no bagaço de uva Niágara Rosada (Tabela 3) foi de 8,49 expresso em mg malvidina-3-5diglicosídeo por g de extrato seco, valor este superior aos encontrados por Moreno, Cocero e Rodríguez-Rojo (2018), 3,72 mg mv35diglc/g e Sant'Anna et al. (2012), 0,96 mg mv35diglc/g.

Rockenbach et al. (2011) relataram diferentes concentrações de antocianinas monoméricas, 1,84; 3,94; 7,02 e 11,22 mg mv3glc/g bagaço, em quatro diferentes variedades de uvas: Isabel, Merlot, Cabernet Sauvignon e Bordeaux, respectivamente, obtidas por extração com agitação mecânica. Resultados similares também foram relatados por Pereira et al. (2019), em bagaços de uva obtidos por extração líquido pressurizada, onde o conteúdo de antocianinas variou de 1,90-10,21 mg mv35diglc/g. Assim, como na recuperação dos compostos fenólicos, o rendimento de extração das antocianinas varia em função do método de extração, tecnologia de processamento, cultivar, genética e clima (Deng; Penner; Zhao, 2011).

Outro problema encontrado em relação à extração das antocianinas, é que são altamente influenciadas pela temperatura. Altas temperaturas podem reduzir a recuperação de antocianinas, uma vez que estes compostos são termicamente sensíveis e, portanto, podem ser facilmente degradados. A degradação de antocianinas pode ser causada principalmente por oxidação, clivagem de ligações covalentes ou aumento das reações de

oxidação devido ao processamento térmico (Pereira et al., 2019). Por esse motivo, métodos que utilizam calor não são indicados para este tipo de extração.

O DPPH[•] permite a avaliação do comportamento antioxidante dos compostos através da capacidade de sequestrar radical livre em determinado período de tempo (Tournour et al., 2015). Os valores de atividade antioxidante (AA%) atingidos pelo método do radical livre DPPH[•] foram 49,24 e 51,05%, respectivamente, para os extratos de BRS Lorena e Niágara Rosada (Tabela 3). Ambos os extratos apresentaram poder antioxidante satisfatório, não diferindo entre si pelo teste *t-Student*, ao nível de 5% de significância. Entretanto, melhores atividades antioxidantes foram relatadas na literatura (70,9-83,4%) em extratos de bagaço de uva de espécies *Vitis vinifera* L. (Pinotage, Shiraz e Sauvignon), extraídos em solução de acetona:água:ácido clorídrico (70:29,9:0,1, v/v/v) em banho de ultrassom (Chikwanha et al., 2018).

Além de se expressar os resultados de DPPH[•] em porcentagem de atividade antioxidante, tem-se a possibilidade de interpretar os dados por meio de curva de dose-resposta de um antioxidante padrão, neste caso, Trolox, e os resultados podem ser expressos como concentração equivalente.

O extrato de bagaço de uva BRS Lorena apresentou 4,31 µMol Trolox/g de extrato seco, resultado significativamente menor ao encontrado para o extrato de bagaço de uva Niágara Rosada, 7,26 µMol Trolox/g. Nayak et al. (2018) ao estudarem extratos de bagaço de uva Cabernet, com diferentes solventes, conseguiram maiores atividades antioxidantes, 10,3 µMol Trolox/g, em extratos hidroalcoólicos, do que em extratos aquosos, 3,75 µMol Trolox/g.

Tournour et al. (2015) relataram baixas atividades antioxidantes, 0,52, 0,87, 1,09 e 0,81 µMol Trolox/g, em diferentes variedades de uvas, Touriga Nacional, Touriga Franca, Tinta Roriz e um mix de Tempranillo e Aragonéz, respectivamente, obtidas por extração empregando etanol:água (80:20, v/v) com agitação mecânica.

A atividade antioxidante dos compostos, representada pelo valor de EC₅₀, é calculada pela redução de 50% da concentração inicial de DPPH[•]. Assim, quanto menor o valor de EC₅₀, maior o poder antioxidante do composto analisado. Os valores de EC₅₀, obtidos por regressão linear, para os extratos de bagaço de uva BRS Lorena (15,29 mg/mL) e Niágara Rosada (12,68 mg/mL), apresentaram bons coeficientes de determinação, 0,9999 e 0,9884, respectivamente. Resultados estes, que demonstraram boa atividade antioxidante, superiores ao relatado por Pedras et al. (2017), 20,8 e 35,1 mg/mL, ao analisarem extratos de bagaço de uva branca.

O extrato de uva Niágara Rosada apresentou maior poder redutor, 58,99 µMol Trolox/g de extrato seco, pelo método FRAP em relação ao extrato de uva BRS Lorena, 51,30 µMol Trolox/g. Resultados similares foram relatados por Chikwanha et al. (2018), analisando extratos das uvas Pinotage (47 µMol Trolox/g), Sauvignon Blanc (49,7 µMol Trolox/g) e Shiraz (50,7 µMol Trolox/g). Em outro estudo, González-Centeno et al. (2015), ao avaliarem extratos de uva tinta Syrah, obtidos por ultrassom, encontraram valor médio de 18,3 µMol Trolox/g.

Vários são os fatores que podem influenciar significativamente na capacidade antioxidante final: i) composição da matéria-prima (afetada pela variedade, condições agrícolas, sazonais e climáticas), ii) condições de processamento e, iii) condições de

extração (polaridade do solvente, tamanho da partícula, relação solvente/sólido, umidade inicial, tempo, temperatura e número de etapas de extração) (Franco et al., 2018).

A partir dos resultados obtidos de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, pode-se verificar que estes possuem potencial para eliminar os radicais livres e reduzir compostos oxidantes.

CONCLUSÕES

Os bagaços de uvas, BRS Lorena e Niágara Rosada, mostraram-se bastante semelhantes em sua composição centesimal, diferenciando-se apenas no teor de umidade e fibra bruta.

O óleo extraído do bagaço de Niágara Rosada se destacou em relação aos tocoferóis totais (152,54 mg/kg), devido a sua grande quantidade de γ -tocoferol (113,05 mg/kg). Todos os isômeros de tocoferóis foram detectados nos óleos extraídos dos bagaços. Dentre as cultivares, o isômero α -tocoferol apresentou maior quantidade no óleo de BRS Lorena.

O extrato de bagaço de uva Niágara Rosada apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos DPPH e FRAP, além de conter antocianinas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de doutorado e produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

AN, K.; ZHAO, D.; WANG, Z.; WU, J; XU, Y; XIAO, G. Comparison of different drying methods on Chinese ginger (*Zingiber officinale Roscoe*): changes in volatiles, chemical profile, antioxidant properties, and microstructure. **Food Chemistry**, v. 197, p. 1292-1300, 2016.

AOAC, Association of Official Analytical Chemists-. **Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemists**. 18 ed. Gaithersburg: Maryland, 2005.

AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.

APOLINAR-VALIENTE, R.; ROMERO-CASCALES, I.; GÓMEZ-PLAZA, E.; LÓPEZ-ROCA, J. M.; ROS-GARCÍA, J. M. The composition of cell walls from grape marcs is affected by grape origin and enological technique. **Food Chemistry**, v. 167, p. 370-377, 2015.

BAŞTÜRK, A.; CEYLAN, M. M.; ÇAVUŞ, M.; BORAN, G.; JAVIDIPOUR, I. Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. **LWT - Food Science and Technology**, v. 89, p. 358-364, 2018.

BERES, C.; COSTA, G. N. S.; CABEZUDO, I.; SILVA-JAMES, N. K.; TELES, A. S. C.; CRUZ, A. P. G.; MELLINGER-SILVA, C.; TONON, R. V.; CABRAL, L. M. C.; FREITAS, S. P. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: a review. **Waste Management**, v. 68, p. 581-594, 2017.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal Biochemistry Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BONFIGLI, M.; GODOY, E.; REINHEIMER, M. A.; SCENNA, N. J. Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 207, p. 56-72, 2017.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 23, de 15 de fevereiro de 2005. “Dispõe sobre regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria”. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 9, 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de mar. de 2025.

CHIKWANHA, O. C.; RAFFRENATO, E.; OPARA, U. L.; FAWOLE, O. A.; SETATI, M. E.; MUCHENJE, V.; MAPIYE, C. Impact of dehydration on retention of bioactive profile and biological activities of different grape (*Vitis vinifera* L.) pomace varieties. **Animal Feed Science and Technology**, v. 244, p. 116-127, 2018.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex standard for named vegetable oils: codex stan 210-1999**. Roma: Codex Alimentarius, v. 10, 2009.

CORBIN, K. R.; HSIEH, Y. S. Y.; BETTS, N. S.; BYRT, C. S.; HENDERSON, M.; STORK, J.; DEBOLT, S.; FINCHER, G. B.; BURTON, R. A. Grape marc as a source of carbohydrates for bioethanol: chemical composition, pre-treatment and saccharification. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 76-83, 2015.

DENG, Q.; PENNER, M. H.; ZHAO, Y. Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2712-2720, 2011.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006.

FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos Alimentos**. 2 ed. São Paulo: Atheneu, 2003.

FRANCO, D.; RODRÍGUEZ-AMADO, I.; AGREGÁN, R.; MUNEKATA, P. E. S.; VÁZQUEZ, J. A.; BARBA, F. J.; LORENZO, J. M. Optimization of antioxidants extraction from peanut skin to prevent oxidative processes during soybean oil storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 88, p. 1-8, 2018.

GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; COMAS-SERRA, F.; FEMENIA, A.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 506-514, 2015.

GOULA, A. M.; THYMIATIS, K.; KADERIDES, K. Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 132-144, 2016.

HAN, F.; YANG, P.; WANG, H.; FERNANDES, I.; MATEUS, N.; LIU, Y. Digestion and absorption of red grape and wine anthocyanins through the gastrointestinal tract. **Trends in Food Science and Technology**, v. 83, p. 211-224, 2019.

LEOPOLDINI, M.; RUSSO, N.; TOSCANO, M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 288-306, 2011.

MACHADO, T. O. X.; GUEDES, T. J. F. L.; FERREIRA, T. O.; MELO, B. C. A. Caracterização de farinha de resíduo de uvas Isabel precoce e “BRS Violeta” oriundo da produção de suco. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 19260-19268, 2020.

MELO, P. S.; ARRIVETTI, L. O. R.; DE ALENCAR, S. M.; SKIBSTED, L. H. Antioxidative and prooxidative effects in food lipids and synergism with α -tocopherol of açai seed extracts and grape rachis extracts. **Food Chemistry**, v. 213, p. 440-449, 2016.

MENSOR, L. L.; MENEZES, F. S.; LEITÃO, G. G.; REIS, A. S.; SANTOS, T. C.; COUBE, C. S.; LEITÃO, S. G. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, v. 15, n. 2, p. 127-130, 2001.

MICHALSKA, A.; WOJDYŁO, A.; LECH, K.; ŁYSIAK, G. P.; FIGIEL, A. Physicochemical properties of whole fruit plum powders obtained using different drying technologies. **Food Chemistry**, v. 207, p. 223-232, 2016.

MORENO, T.; COCERO, M. J.; RODRÍGUEZ-ROJO, S. Storage stability and simulated gastrointestinal release of spray dried grape marc phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 112, p. 96-107, 2018.

MUHLACK, R. A.; POTUMARTHI, R.; JEFFERY, D. W. Sustainable wineries through waste valorization: A review of grape marc utilization for value-added products. **Waste Management**, v. 72, p. 99-118, 2018.

NAYAK, A.; BHUSHAN, B.; ROSALES, A.; TURIENZO, L. R.; CORTINA, J. L. Valorization potential of Cabernet grape pomace for the recovery of polyphenols: process intensification, optimization and study of kinetics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 109, p. 74-85, 2018.

PEDRAS, B.; SALEMA-OOM, M.; SÁ-NOGUEIRA, I.; SIMÕES, P.; PAIVA, A.; BARREIROS, S. Valorization of white wine grape pomace through application of

subcritical water: analysis of extraction, hydrolysis, and biological activity of the extracts obtained. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, p. 138-144, 2017.

PEIXOTO, C. M.; DIAS, M. I.; ALVES, M. J.; CALHELHA, R. C.; BARROS, L.; PINHO, S. P.; FERREIRA, I. C. F. R. Grape pomace as a source of phenolic compounds and diverse bioactive properties. **Food Chemistry**, v. 253, p. 132-138, 2018.

PEREIRA, D. T. V.; TARONE, A. G.; CAZARIN, C. B. B.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from grape marc. **Journal of Food Engineering**, v. 240, p. 105-113, 2019.

PINTAĆ, D.; MAJKIĆ, T.; TOROVIĆ, L.; ORČIĆ, D.; BEARA, I.; SIMIN, N.; MIMICA-DUKIĆ, N.; LESJAK, M. Solvent selection for efficient extraction of bioactive compounds from grape pomace. **Industrial Crops and Products**, v. 111, p. 379-390, 2018.

PRADAL, D.; VAUCHEL, P.; DECOSSIN, S.; DHULSTER, P.; DIMITROV, K. Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 137-146, 2016.

RIBÉREAU-GAYON, P.; STONESTREET, E. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 9, p. 2649-2652, 1965.

ROBLEDO, S. N.; ZACHETTI, V. G. L.; ZON, M. A.; FERNÁNDEZ, H. Quantitative determination of tocopherols in edible vegetable oils using electrochemical ultra-microsensors combined with chemometric tools. **Talanta**, v. 116, p. 964-971, 2013.

ROCKENBACH, I. I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; CALIARI, V.; GENOVESE, M. I.; GONALVES, A. E. S. S.; FETT, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, n. 1, p. 174-179, 2011.

SAN ANDRÉS, M. P.; OTERO, J.; VERA, S. High performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of α -, γ - and δ -tocopherol in vegetable oils in presence of hexadecyltrimethylammonium bromide/n-propanol in mobile phase. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1470-1474, 2011.

SANT'ANNA, V.; BRANDELLI, A.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts. **Separation and Purification Technology**, v. 100, p. 82-87, 2012.

SCHWARTZBERG, H. G. Leaching-organic material. In: **Handbook of Separation process technology**. New York: J. Wiley, 1987. p. 1010.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of

rapeseed and olive oils. **Journal of The American Oil Chemists'Society**, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

TORRES, C.; DÍAZ-MAROTO, M. C.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I.; PÉREZ-COELLO, M. S. Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles and phenolics composition of grape skin. **Analytica Chimica Acta**, v. 660, n. 1-2, p. 177-182, 2010.

TOURNOUR, H. H.; SEGUNDO, M. A.; MAGALHÃES, L. M.; BARREIROS, L.; QUEIROZ, J.; CUNHA, L. M. Valorization of grape pomace: extraction of bioactive phenolics with antioxidant properties. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 397-406, 2015.

ZHANG, L.; WANG, S.; YANG, R.; MAO, J.; JIANG, J.; WANG, X.; ZHANG, W.; ZHANG, Q.; LI, P. Simultaneous determination of tocopherols, carotenoids and phytosterols in edible vegetable oil by ultrasound-assisted saponification, LLE and LC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 289, 2018, p. 313-319, 2019.

ZHANG, N.; HOADLEY, A.; PATEL, J.; LIM, S.; LI, C. Sustainable options for the utilization of solid residues from wine production. **Waste Management**, v. 60, p. 173-183, 2017.

Capítulo 2

AVALIAÇÃO DOS ÓLEOS DE FRITURA E ANÁLISE SENSORIAL DAS BATATAS FRITAS EM ÓLEOS DE SOJA, GIRASSOL E COCO

Andressa Alves Pinheiro¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: Óleos compostos são definidos como a junção de dois ou mais tipos de óleos que podem conferir melhorias nas características nutricionais e físico-químicas, além de aumentar a diversidade de ácidos graxos presentes. Os óleos de soja e girassol são predominantemente poli e monoinsaturados, respectivamente, o que os tornam mais instáveis sob elevadas temperaturas e susceptíveis à oxidação. Por outro lado, o óleo de coco, saturado, tem menor potencial para oxidação e possui elevada estabilidade oxidativa. Óleos compostos podem ser altamente benéficos e servirem como alternativas para consumidores e indústria alimentícia. Portanto, os objetivos do presente trabalho foram avaliar os óleos quando submetidos a altas temperaturas, e, verificar sensorialmente, a aceitação e a diferença no sabor de batatas fritas. Os óleos de soja (S), girassol (G), coco (C) e os compostos soja:coco (SC – 75:25, v/v) e girassol:coco (GC – 75:25, v/v) foram avaliados quanto às propriedades físico-químicas, sob fritura (180°C/4 horas). A análise sensorial de batatas fritas nos óleos S, SC, G e GC foi realizada por meio dos testes triangular de similaridade e afetivo com escala hedônica de 9 pontos. Na fritura de batatas, SC e GC apresentaram maior índice de estabilidade oxidativa e menor oxidação quando comparados a S e G. Na análise sensorial, em relação ao sabor, o óleo SC não se diferenciou estatisticamente do S, enquanto o GC se diferenciou do G. Portanto, é viável a aplicação de óleos compostos como SC e GC em processos que envolvam elevadas temperaturas.

Palavras chaves: aquecimento; óleos compostos; qualidade físico-química e sensorial.

INTRODUÇÃO

Um óleo composto é definido como uma mistura de dois ou mais tipos de óleos, que tem por intuito conferir melhorias nas características nutricionais, ampliar a diversidade de ácidos graxos presentes, aumentar a estabilidade oxidativa, modificar as características físico-químicas, oferecer ao consumidor produtos de menores custos, dentre outros (O'Brien, 2008).

O óleo de soja é constituído principalmente por ácidos graxos insaturados, ($\omega 3$ e $\omega 6$), altamente benéficos para a saúde, pois podem reduzir os níveis de colesterol e LDLc presentes no sangue e neutralizar os níveis da proteína da hepatite C no metabolismo lipídico (Miyoshi et al., 2011). Contém compostos minoritários importantes, os fitosteróis (β -sitosterol, campesterol e estigmasterol) (Codex Alimentarius, 2015). Apresenta algumas vantagens quando comparado com outros óleos vegetais, destacando-se a alta produção brasileira do grão, o baixo custo de fabricação do óleo e o preço de venda acessível. Por outro lado, também apresenta algumas desvantagens, como a baixa estabilidade oxidativa em processos envolvendo elevadas temperaturas, devido à presença dos ácidos poli-insaturados que fazem com que o óleo se oxide facilmente (Gunstone, 2011).

O óleo de girassol médio oleico quando comparado a outros óleos vegetais, apresenta elevadas estabilidades oxidativa e térmica devido à grande quantidade de ácido oleico (Seiler; Gulya, 2016). Contém componentes minoritários presentes como campesterol, β -sitosterol, α -tocoferol, β -tocoferol, etc. (Codex Alimentarius, 2015). Apresenta cor clara e sabor suave, elevado ponto de fumaça e é principalmente utilizado como molho para saladas e em fritura, além de ser ingrediente para fabricação de manteigas e margarinas (Sánchez-Muniz; Bastida; Benedí, 2016; Munder; Argyropoulos; Muller, 2017).

A utilização do óleo de coco tem aumentado devido aos possíveis efeitos na saúde e maior estabilidade oxidativa, ocasionada principalmente pelos ácidos graxos saturados de cadeia média, majoritariamente o ácido láurico (C12:0) com aproximadamente 50% do total de ácidos graxos (Nitbani et al., 2016). A composição em ácidos graxos do óleo de coco contribui para o bom funcionamento do corpo humano, além de auxiliar na absorção de outros nutrientes como vitaminas e minerais. Por ser rico em ácidos graxos de cadeia média, o óleo de coco é rapidamente hidrolisado por lipases.

O processo de fritura consiste na imersão do alimento em um banho de óleo ou gordura que esteja em altas temperaturas (Koh; Surh, 2015). Durante a fritura, diversos componentes presentes nos alimentos podem ser perdidos, tanto por lixiviação como a umidade, ou mesmo degradados como o ácido ascórbico. Além disso, podem ocorrer mudanças físicas e químicas no óleo. As mudanças físicas são aumento de viscosidade, escurecimento da cor, formação de espuma e diminuição do ponto de fumaça. Enquanto, as mudanças químicas são hidrólise, oxidação, polimerização, diminuição da instauração de ácidos graxos e decomposição de compostos em peróxidos, aldeídos, epóxidos e acrilamida, que podem agravar o risco de obesidade e outras doenças (Ghidurus et al., 2010). Por outro lado, esse processo promove a formação de características sensoriais desejadas no alimento, como sabor, cor característica, sensação de saciedade e textura crocante (Vauvre et al., 2014).

A qualidade do produto final, após a fritura, está diretamente ligada a qualidade do óleo utilizado. O alimento frito pode absorver de 5 a 40% do óleo de fritura, dependendo do tipo de alimento (Rossel, 1998). Para melhorar a qualidade do óleo, aumentando sua estabilidade oxidativa e durabilidade, algumas técnicas podem ser implementadas, como o uso de óleos compostos, a busca por novas espécies de vegetais que produzam óleos mais estáveis ou o uso de antioxidantes sintéticos e naturais (Chammem et al., 2015).

Algumas atribuições sensoriais podem ser avaliadas nos alimentos fritos, destacando-se aparência, cor, sabor, aroma, viscosidade, mastigabilidade, crocância e textura (Silva; Duarte; Cavalcanti-Mata, 2010). A aparência e a cor são os fatores dominantes para a escolha de um determinado produto. Assim, ao analisar um produto, o consumidor observará estas características e decidirá pela sua aceitação ou rejeição. Logo, podem ser os aspectos que mais interferem na aceitabilidade, tanto em produtos naturais quanto industrializados. O sabor e aroma também influenciam na aceitação do consumidor, embora não sejam analisados inicialmente, interferem na recompra do produto (Ferreira; Mata; Braga, 2000).

O processo oxidativo de óleos e gorduras é responsável pela degradação dos ácidos graxos que alteram as características sensoriais dos produtos, além de degradar compostos minoritários como as vitaminas e ácidos graxos essenciais, e formar compostos tóxicos ao organismo. Tal contexto explica a importância de conduzir estudos sobre óleos vegetais mais estáveis quando submetidos à elevadas temperaturas, porém que também forneçam benefícios à saúde humana ao serem consumidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Os óleos de soja (S) e girassol médio oleico (G) refinados sem adição de antioxidantes sintéticos e o de coco (C) extra virgem, prensado a frio, foram adquiridos no comércio local de São José do Rio Preto-SP. Para definir a formulação dos óleos compostos foi realizado teste preliminar com a intenção de se obter a proporção aproximada de 1:1:1 de ácidos graxos saturados, monoinsaturado e poli-insaturados, respectivamente. Os óleos S, G e C foram utilizados na proporção de 100, enquanto S:C e G:C na proporção 75:25 v/v.

No ensaio de fritura, as batatas pré-fritas e congeladas foram adquiridas no comércio local, armazenadas à -18°C até o momento das frituras.

Fritura

A fritura foi realizada com os óleos de soja, soja:coco, girassol e girassol:coco em uma fritadeira elétrica (Modelo F-1b, Tedesco, Caxias do Sul, Brasil). Inicialmente foram colocados 3 litros de óleo na fritadeira e aquecidos por um período de 5 minutos. Cada lote de batatas pré-fritas e congeladas, de aproximadamente 500 g, foi frito por 5 minutos, empregando intervalo de 10 minutos entre cada fritura. Reposição de óleo novo foi empregada a cada 2 horas para manter a relação S/V de 0,3/cm constante. O processo de fritura foi realizado simultaneamente empregando duas fritadeiras, uma para cada tipo de óleo. As amostras dos óleos de fritura foram recolhidas nos tempos 0, 2 e 4 horas,

armazenadas em frascos de vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e acondicionadas à temperatura de -18°C até o momento das análises.

Métodos

Propriedades físico-químicas

A determinação de ácidos graxos livres foi realizada de acordo com o método Ca 5a-40 e expressos em % de ácido oleico; o índice de peróxidos foi determinado segundo a norma Cd 8-53 e expresso em meq/kg; e o índice de *p*-anisidina foi obtido de acordo com a norma Cd 18-90 (AOCS, 2009). O valor total de oxidação (Totox) foi calculado pela relação existente entre o valor do índice de peróxidos (IP) e *p*-anisidina (*IpA*), por meio da equação: $Totox = 2 IP + IpA$ (Shahidi, 2005). Os teores de compostos polares totais foram determinados por meio do método cromatográfico proposto por Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000) e expressos em porcentagem. O índice de estabilidade oxidativa foi obtido por meio do instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método Cd 12b-92 da AOCS (2009), expresso em horas.

Análise sensorial

O projeto foi submetido ao comitê de ética e aceito de acordo com o parecer de número 3.047.527. A análise sensorial foi realizada em dois dias diferentes, o primeiro com os óleos soja e soja:coco e o segundo com girassol e girassol:coco, no intuito de verificar a aceitação geral e a percepção de diferença entre esses óleos após a fritura de batatas. Em todas as etapas e procedimentos do ensaio sensorial foram utilizadas as boas práticas de fabricação. Após a fritura, os palitos de batata foram colocados em papel toalha para remoção do excesso de óleo, codificados e apresentados aos julgadores não treinados no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto-SP, em cabines individuais. Inicialmente, os 102 julgadores preencheram o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) (Anexo A). O primeiro teste realizado foi o teste triangular de similaridade (Anexo B), no qual o avaliador determinou qual amostra foi a diferente ($\beta = 0,01$; $\alpha = 0,05$ e $Pd = 30\%$, Anexo C). Posteriormente foi conduzido o teste de aceitação, no qual os julgadores foram orientados a atribuir notas de acordo com a escala hedônica de 9 pontos (Anexo D). Esta escala serviu para classificar os atributos textura, cor, aparência, sabor e aceitação global das batatas fritas.

Análise estatística

Para o ensaio de fritura, as análises foram realizadas no delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (tratamentos x tempos). Os resultados obtidos das determinações analíticas para os tratamentos, em duplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey*, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (Banzatto; Kronka, 2006).

A análise estatística para o teste de aceitação foi realizada com o *test t-Student*, por meio do programa Excel 2013, enquanto no teste triangular por similaridade foi

utilizada a Tabela A.2 (Anexo C), na qual observa-se o número máximo necessário de respostas corretas para concluir que dois produtos são similares (ABNT, 2023).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fritura

O índice de ácidos graxos livres para óleos de fritura podem atingir valor máximo de 0,9% em oleico (Brasil, 2021). Foi possível analisar que o índice de ácidos graxos livres aumentou para os óleos, conforme o tempo de fritura (Tabela 1). Os óleos de soja e girassol apresentaram os maiores índices ao final de 4 horas, enquanto SC e GC conseguiram evitar melhor a oxidação com índices mais baixos. Entretanto, ao final de 4 horas nenhum óleo se encontrava de acordo com o padrão estipulado.

Os óleos G e GC atingiram os maiores índices de peróxidos ao final da fritura, com 5,30 e 7,35 meq/kg, respectivamente. Logo, é possível observar que, embora o óleo de girassol seja predominantemente monoinsaturado e o de coco saturado, a oxidação em ambos foi maior quando comparada aos demais, possivelmente, devido à ausência de δ -tocoferol que protege o óleo da oxidação. O menor índice foi observado para o SC, o que demonstra que o óleo de coco contribuiu de forma positiva, auxiliando na inibição da oxidação do óleo. É importante ressaltar que os óleos, ao final da fritura, possuem valores abaixo de 10 meq/kg, limite estabelecido pelo *Codex Alimentarius* (2015).

O índice de *p*-anisidina aumentou gradativamente com o tempo de fritura e demonstrou que os óleos compostos obtiveram os menores resultados quando comparados aos óleos soja e girassol. Ao final de 4 horas de fritura, os óleos apresentaram valores acima do sugerido para um óleo de boa qualidade, cujo valor de *p*-anisidina não deve ultrapassar 10 (Guillén; Cabo, 2002). Em 4 horas de fritura, o SC apresentou menor formação de *p*-anisidina com 18,85.

Berset e Cuvelier (1996) recomendam que o valor tottox dos óleos não deva ultrapassar de 10, logo, nenhum dos óleos, após o tempo inicial, estão dentro do valor estipulado para um óleo de boa qualidade. S e G tiveram um aumento de 90%, enquanto SC e GC 80%, logo pode-se afirmar que o C contribuiu para que os óleos se oxidassem menos.

Ao analisar compostos polares, é possível concluir que em 4 horas, os óleos estão dentro do padrão internacional que preconiza que um óleo quando utilizado em altas temperaturas (180°C), não deve ultrapassar 25% de compostos polares totais (Paul; Mittal, 1997; Lee, 2009).

A estabilidade oxidativa dos óleos se diferenciou estatisticamente ao longo da fritura, sendo o SC mais estável. A presença de antioxidantes naturais como o δ -tocoferóis contribuiu para evitar a oxidação, fazendo com que S e SC, apresentassem melhores resultados em determinadas análises.

Como o óleo de soja possui maior quantidade de tocoferóis, conseguiu uma maior inibição da oxidação, além disso, a adição do óleo de coco, praticamente saturado, também ajudou a aumentar a estabilidade oxidativa, o que fez com que o SC apresentasse maior período de indução.

Tabela 1 - Análises da qualidade dos óleos submetidos à fritura a $180 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Tratamentos	Tempos de fritura (horas)		
	0	2	4
<i>AGL (%)</i>			
S	$0,13 \pm 0,00^{cA}$	$2,96 \pm 0,40^{bA}$	$4,50 \pm 0,04^{aA}$
G	$0,13 \pm 0,00^{cA}$	$2,85 \pm 0,02^{bA}$	$4,14 \pm 0,00^{aA}$
SC	$0,14 \pm 0,00^{cA}$	$2,42 \pm 0,10^{bB}$	$3,62 \pm 0,00^{aB}$
GC	$0,14 \pm 0,00^{cA}$	$2,74 \pm 0,17^{bAB}$	$3,72 \pm 0,05^{aB}$
<i>IP (meq/kg)</i>			
S	$1,04 \pm 0,01^{bB}$	$4,80 \pm 0,10^{aB}$	$5,30 \pm 0,02^{aC}$
G	$1,40 \pm 0,00^{cAB}$	$4,45 \pm 0,01^{bBC}$	$6,30 \pm 0,20^{aB}$
SC	$1,71 \pm 0,01^{cA}$	$4,00 \pm 0,10^{bC}$	$4,85 \pm 0,01^{aD}$
GC	$1,51 \pm 0,01^{cAB}$	$6,40 \pm 0,01^{bA}$	$7,35 \pm 0,01^{aA}$
<i>IpA</i>			
S	$1,98 \pm 0,00^{cA}$	$25,85 \pm 0,00^{bA}$	$28,65 \pm 0,00^{aA}$
G	$1,93 \pm 0,01^{cA}$	$25,70 \pm 0,02^{bA}$	$27,65 \pm 0,05^{aB}$
SC	$1,75 \pm 0,01^{cA}$	$15,42 \pm 0,08^{bB}$	$18,85 \pm 0,01^{aC}$
GC	$1,67 \pm 0,00^{cA}$	$14,48 \pm 0,05^{bC}$	$17,45 \pm 0,05^{aD}$
<i>Totox</i>			
S	$4,06 \pm 0,16^{cA}$	$35,45 \pm 0,25^{bA}$	$39,05 \pm 0,25^{aA}$
G	$4,72 \pm 0,00^{cA}$	$34,60 \pm 0,10^{bA}$	$40,25 \pm 1,13^{aA}$
SC	$5,17 \pm 0,01^{cA}$	$23,43 \pm 0,10^{bC}$	$28,55 \pm 0,05^{aC}$
GC	$4,68 \pm 0,01^{cA}$	$27,28 \pm 0,13^{bB}$	$32,15 \pm 0,13^{aB}$
<i>CPT (%)</i>			
S	$5,67 \pm 0,06^{cA}$	$10,25 \pm 0,13^{bA}$	$15,10 \pm 0,02^{aA}$
G	$3,15 \pm 0,05^{cB}$	$10,30 \pm 0,02^{bA}$	$15,15 \pm 0,01^{aA}$
SC	$2,35 \pm 0,20^{cBC}$	$7,25 \pm 0,13^{bB}$	$11,15 \pm 0,05^{aB}$
GC	$2,30 \pm 0,18^{cC}$	$7,20 \pm 0,02^{bB}$	$11,40 \pm 0,02^{aB}$
<i>EO (h)</i>			
S	$5,58 \pm 0,01^{aB}$	$5,49 \pm 0,09^{aB}$	$5,26 \pm 0,00^{aAB}$
G	$5,80 \pm 0,02^{aB}$	$5,13 \pm 0,01^{aB}$	$4,53 \pm 0,50^{bB}$
SC	$7,49 \pm 0,25^{aA}$	$7,15 \pm 0,68^{aA}$	$6,37 \pm 0,77^{bA}$
GC	$8,32 \pm 0,03^{aA}$	$5,99 \pm 0,05^{aB}$	$5,28 \pm 0,02^{bAB}$

Médias $\pm$ desvios padrões, seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

S: óleo de soja; G: óleo de girassol; C: óleo de coco; SC: (óleo de soja + coco); GC (óleo de girassol + coco)
 IP: índice de peróxidos; IpA: índice de *p*-anisidina; Totox: valor total de oxidação; CPT: compostos polares totais e EO: estabilidade oxidativa.

Análise sensorial

Os resultados obtidos foram avaliados de acordo com o número de respostas corretas. De acordo com o Anexo C, o número máximo de respostas corretas para garantir similaridade entre duas amostras a partir do teste triangular é de 42 pessoas, com 102 participantes, $\beta = 0,01$ e $Pd = 30\%$, caso contrário, ficaria comprovada a diferença entre as amostras. A Tabela 2, demonstra o número de respostas corretas do teste de avaliação.

Tabela 2 - Teste triangular de similaridade.

Óleos	Nº de Avaliadores	β	Pd (%)	Respostas corretas	Respostas do teste
S, S:C	102	0,01	30	≤ 42	34
G, G:C	102	0,01	30	≤ 42	47

Ao avaliarem os óleos de soja e soja:coco, os participantes não detectaram a diferença na percepção do sabor. Portanto, é possível confirmar, estatisticamente, que ambos os óleos são iguais quando comparados ao sabor deixado na batata frita. Entretanto, ao analisarem os óleos de girassol e girassol:coco, o número de respostas corretas do teste foi maior do que o esperado pelo Anexo C, indicando assim, a diferença perceptível, estatisticamente, entre ambos.

No teste afetivo, a amostra de batatas foi apresentada individualmente para o avaliador (Anexo D), sendo cada batata frita em um tipo de óleo. O teste foi avaliado de acordo com a escala hedônica de 9 pontos no qual o avaliador determinava o quanto gostava ou não da batata frita em relação aos seguintes atributos: textura, cor, aparência, sabor e aceitação global. A análise estatística para amostras em comparação, é realizada por meio do teste de *t-Student* (Excel 2013), conforme Tabelas 3 e 4. Para determinar se as amostras comparadas são iguais, estatisticamente, ou não, deve-se analisar a aceitação da hipótese H_0 (amostras iguais) ou a sua rejeição. Quando o resultado de $P(T \leq t)$ bi-caudal é maior que $(p \geq 0,05)$, aceita-se H_0 , entretanto, se $P(T \leq t)$ bi-caudal é menor que $(p < 0,05)$ rejeita-se H_0 .

Analisando a Tabela 3, é possível observar que para todos os atributos comparados, $P(T \leq t)$ bi-caudal $> (p < 0,05)$, portanto, pode-se afirmar que todas as amostras foram avaliadas igualmente e não houve diferenças estatísticas entre os óleos testados. Os atributos textura, aparência e aceitação global obtiveram as maiores notas para o óleo SC, demonstrando que além da não percepção de diferença dos sabores dos óleos os avaliadores conferiram maiores notas ao óleo composto, que além de ser melhor aceito, possuiu maior estabilidade oxidativa.

De acordo com a Tabela 4 o único atributo diferente, estatisticamente, foi a textura das batatas fritas, pois $P(T \leq t)$ bi-caudal $< (p < 0,05)$. Entretanto, a maior média foi para a amostra frita no óleo girassol:coco. Os demais atributos foram igualmente analisados e não houve diferença perceptível. Com exceção do atributo textura, as maiores médias obtidas foram para as batatas fritas em óleo de girassol. Demonstrando assim, que o óleo de girassol sozinho agradou mais um determinado grupo de avaliadores, embora não haja diferenças estatísticas entre eles.

As Figuras 1 e 2 apresentam a frequência de respostas obtidas pelos avaliadores sobre as amostras soja; soja:coco e girassol:coco, respectivamente. De acordo com a Figura 1, os atributos que receberam as maiores médias, aproximadamente nota 8 (gostei muito) foram cor e aparência. É importante ressaltar que embora os óleos permanecessem aquecidos em 4 horas contínuas, as amostras de batatas sempre apresentavam ao final de cada fritada a mesma coloração e aparência, por isso, as notas para ambos os óleos não se diferiram estatisticamente. As menores notas foram atribuídas a textura das batatas, isso pode ter sido ocasionado pelo tempo de espera entre fritar a batata e o provador avaliá-la.

Tabela 3 - Teste *t-Student* para batatas fritas em óleos soja; soja:coco.

S e S:C	Textura		Cor		Aparência		Sabor		Aceitação global	
	S	SC	S	SC	S	SC	S	SC	S	SC
<i>Média</i>	6,2745	6,4313	7,9313	7,8431	7,7745	7,8823	7,4117	7,4509	7,4901	7,5588
<i>Variância</i>	3,4684	3,1388	1,2747	1,4602	1,4238	1,1741	1,6505	1,5965	1,4206	1,2588
<i>Observações</i>	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
<i>Hipótese de diferença</i>	0		0		202		0		0	
<i>GL</i>	202		202		202		202		202	
<i>Stat t</i>	-0,6163		0,5390		-0,6757		-0,2197		-0,4234	
<i>P(T ≤ t) uni-caudal</i>	0,2691		0,2952		0,2499		0,4131		0,3362	
<i>T crítico uni-caudal</i>	1,6524		1,6524		1,6525		1,6524		1,6524	
<i>P(T ≤ t) bi-caudal</i>	0,5383		0,5904		0,4999		0,82625		0,6724	
<i>T crítico bi-caudal</i>	1,9718		1,9718		1,9718		1,9717		1,9718	

Tabela 4 - Teste *t-Student* para batatas fritas em óleos de girassol e girassol:coco.

G e G:C	Textura		Cor		Aparência		Sabor		Aceitação global	
	G	GC	G	GC	G	GC	G	GC	G	GC
<i>Média</i>	6,2921	6,3529	7,9313	7,6568	7,9705	7,8529	7,5686	7,3333	7,6176	7,3823
<i>Variância</i>	3,2017	3,2207	1,1932	1,4751	1,0783	1,6712	1,8318	1,7887	1,6444	1,6246
<i>Observações</i>	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
<i>Hipótese de diferença</i>	0		0		0		0		0	
<i>GL</i>	202		202		202		202		202	
<i>Stat t</i>	2,2660		1,6971		0,7165		1,2488		1,3143	
<i>P(T ≤ t) uni-caudal</i>	0,0122		0,0456		0,2372		0,1065		0,0951	
<i>T crítico uni-caudal</i>	1,6524		1,6525		1,6527		1,6524		1,6524	
<i>P(T ≤ t) bi-caudal</i>	0,0245		0,0912		0,4745		0,2131		0,1902	
<i>T crítico bi-caudal</i>	1,9717		1,9718		1,9723		1,9717		1,9717	

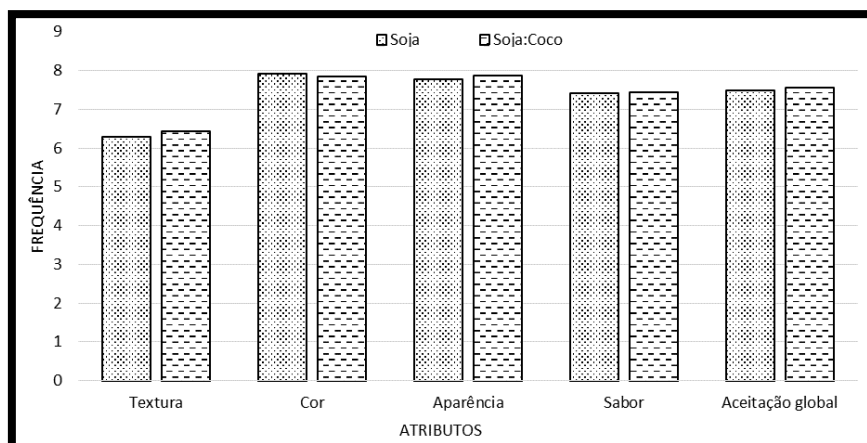


Figura 1 - Frequência de respostas de batatas fritas com óleos de soja e soja:coco.

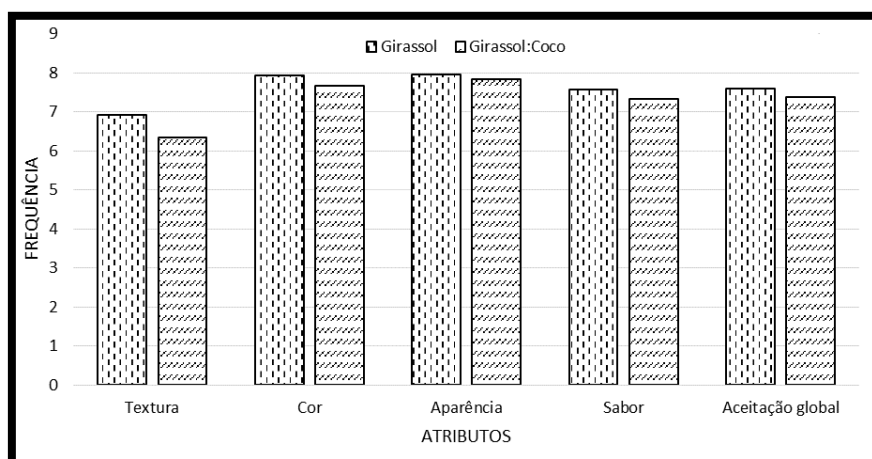


Figura 2 - Frequência de respostas de batatas fritas com óleos de girassol e girassol:coco.

Esse tempo de espera é suficiente para que a batata murche, fazendo com que a textura não seja agradável ao paladar do avaliador. A aceitação global foi avaliada com uma nota média de aproximadamente 7,5 (gostei muito) para ambos os óleos, demonstrando assim, que os avaliadores gostaram muito das amostras provadas e principalmente, não perceberam a diferença entre o gosto dos óleos.

A Figura 2 demonstra que o atributo com a menor média foi a textura e que estes valores se diferiram estatisticamente, ou seja, os avaliadores preferiram a batata frita com o óleo de girassol. Os demais atributos tiveram média em torno de 7,5 (gostei muito), com destaque para o óleo de girassol, sempre com as maiores médias. Embora, os avaliadores preferiram a batata frita no óleo de girassol, estatisticamente não houve diferença para a maioria dos atributos, provando assim, que não há diferença entre as amostras analisadas.

As batatas frituras nos óleos estudados foram aceitas, atingiram médias na escala hedônica maiores que 6 (gostei ligeiramente), sendo as maiores notas atingidas para o atributo cor das batatas fritas nos óleos S e SC, cor e aparência nos óleos G e GC.

CONCLUSÕES

Nas condições utilizadas no processo de fritura, ou seja, em um período de apenas 4 horas, observou-se que SC e GC obtiveram menor degradação quando comparado a S e G, sendo SC com menor formação de compostos primários.

Na análise sensorial de batatas fritas, a presença do C na composição do SC foi imperceptível, ou seja, não houve diferença significativa entre as batatas fritas com S e SC quando avaliadas quanto ao sabor. Por outro lado, os avaliadores detectaram diferença significativa no sabor entre G e GC.

Apesar do óleo de girassol ser médio oleico e o de soja poli-insaturado, ambos apresentaram bons resultados, quando se juntaram ao coco formando SC e GC. SC foi resistente à oxidação devido a presença de antioxidantes naturais provenientes do S e a composição de ácidos graxos saturados provenientes do C. Da mesma forma, GC conseguiu resultados melhores que S e G devido a sua composição equilibrada em ácidos graxos saturados e monoinsaturados. Portanto, é viável a aplicação de óleos compostos como SC e GC em processos que envolvam elevadas temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de mestrado e produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR ISO 4120. **Análise sensorial – metodologia – teste triangular**, 2023.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 481, 15 de março de 2021. “Dispõe sobre regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 249, 2021. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de mar. de 2025.

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, 6 ed. Champaign, 2009.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006, p. 237.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. **Sciences des Aliments**, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.

CHAMMEM, N.; SAOUDI, S.; SIFAOU, I.; SIFI, S.; PERSON, M.; ABDERRABA, M.; MOUSSA, F.; HAMDI, M. Improvement of vegetable oils quality in frying condition by adding Rosemary extract. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 592-599, 2015.

CODEx ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex Standard for vegetable oils**. CODEX STAN 210 – 2015. Codex Alimentarius, Roma, Italia, rev. 3, amendment 2015.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

FERREIRA, J. C.; MATA, M. E. R. M. C.; BRAGA, M. E. D. Análise sensorial da polpa de umbu submetida a congelamento inicial em temperaturas criogênicas e armazenadas em câmaras frigoríficas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 2, n. 1, p. 7-17, 2000.

GHIDURUS, M.; TURTOI, M.; BOSKOU, G.; NICULITA, P.; STAN, V. Nutritional and health aspects related to frying (I). **Romanian Biotechnological Letters**, v. 15, n. 6, p. 5675-5682, 2010.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 503-510, 2002.

GUNSTONE, F. D. **Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses**. 2 ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011, p. 376.

KOH, E.; SURH, J. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep-frying oil for the preparation of school meals in Korea. **Food Chemistry**, v. 174, p. 467-472, 2015.

LEE, C. H. How to manage the frying oil quality. **Taiwan Food News**, v. 232, p. 38-42, 2009.

MIYOSHI, H.; MORIYA, K.; TSUTSUMI, T.; SHINZAWA.; FUJIE, H.; SHINTANI, Y.; FUJINAGA, H.; GOTO, K.; TODOROKI, T.; SUZUKI, T.; MIYAMURA, T.; MATSUURA, Y.; YOTSUYANAGI, H.; KOIKE, K. Pathogenesis of lipid metabolism disorder in hepatitis C: polyunsaturated fatty acids counteract lipid alterations induced by the core protein. **Journal of Hepatology**, v. 54, n. 3, p. 432-438, 2011.

MUNDER, S.; ARGYROPOULOS, D. MULLER, J. Class-based physical properties of air-classified sunflower seeds and kernels. **Biosystems Engineering**, v. 164, p. 124-134, 2017.

NITBANI, F. O.; JUMINA, J.; SISWANTA, D.; SHOLIKHAH, E. N. Isolation and antibacterial activity test of lauric acid from crude coconut oil (*Cocos nucifera* L.). **Procedia Chemistry**, v. 18, p.132-140, 2016.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 680.

PAUL, S.; MITTAL, G. S. Regulating the use of degraded oil/fat in deep fat/oil food frying. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 7, p. 635-662, 1997.

- ROSSEL, J. B. Industrial frying process. **Grasas y Aceites**, v. 49, n. 3-4, p. 282-295, 1998.
- SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; BASTIDA, S.; BENEDÍ, J. Sunflower oil. In: SMITHERS, G. (Ed). **Reference module in food science**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 217-226.
- SEILER, G. J.; GULYA, T. J. Sunflower: overview. In: SMITHERS, G. (Ed). **Reference module in food science**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2016, p.1-7.
- SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.
- SILVA, F. A. S.; DUARTE, M. E. M.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M. Nova metodologia para interpretação de dados de análise sensorial de alimentos. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 5, p. 967-973, 2010.
- VAUVRE, J. M.; KESTELOOT, R.; PATSIOURA, A.; VITRAC, O. Microscopic oil uptake mechanisms in fried products. **European Journal of Lipids Science and Technology**, v. 116, n. 6, p. 741-755, 2014.

		
Termo de Consentimento Livre e Esclarecido - TCLE (Conselho Nacional de Saúde, Resolução 466/2012/Resolução 510/2016)		
Você está sendo convidado a participar como voluntário do projeto de pesquisa "Avaliação da qualidade físico-química de óleos compostos por soja, girassol e coco sob elevadas temperaturas" sob responsabilidade da pesquisadora Andressa Alves Pinheiro. O estudo será realizado com diferentes tipos de óleos vegetais e compostos utilizados para a fritura de batatas comercializadas pré-fritas e congeladas com o intuito de avaliar a diferença de percepção no sabor e aceitação geral. Os riscos para a saúde são mínimos, pois os produtos foram elaborados seguindo as Boas Práticas de Fabricação e não é recomendado para pessoas que sofrem de problemas cardíacos e não consomem fritura, uma vez que, o excesso de fritura poderá causar desconfortos abdominais e dores de cabeça como enxaquecas. Em casos de emergência, o convidado poderá receber auxílio no posto médico dentro do campus universitário. Você poderá consultar a pesquisadora responsável em qualquer época, pessoalmente ou pelo telefone da instituição, para esclarecimento de qualquer dúvida. Você está livre para, a qualquer momento, deixar de participar da pesquisa. Todas as informações por você fornecidas e os resultados obtidos serão mantidos em sigilo, e estes últimos só serão utilizados para divulgação em reuniões e revistas científicas. Você será informado de todos os resultados obtidos, independentemente do fato de estes poderem mudar seu consentimento em participar da pesquisa. Você não terá quaisquer benefícios ou direitos financeiros sobre os eventuais resultados decorrentes da pesquisa. Este estudo é importante porque seus resultados fornecerão informações sobre óleos vegetais compostos e sua aceitação geral. Além disso, os resultados obtidos poderão ser divulgados em eventos técnicos científicos e por meio de artigos em revistas especializadas, bem como na indústria de alimentos. Diante das explicações, se você concorda em participar deste projeto, forneça os dados solicitados e coloque sua assinatura a seguir.		
Nome: _____ R.G. _____		
Endereço: _____ Fone: _____		
_____, _____ de _____ de 20__		
Assinatura do Participante		Assinatura do Pesquisador responsável
Nome Pesquisadora: Andressa Alves Pinheiro		Cargo/Função: Mestranda
Instituição: Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos/IBILCE/UNESP		
Endereço: Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth – São José do Rio Preto/SP		
Telefone: (17) 3221-2200, Ramal: 2715		
Projeto submetido ao Comitê de Ética em Pesquisa do IBILCE/UNESP		
Rua Cristóvão Colombo, 2265. Bairro: Jardim Nazareth.		
São José do Rio Preto/SP – Fone 17-3221.2480 e 3221.2545		

Anexo B - Ficha de avaliação sensorial, teste triangular de similaridade.

Nome: _____ Data: _____

Você está recebendo três amostras codificadas de batata frita. Duas são iguais e uma é diferente. Prove as amostras, da esquerda para a direita, e circule o código da amostra diferente. Você precisa escolher uma amostra.

Comentários: _____

Anexo C - Tabela A.2.

A.2 Valores da Tabela A.2 são o número máximo de respostas corretas necessário para “similaridade” aos níveis escolhidos de p_d , β e n . Aceite a hipótese “não diferem” ao nível de confiança $100(1-\beta)$ % se o número de respostas corretas for menor ou igual ao valor da Tabela A.2.

Tabela A.2 — Número máximo de respostas corretas necessário para concluir que duas amostras são similares baseado no teste triangular

n	β	P_d					n	β	P_d				
		10 %	20 %	30 %	40 %	50 %			10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
18	0,001	0	1	2	3	5	66	0,001	14	18	22	26	31
	0,01	2	3	4	5	6		0,01	16	20	25	29	34
	0,05	3	4	5	6	8		0,05	19	23	28	32	37
	0,10	4	5	6	7	8		0,10	20	25	29	33	38
	0,20	4	6	7	8	9		0,20	22	26	31	35	40
24	0,001	2	3	4	6	8	72	0,001	15	20	24	29	34
	0,01	3	5	6	8	9		0,01	18	23	28	32	38
	0,05	5	6	8	9	11		0,05	21	26	30	35	40
	0,10	6	7	9	10	12		0,10	22	27	32	37	42
	0,20	7	8	10	11	13		0,20	24	29	34	39	44
30	0,001	3	5	7	9	11	78	0,001	17	22	27	32	38
	0,01	5	7	9	11	13		0,01	20	25	30	36	41
	0,05	7	9	11	13	15		0,05	23	28	33	39	44
	0,10	8	10	11	14	16		0,10	25	30	35	40	46
	0,20	9	11	13	15	17		0,20	27	32	37	42	48
36	0,001	5	7	9	11	14	84	0,001	19	24	30	35	41
	0,01	7	9	11	14	16		0,01	22	28	33	39	45
	0,05	9	11	13	16	18		0,05	25	31	36	42	48
	0,10	10	12	14	17	19		0,10	27	32	38	44	49
	0,20	11	13	16	18	21		0,20	29	34	40	46	51
42	0,001	6	9	11	14	17	90	0,001	21	27	32	38	45
	0,01	9	11	14	17	20		0,01	24	30	36	42	48
	0,05	11	13	16	19	22		0,05	27	33	39	45	52
	0,10	12	14	17	20	23		0,10	29	35	41	47	53
	0,20	13	16	19	22	24		0,20	31	37	43	49	55
48	0,001	8	11	14	17	21	96	0,001	23	29	35	42	48
	0,01	11	13	17	20	23		0,01	26	33	39	45	52
	0,05	13	16	19	22	26		0,05	30	36	42	49	55
	0,10	14	17	20	23	27		0,10	31	38	44	50	57
	0,20	15	18	22	25	28		0,20	33	40	46	53	59
54	0,001	10	13	17	20	24	102	0,001	25	31	38	45	52
	0,01	12	16	19	23	27		0,01	28	35	42	49	56
	0,05	15	18	22	25	29		0,05	32	38	45	52	59
	0,10	16	20	23	27	31		0,10	33	40	47	54	61
	0,20	18	21	25	28	32		0,20	36	42	49	56	63
60	0,001	12	15	19	23	27	108	0,001	27	34	41	48	55
	0,01	14	18	22	26	30		0,01	31	37	45	52	59
	0,05	17	21	25	29	33		0,05	34	41	48	55	63
	0,10	18	22	26	30	34		0,10	36	43	50	57	65
	0,20	20	24	28	32	36		0,20	38	45	52	60	67

NOTA 1 Os valores na tabela são exatos porque baseiam-se na distribuição binomial. Para valores de n não inclusos na tabela, calcule o limite de confiança superior de $100(1-\beta)$ % para p_d com base na aproximação normal para a binomial:

$$[1,5(x/n) - 0,5] + 1,5 z_{\beta} \sqrt{(nx - x^2)/n^3}$$

onde

x é o número de respostas corretas; n é o número de avaliadores; z_{β} varia da seguinte maneira: 0,84 para $\beta = 0,20$; 1,28 para $\beta = 0,10$; 1,64 para $\beta = 0,05$; 2,33 para $\beta = 0,01$; 3,09 para $\beta = 0,001$.

Se o valor calculado é menor do que o limite escolhido para p_d , então declare que as amostras são similares ao nível de significância β .

NOTA 2 Valores de $n < 30$ são usualmente não recomendados para o teste triangular de similaridade.

NOTA 3 Adaptado da Referência [11].

Anexo D - Ficha de avaliação sensorial, teste de aceitação.

Nome: _____		Data: ____/____/____															
Sexo: _____		Idade: _____															
Você está recebendo uma amostra de batatas fritas. Por favor, prove-a e avalie cada atributo da tabela de acordo com as notas da escala abaixo.																	
Código da amostra: _____																	
Textura (crocância)	9 Extremamente crocante (adorei) 8 Muito crocante 7 Moderadamente crocante 6 Ligeiramente crocante 5 Nem crocante nem murcha 4 Ligeiramente murcha 3 Moderadamente murcha 2 Muito murcha 1 Extremamente murcha	Demais atributos: - Cor - Aparência - Sabor - Aceitação global	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> 9 Gostei extremamente (adorei) 8 Gostei muito 7 Gostei moderadamente 6 Gostei ligeiramente 5 Não gostei nem desgostei 4 Desgostei ligeiramente 3 Desgostei moderadamente 2 Desgostei muito 1 Desgostei extremamente (odiei) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 50%; text-align: left; padding: 5px;">Atributo</th> <th style="width: 50%; text-align: center; padding: 5px;">Nota</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Textura (crocância)</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Cor</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Aparência</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Sabor</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Aceitação global</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> </table> </td> </tr> </table>	9 Gostei extremamente (adorei) 8 Gostei muito 7 Gostei moderadamente 6 Gostei ligeiramente 5 Não gostei nem desgostei 4 Desgostei ligeiramente 3 Desgostei moderadamente 2 Desgostei muito 1 Desgostei extremamente (odiei)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 50%; text-align: left; padding: 5px;">Atributo</th> <th style="width: 50%; text-align: center; padding: 5px;">Nota</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Textura (crocância)</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Cor</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Aparência</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Sabor</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Aceitação global</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> </table>	Atributo	Nota	- Textura (crocância)	_____	- Cor	_____	- Aparência	_____	- Sabor	_____	- Aceitação global	_____
9 Gostei extremamente (adorei) 8 Gostei muito 7 Gostei moderadamente 6 Gostei ligeiramente 5 Não gostei nem desgostei 4 Desgostei ligeiramente 3 Desgostei moderadamente 2 Desgostei muito 1 Desgostei extremamente (odiei)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 50%; text-align: left; padding: 5px;">Atributo</th> <th style="width: 50%; text-align: center; padding: 5px;">Nota</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Textura (crocância)</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Cor</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Aparência</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Sabor</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">- Aceitação global</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">_____</td> </tr> </table>	Atributo	Nota	- Textura (crocância)	_____	- Cor	_____	- Aparência	_____	- Sabor	_____	- Aceitação global	_____				
Atributo	Nota																
- Textura (crocância)	_____																
- Cor	_____																
- Aparência	_____																
- Sabor	_____																
- Aceitação global	_____																

Capítulo 3

EVALUATION OF AVOCADO OIL (*Persea americana* Mill.) UNDER STORAGE AT ROOM TEMPERATURE

Tamara de Souza Jorge¹; Javier Telis Romero²; Neuza Jorge^{2*}

¹Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br

Abstract: This work aimed to evaluate the oxidative stability during storage at room temperature of avocado oil (*Persea americana* Mill.), from varieties Margarida and *Hass*, extracted from the pulp by centrifugation. The samples were stored at room temperature in amber glass bottles and were evaluated at 0, 4, 8, and 12 months considering peroxide value, conjugated dienes, oxidative stability index, chlorophyll, composition of fatty acids, phytosterols, and tocopherols. After 4 months, the oils exceeded the limit of peroxides established by the legislation. At the end of the storage process, Margarida and *Hass* presented 4.1 and 5.4 h of oxidative stability, respectively. Oleic acid was predominant in oils, Margarida (57.3%) and *Hass* (54.7%). There was a significant increase in the monounsaturated, in contrast, a significant reduction in saturated and polyunsaturated fatty acids in the avocado oils during storage at room temperature. The main constituents found were β -sitosterol and α -tocopherol, especially in Margarida. *Hass* avocado oil showed lower loss of fatty acids and phytosterols during the storage process, compared to Margarida avocado oil. The effect of storage time on tocopherols and vitamin E was higher in *Hass* avocado oil when compared to Margarida avocado oil.

Keywords: oleic acid; physicochemical properties; phytosterols; vegetable oil.

INTRODUCTION

The avocado (*Persea americana* Mill.) belongs to the *Lauraceae* family and to the *Persea* genus, of which there are more than 150 known species (Araújo et al., 2018). Avocado is a fruit native to Central America, grown in warm temperate and subtropical climates (Flores et al., 2019a). About six million tons of avocado are produced annually worldwide, with 62% harvested five main countries; Mexico (33%), Dominican Republic (10.5%), Peru (7.8%), Indonesia (5.7%) and Colombia (5.1%) (Salazar-López et al., 2020).

Avocados have been recognized for their high nutritional value and therapeutic importance for centuries (Bhuyan et al., 2019). Avocado pulp is a good source of protein (1-3%), carbohydrates (0.8-4.8%), dietary fiber (1.4-3%; 70% insoluble and 30% soluble fiber), vitamins (C, E, K, choline, niacin and pantothenic acid) and minerals (0.8-1.5%). However, avocado fruit is most recognized for its high lipid content (12-24%), mostly unsaturated fatty acids (> 70%) that are associated with beneficial health effects (Yahia; Woolf, 2011). Its fruits have high levels of oleic and palmitoleic monounsaturated fatty acids, low levels of linoleic polyunsaturated fatty acid (Cowan; Wolstenholme, 2016), relatively high content of palmitic saturated fatty acid and lower content of stearic acid (Duarte et al., 2016). In terms of its total fat content and fatty acid composition, avocado oil is considered to be similar to olive oil (Swisher, 1988). A diet that is rich in monounsaturated fatty acids, such as oleic acid, helps lower plasma low density lipoprotein (LDL) without reducing high density lipoprotein (HDL) cholesterol, which reduces the risk of cardiovascular diseases (Richard et al., 2008). It also contains more polar lipids, such as glycolipids and essential phospholipids, especially in cell membranes (Wang et al., 2015; Araújo et al., 2018). However, the compositions of these fatty acids largely depend on the cultivars, stage of maturity, and part of the fruit and geographic location of plant growth (Duarte et al., 2016).

The mesocarp or pulp has other valuable bioactive phytochemicals, such as carotenoids, tocopherols, phytosterols, lutein and vitamins (López-Cobo et al., 2016; Dávila et al., 2017). These compounds have high biological value and can be used for the development of new products in the pharmaceutical and cosmetic industries.

In avocado, sterols are the predominant group among the unsaponifiables, wherein the main constituent is β -sitosterol, accounting for about 80% (Law, 2000). In the human body, phytosterols act in reducing cholesterol absorption in the small intestine by a competition mechanism with consequent increase in fecal cholesterol excretion (Hicks; Moreau, 2001).

Avocado oil must be extracted when the fruits are ripe, which is when they have higher levels of oil. Different extraction methods have been used for oil extraction of avocado. The solvent extraction methods are commonly used. However, environmental risks caused by organic solvents generate search for more sustainable alternatives, which preserve the bioactive compounds and the environment, such as cold pressing (Santos et al., 2014). Extraction with organic solvents is efficient, but it is harmful to the environment due to the waste generated during the use of toxic substances. It also requires strict control of factors such as the polarity of the solvent used, the extraction time and temperature, as there may be loss or destruction of the antioxidant compounds (Andreo; Jorge, 2006). The

extraction by cold pressing uses mechanical or physical means at temperatures below 50°C, similar to those used for the extraction of extra virgin olive oil (Eyres; Sherpa; Hendriks, 2001; Woolf et al., 2009).

There is interest in extraction techniques capable of producing avocado oil with high levels of bioactive compounds, especially considering the compounds present in the unsaponifiable fraction, still little investigated. Thus, with the purpose of preventing diseases by ingesting functional foods that are enriched with bioactive compounds, as well as showing the marketing potential of avocado oil in Brazil, it is necessary to investigate the oxidative stability and bioactive compounds during storage at room temperature of avocado (*Persea americana* Mill.) oil, from varieties Margarida and *Hass*, extracted from the pulp by centrifugation.

MATERIAL AND METHODS

Oils

To perform the extraction process, 100 kg of each avocado variety, Margarida and *Hass*, were transported to the Agricultural Research Corporation of Minas Gerais - EPAMIG of Maria da Fé, MG, Brazil, where they were cleaned. The pulp was manually removed, homogenized in a blender, and the paste obtained was poured through a sieve and transferred into a thermo-beater, designed and manufactured for this work. The paste was kept stirring in the equipment and was heated (40°C) for 40 minutes. Subsequently, the paste was introduced into a horizontal centrifuge (Toscana Enologica Mori - TEM, OLIOMIO 100, Italy, capacity of 100 kg/h and decant rotation of 4200 rpm) in order to obtain the oil. The extracted oils were filtered through a sieve and packed in amber glass bottles. The yields found for centrifugation extraction were 7.7% for Margarida and 8.8% for *Hass*, and the residual fatty matter contents in the extracted pulp were 2.3 and 14.3% for Margarida and *Hass*, respectively. They were, then, transported to the Laboratory of Oils and Fats of the Department of Food Technology and Engineering, where they were centrifuged, placed in smaller amber glass bottles, inertized with nitrogen gas, sealed with screw caps, and appropriately labeled.

Experimental essay

The samples of Margarida and *Hass* avocado varieties oils were stored at room temperature (average 25°C) in amber glass bottles and were evaluated at 0, 4, 8, and 12 months, in triplicate, considering peroxide values, conjugated dienes, oxidative stability index, chlorophyll, fatty acid composition, phytosterols, and tocopherols.

Methods

Physicochemical properties

The physicochemical properties were determined according to the procedure described by American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009). The peroxide value was determined using a potentiometric titrator (model 793, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), according to the COC 8b-90 method of AOCS (2009), expressed in meq O₂/kg. Conjugated dienoic acids were measured in a spectrophotometer at 233 nm (model

UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Japan), according to the Ti 1a-64 method proposed by AOCS (2009), expressed in %. The oxidative stability, expressed in h, was determined according to the Cd 12b-92 method proposed by AOCS (2009) using the Rancimat (743 model, Metrohm Ltd, Herisau, Switzerland) at 100°C with an airflow rate of 20 L/h, 3 g of sample and 60 mL of distilled water in vials containing electrodes. Chlorophyll was determined by spectrophotometry at 630, 670, and 710 nm wavelengths (model UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Japan), according to method Ch 4-91 (AOCS, 2009), expressed in mg/kg.

Fatty acids

Lipid fractions of avocado (50 mg) were transesterified to methyl esters using potassium hydroxide in methanol and *n*-hexane, according to the Ce 2-66 method of AOCS (2009). Fatty acid methyl esters (FAMES) were analyzed using a GC 3900 gas chromatograph (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), equipped with a flame-ionization detector (GC-FID), injector split and automatic sampler. FAMES were separated by using a CP-Sil 88 fused-silica capillary column (60 m × 0.25 mm i.d., 0.20 µm film thickness, Chrompack, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA). The column oven temperature was initially held at 90°C for 4 min, heated at 10°C/min at 195°C and maintained at 195°C for 20.5 min. The injector and detector temperatures were 230 and 250°C, respectively. Samples of 1.0 µL were injected adopting a split ratio of 1:30. The carrier gas was hydrogen with a flow rate of 30 mL/min. FAMES were identified by comparing their retention times with those of pure FAME standards (Supelco, Bellefonte, USA) under the same operating conditions. The integration software computed the peak areas and percentages of fatty acid methyl esters were obtained as weight percentage by direct internal normalization.

Phytosterols

Phytosterols composition measured using gas chromatography with saponification prior of the sample (50-80 mg). The saponification was performed according to Duchateau et al. (2002). The analysis was performed using a GC-2010 Plus gas chromatograph (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan) equipped with a flame-ionization detector (GC-FID), injector split and automatic sampler. Conditions of analysis: RTX 5 fused-silica capillary column (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness, Restek, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan). The programming of column temperature was started at 100°C for 2 min, heated at 15°C/min to 260°C and maintained in isothermal during 35 min. The temperatures used in injector and detector were 280 and 320°C, respectively. Samples of 1.0 µL were injected adopting a split ratio of 1:50. The carrier gas used was the hydrogen with linear speed of 40 mL/min. The phytosterols (campesterol, stigmasterol, β -sitosterol and stigmastanol) were identified by comparison with the retention time of pure standards (Supelco, Bellefonte, USA) analyzed under the same conditions of the samples. The quantification of each isomer was performed by standardizing internal (5α -cholestano- 3β -ol) based on the areas of the peaks. The contents of individual phytosterols were expressed as mg by 100 g of oil (mg/100 g).

Tocopherols

Tocopherols composition was determined by Ce 8-89 method of AOCS (2009), using HPLC system (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) equipped with a fluorescence detector. 40 mg of the lipid fraction was diluted with *n*-hexane and 20 μ L sample were injected. The operating conditions were λ excitation 290 nm and λ emission 330 nm. A normal phase column (100 Si, 250 mm x 4.6 mm i.d., 0.5 μ m particle size, Microsorb, Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA) was used with *n*-hexane/isopropanol (99.5/0.5, v/v) as a mobile phase. The system was operated isocratically at a flow rate of 1.2 mL/min. The identification of tocopherols (α -, β -, γ - and δ -tocopherol) was conducted by comparing the HPLC retention time with those of standard compounds (Supelco, Bellefonte, USA) under the same operating conditions and the quantification was based on an external standard method. The contents of tocopherols were expressed as mg/kg of oil.

Statistical analysis

The experiments were carried out in triplicate. The data obtained were analyzed using analysis of variance and the differences between the averages were tested at 5% probability by *Tukey* test, through the ESTAT program, version 2.0.

RESULTS AND DISCUSSION

The peroxide values obtained from Margarida and *Hass* avocado oils were 5.0 and 5.5 meq/kg, respectively, at the initial time (Figure 1). A significant increase in peroxide values, about 4 times the initial value, can be observed, which is justified by the development of lipid oxidation primary products. There was a significant difference between the oils in times 4 and 8 months, while in the initial and final times did not differ. In 4 months of storage at room temperature, avocado oils had already exceeded the limit established by *Codex Alimentarius* (2009), which allows the maximum of 15 meq/kg, reaching values of 21 and 17 meq/kg for Margarida and *Hass*, respectively.

There was a significant difference ($p < 0.05$) of conjugated dienes between the oils studied. However, during the storage of Margarida avocado oil, there was no significant difference. At the end of storage, values of 0.16 and 0.19% were found for Margarida and *Hass*, respectively. The higher contents of conjugated dienes in *Hass* avocado oil may be related to the lower contents of α -tocopherol. The high formation of dienes in the oil indicates the formation of primary lipid oxidation compounds (Farhoosh et al., 2012).

Between the oils studied, *Hass* avocado oil showed higher oxidative stability index in the initial time (5.6 h). Significant difference ($p < 0.05$) for oxidative stability index between the oils studied was observed during storage, although they showed similar behavior. The oils showed an increase between 0 and 4 months, of 19 and 21%, when they reached values of 4.6 and 6.7 h for Margarida and *Hass* avocado oils, respectively. Later, the oils presented a reduction of oxidative stability, which was significant for *Hass* avocado oil and not significant for Margarida avocado oil.

The oils studied presented reduction in chlorophyll content during storage. At the time 4 months, the amount of chlorophyll was reduced from 3.3 to 2.0 mg/kg in Margarida

and from 10.1 to 7.5 mg/kg in *Hass* avocado oils. Thereafter, chlorophyll content was not detected in oils.

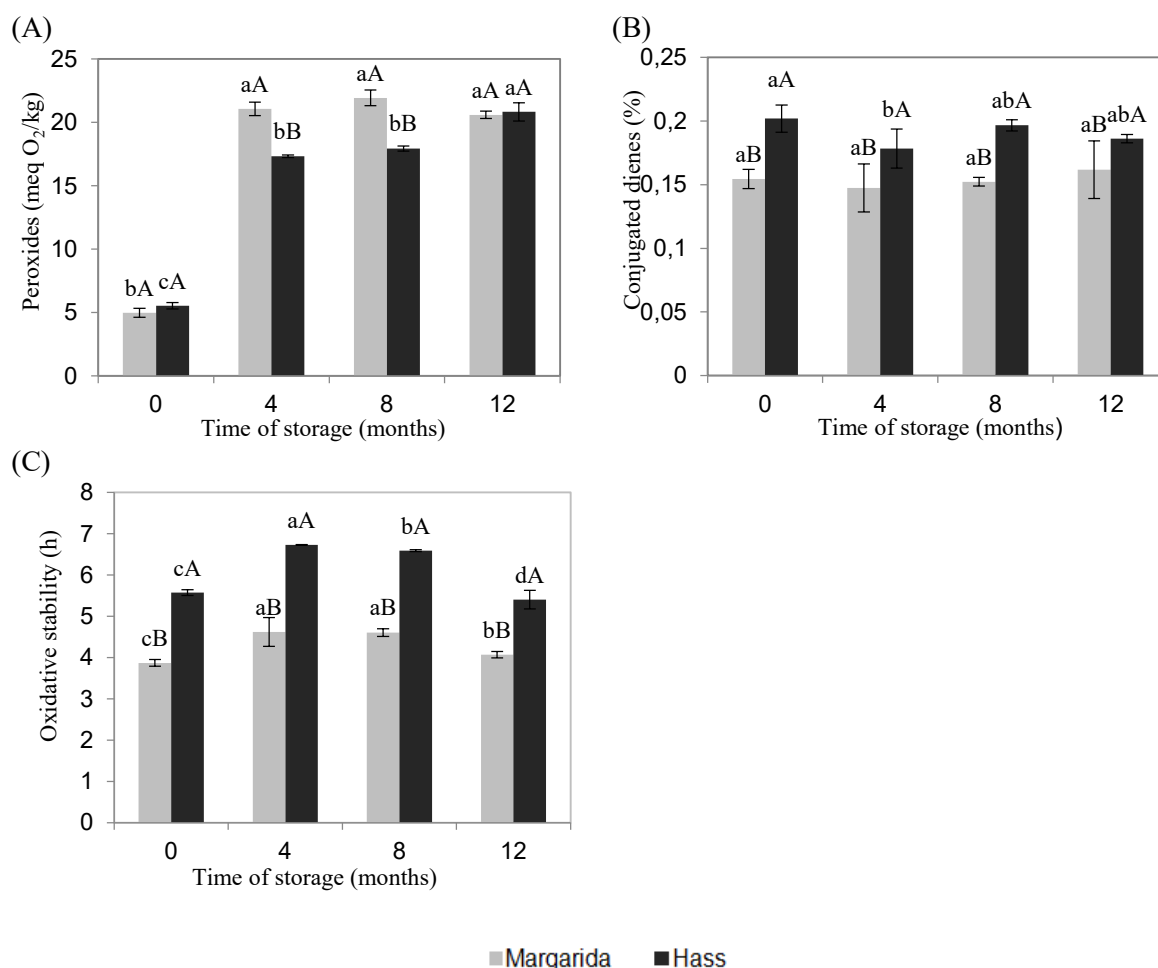


Figure 1 - Means of peroxide value, conjugated dienes and oxidative stability index of avocado oils, and times of storage at room temperature. For each time, means followed by the same capital letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$). For each oil, means followed by the same small letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$).

Among the fatty acids, oleic acid was predominant in Margarida (57.3%) and *Hass* (54.7%) avocado oils (Figure 2). According to a study conducted by Salgado et al. (2008), Margarida avocado oil extracted with ketone and hexane (1:1) presented 55.8% of oleic acid. Margarida avocado oil presented higher concentration of palmitic acid (23.3%) as well as higher amount of linoleic (14.8%) and linolenic (1.2%) polyunsaturated fatty acids, which produce benefits effects in the living organism. *Hass* avocado oil showed a significant amount of palmitoleic acid (11.3%), 19.4% of palmitic, 13.2% of linoleic and 0.83 of linolenic.

Linolenic acid showed the greatest variation of content beginning at four months of storage. This fact can be attributed to increased susceptibility to oxidation, mainly due to its unsaturation. The oils showed significant reductions in the percentage of fatty acids during storage, with the exception of oleic acid (Figure 2).

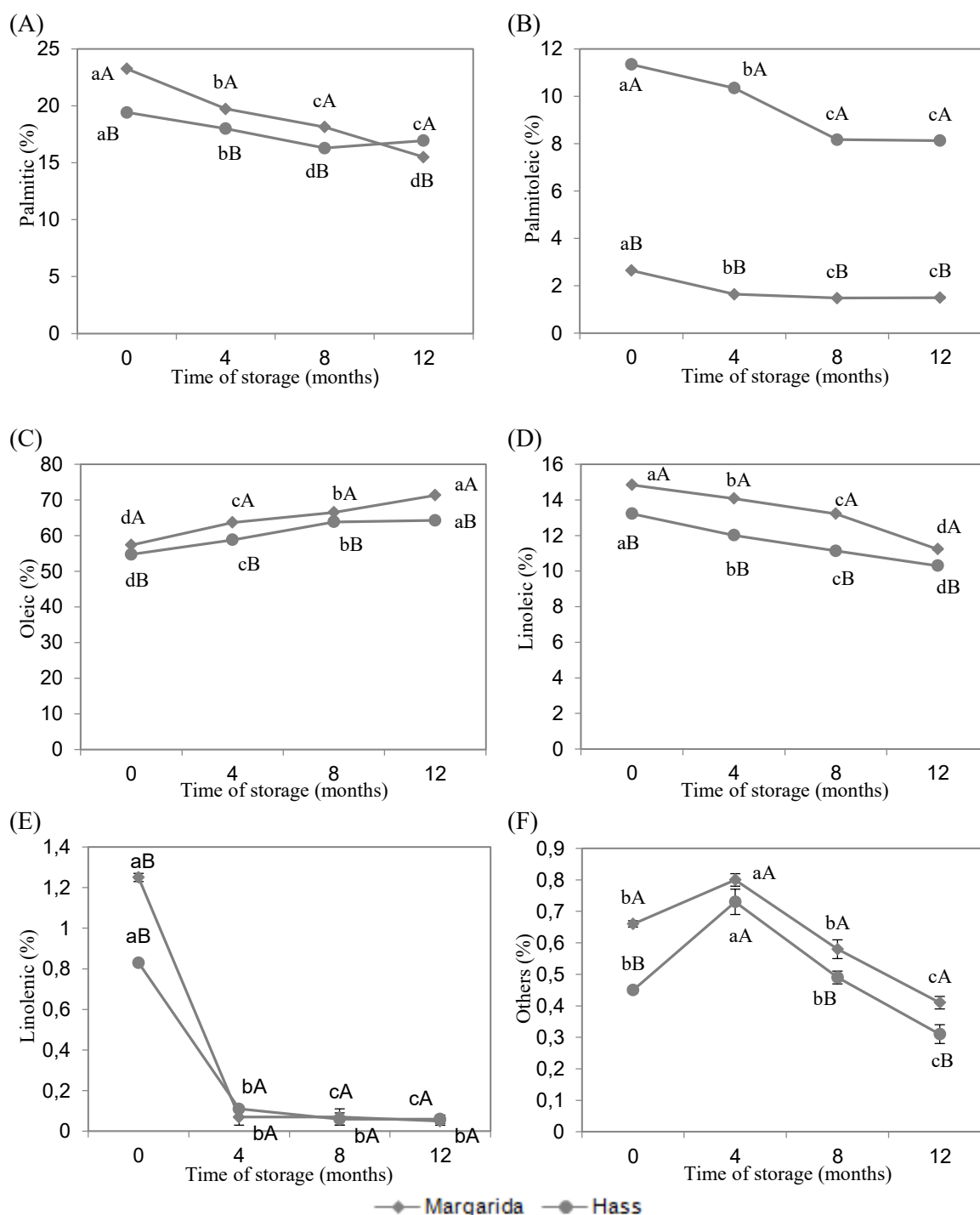


Figure 2 - Composition of main fatty acids in avocado oils and times of storage at room temperature. For each time, means followed by the same capital letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$). For each oil, means followed by the same small letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$).

There was a significant increase in the monounsaturated (21 and 10%), in contrast, a significant reduction in saturated (33 and 13%) and polyunsaturated (30 and 26%) fatty acids in the avocado oils, Margarida and *Hass*, respectively. Saturated fatty acids in Margarida avocado oil were the ones that had their composition most modified during storage. The effects of storage time were more intense for Margarida than those verified for oil of the *Hass* variety.

In comparison to other vegetable oils, avocado oil is characterized by having high levels of phytosterols (Piironen et al., 2003). The main component found was β -sitosterol, especially in Margarida avocado oil (82.3 mg/100 g) (Figure 3).

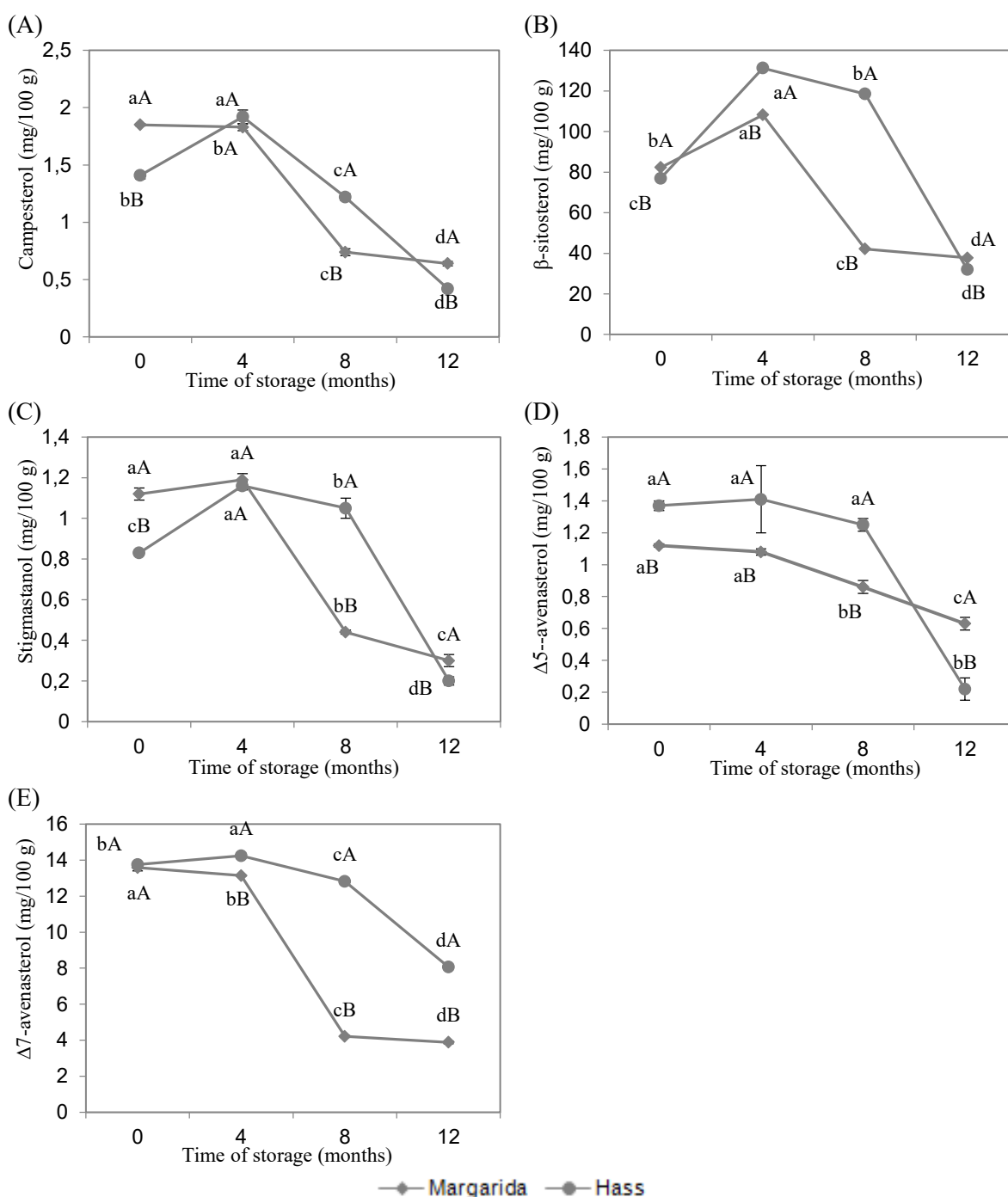


Figure 3 - Phytosterol composition for avocado oils and times of storage at room temperature. For each time, means followed by the same capital letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$). For each oil, means followed by the same small letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$).

Significant levels of $\Delta 7$ -avenasterol were also identified in Margarida and Hass oils, 13.6 and 13.7 mg/100 g, respectively. In a study by Gutfinger and Letan (1974), Hass avocado oil showed 91.1% of β -sitosterol, higher than what found in the present study for

the same variety, which represented 81.5% of the total phytosterols. There was a significant increase in phytosterols isomers in *Hass* avocado oil and a significant increase of β -sitosterol in Margarida avocado oil, after 4 months of storage, followed by reduction.

The α -tocopherol was prevalent in the oils studied, particularly in Margarida avocado oil (36.7 mg/kg) (Figure 4). According to the *Codex Alimentarius* (2009), oils that predominantly present α -tocopherol content are sunflower (403-935 mg/kg), palm (30-280 mg/kg), and grape (16-38 mg/kg) oils. In addition, concentration of tocols have been reported in the range of 551.24 to 3308.03 mg/kg of oil, where α -tocotrienol and α tocoferol are the most abundant compounds (Flores et al., 2019b). According to Villa-Rodriguez et al. (2020), α -tocopherol has been identified as the most abundant tocopherol (> 70%) in '*Hass*' avocado pulp, followed by γ - and δ -tocopherols, 20.8 and 5.27%, respectively, and these values vary with fruit ripeness. Manaf et al. (2018) identified α -, β -, γ -, and δ -tocopherols in the oil of different avocado cultivars, whose concentration ranged from 40-45, 0.8-2.0, 3.8-4.2 and 0.04-0.08 mg/kg, respectively.

The values of vitamin E in Margarida and *Hass* avocado oils were 40.41 and 33.52 UI/kg, respectively, providing excellent source of this vitamin. It was observed that there was a significant difference between the oils studied and a significant reduction of vitamin E, 22 and 45%, throughout the storage of Margarida and *Hass* oils, respectively.

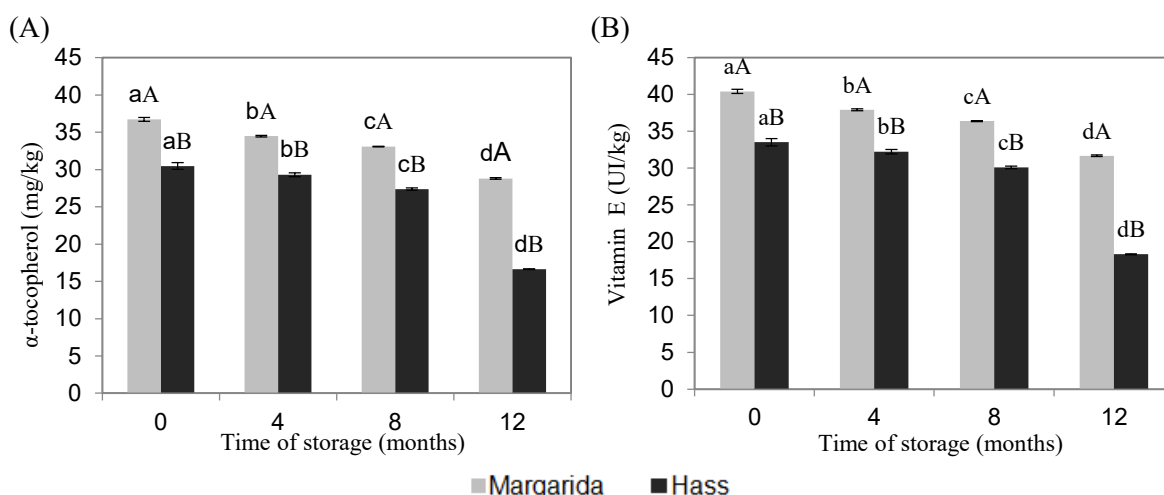


Figure 4 - Means of α -tocopherol and vitamin E in avocado oils and storage times at room temperature. For each time, means followed by the same capital letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$). For each oil, means followed by the same small letter do not differ by *Tukey* test ($p < 0.05$).

CONCLUSION

Results demonstrate that, in 4 months of storage at ambient temperature, the avocado oils had already exceeded the limit established by the legislation for peroxide index. The oils behaved similarly during the experiment on oxidative stability. Oleic acid was predominant in oils, Margarida (57.3%) and *Hass* (54.7%). *Hass* avocado oil showed lower loss of fatty acids (13 and 26%, saturated and polyunsaturated, respectively) during the storage process, compared to Margarida avocado oil. There was a significant increase in total phytosterols in 4 months (25 and 59% for Margarida and *Hass*, respectively), followed by a reduction. The effect of storage time on tocopherols and vitamin E was

higher in *Hass* avocado oil (45% reduction of tocopherols and 45% of vitamin E) when compared to Margarida avocado oil (reduction of 22% of tocopherols and 22% of vitamin E).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the assistance of the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

REFERENCES

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society**: including additions and revisions. 6th ed. Champaign: AOCS Press, 2009.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2006.

ARAÚJO, R. G.; RODRIGUEZ-JASSO, R. M.; RUIZ, H. A.; PINTADO, M. M. E.; AGUILAR, C. N. Avocado by-products: nutritional and functional properties. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 51-60, 2018.

BHUYAN, D. J.; ALSHERBINY, M. A.; PERERA, S.; LOW, M.; BASU, A.; DEVI, O. A.; BAROOAH, M. S.; LI, C. G.; PAPOUTSIS, K. The odyssey of bioactive compounds in avocado (*Persea americana*) and their health benefits. **Antioxidants**, v. 8, n. 10, p. 426, 2019.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: Codex Standard for named vegetable oils, Codex Alimentarius Commission, Rome; 2009.

COWAN, A. K.; WOLSTENHOLME, B. N. Avocado. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRA, F. **Encyclopedia of Food and Health**. 1st ed. Academic Press: Oxford, 2016. p. 294-300.

DÁVILA, J. A.; ROSENBERG, M.; CASTRO, E.; CARDONA, C. A. A model biorefinery for avocado (*Persea americana* Mill.) processing. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 17-29, 2017.

DUARTE, P. F.; CHAVES, M. A.; BORGES, C. D.; MENDONÇA, C. R. B. Avocado: characteristics, health benefits and uses. **Ciência Rural**, v. 46, n. 4, p. 747-754, 2016.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s), content in spreads, fat-blends and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

EYRES, L.; SHERPA, L.; HENDRIKS, G. Avocado oil: a new edible oil from Australasia. **Journal Lipid Technology**, v. 13, p. 84-88, 2001.

FARHOOSH, R.; KHODAPARAST, M. H. H.; SHARIF, A.; RAFIEE, S. A. Olive oil oxidation: rejection points in terms of polar, conjugated dienes, and carbonyl values. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1385-1390, 2012.

FLORES, M.; ORTIZ-VIDEIRA, J.; CURAQUEO, A.; RODRIGUEZ, A.; DOVALE-ROSABAL, G.; MAGAÑA, F.; VEGA, C.; TORO, M.; LÓPEZ, L.; FERREYRA, R.; DEFILIPPI, B. G. Preliminary studies of chemical and physical properties of two varieties of avocado seeds grown in Chile. **Journal of Food Quality**, v. 2019, n. 9, p. 1-11, 2019a.

FLORES, M.; SARAVIA, C.; VERGARA, C. E.; AVILA, F.; VALDÉS, H.; ORTIZ-VIDEIRA, J. Avocado oil: characteristics, properties, and applications. **Molecules**, v. 24, n. 11, p. 2172, 2019b.

GUTFINGER, T.; LETAN, A. Studies of unsaponifiables in several vegetable oils. **Lipids**, v. 9, n. 9, p. 658-663, 1974.

HICKS, K. B.; MOREAU, R. A. Phytosterols and phytosterols: functional food cholesterol busters. **Food Technology**, v. 55, n. 1, p. 63-67, 2001.

LAW, M. Plant sterol and stanol margarines and health. **British Medical Journal**, v. 320, n. 7238, p. 861-864, 2000.

LÓPEZ-COBO, A.; GÓMEZ-CARAVACA, A. M.; PASINI, F.; CABONI, M. F.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. HPLC-DAD-ESI/MS and HPLC-FLD-MS as valuable tools for the determination of phenolic and other polar compounds in the edible part and by-products of avocado. **LWT - Food Science and Technology**, v. 73, p. 505-513, 2016.

MANAF, Y. N.; RAHARDJO, A. P.; YUSOF, Y. A.; DESA, M. N. M.; NUSANTORO, B. P. Lipid characteristics and tocopherol content of the oils of native avocado cultivars grown in Indonesia. **International Journal of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 2758-2771, 2018.

PIIRONEN, V.; TOIVO, J.; PUUPPONEN-PIMIA, R.; LAMPI, A. M. Plant sterols in vegetables, fruits and berries. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 83, n. 4, p. 330-337, 2003.

RICHARD, D.; KEFI, K.; BARBE, U.; BAUSERO, P.; VISIOLI, F. Polyunsaturated fatty acids as antioxidants. **Pharmacological Research**, v. 57, n. 6, p. 451-455, 2008.

SALAZAR-LÓPEZ, N. J.; DOMÍNGUEZ-AVILA, J. A.; YAHIA, E. M.; BELMONTE-HERRERA, B. H.; WALL-MEDRANO, A.; MONTALVO-GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Avocado fruit and by-products as potential sources of bioactive compounds. **Food Research International**, v. 138, 2020.

SALGADO, J. M.; DANIELI, F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; FRIAS, A.; MANSI, D. N. O óleo de abacate (*Persea americana* Mill) como matéria-prima para a indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 20-26, 2008.

SANTOS, M. A. Z.; ALICIEO, T. V. R.; PEREIRA, C. M. P.; RAMOS, G. R.; MENDONÇA, C. R. B. Profile of bioactive compounds in avocado pulp oil: influence of the drying processes and extraction methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 91, n. 1, p. 19-27, 2014.

SWISHER, H. E. Avocado oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 65, p. 1704-1706, 1988.

VILLA-RODRIGUEZ, J. A.; YAHIA, E. M.; GONZÁLEZ-LEÓN, A.; IFIE, I.; ROBLES-ZEPEDA, R. E.; DOMÍNGUEZ-AVILA, J. A.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Ripening of 'Hass' avocado mesocarp alters its phytochemical profile and the *in vitro* cytotoxic activity of its methanolic extracts. **South African Journal of Botany**, v. 128, p. 1-8, 2020.

WANG, L.; BORDI, P. L.; FLEMING, J. A.; HILL, A. M.; KRIS- Etherton, P. M. Effect of a moderate fat diet with and without avocados on lipoprotein particle number, size and subclasses in overweight and obese adults: a randomized, controlled trial. **Journal of the American Heart Association**, v. 4, n. 1, 2015.

WOOLF, A.; WONG, M.; EYRES, L.; McGHIE, T.; LUND, C.; OLSSON, S.; WANG, Y.; BULLEY, C.; WANG, M.; FRIEL, E.; REQUEJO-JACKMAN, C. Avocado oil. In: KAMEL-ELDIN, A.; MOREAU, R. **Gourmet and health-promoting specialty oils**. 1st ed. AOCS Press: Urbana, 2009. p. 73-126.

YAHIA, E. M.; WOOLF, A. B. Avocado (*Persea americana* Mill.). In: YAHIA, E. M. **Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits**. Woodhead Publishing: Cambridge, 2011. p. 125-185.

Capítulo 4

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF LAUREL EXTRACT (*Laurus nobilis*) IN SUNFLOWER OIL

Maíra de Oliveira Namorato Caetano¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Abstract: The present study aimed to evaluate sunflower oil added with ethanol extracts of laurel leaves (*Laurus nobilis*), under accelerated storage in oven, through oxidative stability and tocopherols analyses. Extracts were investigated in two ways: lyophilized (LE) and dried in oven at 60°C (DE). The treatments consisting in sunflower oil without and with natural (laurel extracts) and synthetic (TBHQ) antioxidants were submitted to accelerated oven test at 60°C; samples were taken at intervals of 0, 7, 14 and 21 days, before being analyzed. At the end of storage, a significant increase in Totox levels was observed in all treatments; however, those containing only TBHQ or not, showed significantly lower Totox levels than the others. At 21 days, it could be verified that the treatments containing only natural extracts did not differ significantly from the sunflower oil during the oxidative stability analysis. On the other hand, the treatments containing the mixture of antioxidants had greater oxidative stability at all times, which indicates synergism between the components. It was noted that the treatments containing the mixtures of antioxidants were efficient in retaining tocopherols, making it possible to partially replace TBHQ with natural laurel extract in sunflower oil.

Keywords: ethanol extract; oxidative stability; tocopherols.

INTRODUCTION

The most frequent causes of deterioration of oils and/or fats are the lipid oxidation reactions. Oils with high levels of polyunsaturated fatty acids, such as vegetable oils, once oxidized, bring about harmful effects on both the food and human health; they may undergo changes in nutritional value and original flavor with the emergence of typical rancid odor and taste, in addition to causing the loss of essential vitamins and irritation of the intestinal mucosa (Chaiyasit et al., 2007; Baron; Pazinato; Baron, 2020).

The use of antioxidants is widely used in the food industry, mainly aiming to inhibit or delay lipid oxidation of oils, fats, and fatty foods (Tiveron, 2010). They should be used preventively, since they have no effect on oxidized fatty acids (Dergal, 2006) and it is fundamental that they are not toxic, besides being highly active at low concentrations and stable under the usual conditions of food processing (Belitz; Grosh; Schieberle, 2009).

The use of synthetic antioxidants in the food industry has been constantly questioned as to their safety (Andreo; Jorge, 2007). In contrast, natural compounds have been attracting attention due to the worldwide tendency to avoid or minimize the use of artificial food additives. In addition to their important role in the food industry, natural antioxidants also have health benefits as inhibitors of oxidation which is biologically harmful to the body. A better understanding of the properties of natural antioxidants may enable the development of food additives which can prevent oxidative spoilage of food while providing health benefits. The advantages of using natural antioxidants may overcome their associated limitations in effectiveness, price, flavors, and colors (Chaiyasit et al., 2007).

Laurel, besides being a widely used condiment in cooking, has important physiological functions, such as antioxidant, antidiabetic, antimicrobial, analgesic, anti-inflammatory, antifungal and antiviral, given its high contents of bioactive compounds (Emam et al., 2010; Ouchikh et al., 2011; Albayrak; Aksoy; Sagdic, 2012). The antioxidant activity arouses most attention from the scientific community due to its benefits in public health, contributing to the prevention of chronic diseases, such as cancer, cardiovascular and neurological diseases, and the dysfunctions caused by oxidative stress. According to different studies, the recognized medicinal value of laurel and other vegetables is enhanced by various secondary metabolites, such as phenolic compounds, which are abundant in them (Ouchikh et al., 2011; Inan; Özcan; Juhaimi, 2012; Ramos et al., 2012; Borges; Amorim, 2020).

Sunflower (*Helianthus annuus* L.) has great economic importance, and its oil is consumed worldwide, ranking just behind soybean, palm, and canola oils (Leandro et al., 2020). It stands out for being the fourth oilseed in grain production and the fifth in cultivated area in the world (Castro et al., 2021).

Research has shown that the fatty acid composition of sunflower oil depends on genetic and environmental conditions. In general, fatty acids determine its nutritional properties and specific uses. It consists of a small amount of saturated fatty acids (approximately 10%), mainly palmitic and stearic, and is rich in vitamin E (α -tocopherol). It contains low levels of α -linolenic acid ($\leq 0.2\%$), high linoleic acid (60 to 75%) and about

22% oleic acid (Berger; Hamilton, 1995; Zheljazkov et al., 2010). Its high unsaturated fatty acid content makes it very susceptible to oxidation (Masuchi et al., 2008).

Accelerated oven storage allows the evaluation of the behavior of a sample over a predetermined period of time. The oven method has fewer limitations than other accelerated methods and the result correlates with the shelf-life test. It is necessary to point out that the accelerated stability methods have limited validity, because as the sample is subjected to heating, light, or contact with metals, the oxidation mechanism is altered. Thus, the results obtained may deviate from the actual values, since the behavior of the oil under these conditions will be different from the normal storage conditions (Frankel, 1993).

Oxidative stability is one of the most widely used methods for evaluating the quality of oils and fats. The stability of different types of vegetable oils is mainly influenced by the content of polyunsaturated fatty acids and amount of γ - and δ -tocopherols (Masuchi et al, 2008).

Thus, the present study aimed to evaluate the sunflower oil added with ethanol extracts of laurel leaves (*Laurus nobilis*), under accelerated storage in oven, through the oxidative stability and tocopherols analyses.

MATERIAL AND METHODS

Vegetal oil

In this study it was used refined sunflower oil, without the addition of synthetic antioxidants, purchased from the local market.

Laurel leaves

The laurel leaves were manually collected from a laurel tree on the campus of IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto (latitude: 20° 49' 13" South, longitude: 49° 22' 47" West) in February 2021.

After harvesting, the leaves were washed under running water and dried at room temperature. Part of the collected leaves was submitted to moisture analysis; then, the *in natura* leaves were sanitized and ground with a domestic processor (Walita, Model HL 3252, São Paulo, Brazil).

The leaves were separated in three batches: one batch was used for *in natura* extraction, the second one for lyophilized extraction, and the third batch was used for extraction from the leaves dried in an oven at 60°C.

Extracts and antioxidants

To obtain the lyophilized extract (LE), the leaves were freeze-dried for 48 hours (Liobras, Model L101, São Carlos, Brazil). In turn, to obtain the dry extract (DE), the leaves were placed in aluminum trays and in an oven with forced air circulation (Marconi, MA 035, Piracicaba, Brazil) at 60°C, until stabilization of the sample weight.

For both extracts, an alcohol solution was used (Ethanol 95° abv). The *in natura* and the thermally treated leaves (20 g of each) were ground with a food processor (Walita, Model HL 3252, São Paulo, Brazil), maintained under stirring with ethanol (200 mL) at

room temperature (25°C) for 30 minutes on orbital shaker table (Tecnal, Model TE-141, Piracicaba, Brazil), at a ratio of 1:10 (1 part of leaves: 10 parts of solvent), out of the light. The mixture was then centrifuged at 3,000 rpm for 10 minutes, and the supernatant subjected to a filter paper containing anhydrous sodium sulfate. The solvent used was removed under reduced pressure at 45°C by using a rotary evaporator (Quimis, Model Q 344B2, São Roque, Brazil).

The obtained extracts were inerted with nitrogen gas and maintained at -32°C for 24 hours. The extracts were then dehydrated in a lyophilizer (Liobras, Model L101, São Carlos, Brazil), for 26 hours. The yield of the lyophilized extracts was obtained by weight difference, and the extracts were stored at approximately -18°C until the time of analysis. The extracts obtained were weighed and resuspended in ethanol (Figure 13), resulting in stock solutions containing 1 gram of extract for each 10 mL of ethanol solvent (1:10), used for direct applications in sunflower oil.

The synthetic antioxidant TBHQ, at concentrations of 100 and 200 mg/kg, was used in commercial form, supplied by the company Danisco S/A.

Accelerated oven storage

The following treatments were submitted to accelerated storage: Sunflower Oil (SO); SO added of 200 mg/kg TBHQ (TBHQ₂₀₀); SO added of 200 mg/kg total phenolic compounds of lyophilized extract (LE₂₀₀); SO added of 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg total phenolic compounds of lyophilized extract (TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀); SO added of 200 mg/kg total phenolic compounds of the oven-dried extract (DE₂₀₀); SO added of 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg total phenolic compounds of the oven-dried extract (TBHQ₁₀₀+DE₁₀₀); and SO added of 100 mg/kg total phenolic compounds of lyophilized extract + 100 mg/kg total phenolic compounds of the oven-dried extract (LE₁₀₀+DE₁₀₀).

The treatments were maintained for 21 days in an oven (Marconi, MA 035, Piracicaba, Brazil), heated to 60°C ± 2°C, using 60 mL amber glasses containing 30 mL of each sample, with a surface to volume ratio of 0.3/cm. Samples at different time intervals (0, 7, 14 and 21 days) were taken, inerted with gaseous nitrogen and stored at -18°C until the time of analysis.

Analysis of the oil

Total oxidation value (Totox)

The total oxidation value corresponds to the total content of compounds produced by oxidation of the oils. The Totox value (TV) was obtained through the mathematical equation that combines the results of the peroxide, Cd 8-53, (AOCS, 2009), and the *p*-anisidine, Cd 18-90 (AOCS, 2009) indices: $TV = 2 PI + AI$, where PI is the value for the peroxide index and AI is the *p*-anisidine index.

Oxidative stability

The evaluation of the oxidative stability of the oil added of the extracts was conducted according to the method Cd 12b-92 from AOCS (2009) and was performed at 110°C, with 20 L/h airflow, using 3 g of sample and distilled water volume of 60 mL in the flasks containing the electrodes. Through this method, a curve for electrical conductivity x

time is automatically recorded throughout the reaction and the test, and the induction period is expressed in hours.

Tocopherols

The chromatographic analysis of tocopherols was performed according to the Ce 8-89 method from AOCS (2009), using a high efficiency liquid chromatograph (Varian, Model Pro Star 210) equipped with a fluorescence detector. According to the conditions of the analysis, a 250 x 4.6 mm silica column with pores of 5 µm, flow rate of 1.2 mL/min, excitation wavelength at 290 nm and emission at 330 nm was used; as for the mobile phase, a mixture of 99.5% n-hexane and 0.5% isopropanol was used, all of them with purity grade for HPLC. The identification of tocopherols was carried out by comparison with the retention time from Sigma standards grade 95% purity. These were quantified by external standardization and tocopherol contents expressed in terms of mg/kg.

Statistical analysis

The study was carried out in an entirely randomized factorial design (Banzatto; Kronka, 2006). The results obtained from the analytical determinations, in triplicate, were submitted to the analysis of variance (ANOVA) and the *Tukey's* test at 5%, through the STATISTICA software, version 2.0.

RESULTS AND DISCUSSION

The increased Totox value indicates lower stability of the oil against oxidative rancidity. Data in Table 1 show that the Totox values of the treatments increased over the period of storage in the oven. None of the treatments showed a result below 10, according to a reference indicating good quality oil with greater stability against lipidic oxidation (Cuvelier; Richard; Berset, 1996).

Table 1 - Totox index means for treatments x times interaction in oils submitted to 60°C oven storage.

Treatments	Storage time (days)			
	0	7	14	21
SO	17.39 ± 0.91 ^{dAB}	118.18 ± 2.42 ^{cA}	274.52 ± 0.31 ^{bA}	384.00 ± 0.19 ^{aB}
TBHQ ₂₀₀	16.18 ± 1.76 ^{dB}	24.73 ± 0.89 ^{cD}	33.69 ± 0.49 ^{bC}	52.73 ± 1.58 ^{aE}
LE ₂₀₀	19.59 ± 0.87 ^{dAB}	107.64 ± 2.14 ^{cB}	234.98 ± 9.82 ^{bB}	414.46 ± 2.31 ^{aA}
TBHQ ₁₀₀ +LE ₁₀₀	20.34 ± 1.66 ^{bAB}	21.39 ± 1.6 ^{bD}	39.73 ± 3.45 ^{aC}	48.21 ± 0.96 ^{aE}
DE ₂₀₀	20.92 ± 0.06 ^{dA}	95.64 ± 1.57 ^{cC}	239.23 ± 5.13 ^{bB}	336.34 ± 7.35 ^{aD}
TBHQ ₁₀₀ +DE ₁₀₀	19.64 ± 0.77 ^{dAB}	24.01 ± 0.62 ^{cD}	37.71 ± 0.67 ^{bC}	50.60 ± 1.53 ^{aE}
LE ₁₀₀ +DE ₁₀₀	20.71 ± 0.55 ^{dA}	101.32 ± 2.82 ^{cBC}	248.21 ± 1.84 ^{bB}	358.57 ± 2.84 ^{aC}

SO: sunflower oil, TBHQ₂₀₀: SO + 200 mg/kg TBHQ, LE₂₀₀: SO + 200 mg/kg lyophilized extract, TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg lyophilized extract, DE₂₀₀: SO + 200 mg/kg dry extract, TBHQ₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg dry extract, LE₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg lyophilized extract + 100 mg/kg dry extract.

Means ± standard deviations of the determinations followed by the same lower-case letters in the rows and upper-case in the columns do not differ by *Tukey's* test ($p > 0.05$).

At 21 days, the LE₂₀₀ treatment showed a pro-oxidant effect, with a significantly higher value than the SO, thus demonstrating that it contributed to greater formation of

compounds originated from oxidation. DE₂₀₀ and LE₁₀₀+DE₁₀₀ had significantly lower Totox values than SO. The treatments with lower Totox levels and consequently lower lipid oxidation were TBHQ₂₀₀, TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀, and TBHQ₁₀₀+SE₁₀₀ with no significant difference between them ($p > 0.05$), which indicates synergism between the natural extract and the synthetic compound.

Data in Table 2 show that there was a decrease in oxidative stability over the storage time, demonstrating degradation of the antioxidant compounds under the conditions to which the treatments were subjected throughout the storage.

Table 2 - Oxidative stability (h) for treatment x storage time interaction in a 60°C oven.

Treatments	Storage time (days)			
	0	7	14	21
SO	5.97 ± 0.16 ^{aC}	2.56 ± 0.23 ^{bC}	0.96 ± 0.03 ^{cC}	0.18 ± 0.00 ^{dD}
TBHQ ₂₀₀	16.56 ± 0.08 ^{aA}	13.83 ± 0.30 ^{bA}	11.65 ± 0.28 ^{cA}	9.44 ± 0.10 ^{dA}
LE ₂₀₀	5.72 ± 0.18 ^{aC}	3.24 ± 0.06 ^{bC}	1.58 ± 0.16 ^{cC}	0.37 ± 0.04 ^{dD}
TBHQ ₁₀₀ +LE ₁₀₀	11.19 ± 0.10 ^{aB}	9.26 ± 0.14 ^{bB}	7.72 ± 0.45 ^{cB}	5.89 ± 0.00 ^{dB}
DE ₂₀₀	6.09 ± 0.16 ^{aC}	3.29 ± 0.31 ^{bC}	1.62 ± 0.35 ^{cC}	0.50 ± 0.02 ^{dD}
TBHQ ₁₀₀ +DE ₁₀₀	11.39 ± 0.15 ^{aB}	9.44 ± 0.18 ^{bB}	7.68 ± 0.09 ^{cB}	5.96 ± 0.16 ^{dB}
LE ₁₀₀ +DE ₁₀₀	6.00 ± 0.11 ^{aC}	3.31 ± 0.06 ^{bC}	1.73 ± 0.43 ^{cC}	0.95 ± 0.16 ^{cC}

SO: sunflower oil, TBHQ₂₀₀: SO + 200 mg/kg TBHQ, LE₂₀₀: SO + 200 mg/kg lyophilized extract, TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg lyophilized extract, DE₂₀₀: SO + 200 mg/kg dry extract, TBHQ₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg dry extract, LE₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg lyophilized extract + 100 mg/kg dry extract.

Means ± standard deviations of the determinations followed by the same lower-case letters in the rows and upper-case in the columns do not differ by *Tukey's* test ($p > 0.05$).

SO had 5.97 h induction period of oxidative stability at time 0. This result is consistent with that found by Pinheiro and Jorge (2021), who reported 5.80 h for sunflower oil under the same conditions. During storage, it can be seen that the treatments containing laurel extracts (LE and DE), did not differ significantly from SO. However, the treatments containing the extract and TBHQ showed greater oxidative stability at times 0, 7, 14 and 21 compared to SO, which indicates synergism between the antioxidants.

The treatments containing only TBHQ had greater oxidative stability, suggesting efficiency of the synthetic antioxidant throughout the storage period.

Pinheiro and Jorge (2021) evaluated sunflower oil at 180°C throughout a 15-hour period and found 0.66 h of oxidative stability. Rocha and Almeida (2014) studied the effects of temperature and light on the physicochemical characteristics of sunflower and soybean oils during storage and found less oxidative stability of sunflower oil compared to soybean oil. They also reported that in the four-week period of storage, the treatments containing sunflower oil with temperature control (room temperature) and without exposure to light had 4.68 hours of oxidative stability, while soybean oil, under the same conditions, had 7.18 hours.

According to Masuchi et al. (2008), this difference in the oxidative stability value may be related to the low content of gamma tocopherols and omega in sunflower oil. In a study conducted by Grilo et al. (2015), a percent reduction in the concentration of α -

tocopherol was observed, higher than that observed for γ -tocopherol in the vegetable oils studied (canola, sunflower, corn, and soybean) at all storage times.

The difference in oxidative stability of the oils may also be associated with the unsaturation degree of the fatty acids. The presence of high levels of linoleic acid, as is the case of sunflower oil, increases the speed of the oxidation reaction (Masuchi et al, 2008). Oxidative stability also depends on the chemical composition, the quality of the raw material, the conditions to which the product was subjected during processing, the storage conditions of the seed and oil, the presence of soaps, phospholipids and pigments in the oil, and the conditions of the deodorization process (Antoniassi, 2001).

The decrease in α -tocopherol concentrations during storage occurred as expected (Table 3), since the antioxidant potential of vitamin E acts to protect unsaturated fatty acids in vegetable oils.

Table 3 - Mean tocopherols for treatment x time interaction in oils submitted to 60°C oven storage.

Treatments	Storage time (days)			
	0	7	14	21
<i>α-tocopherol (mg/kg)</i>				
SO	139.00 $\pm$ 0.14 ^{aF}	136.44 $\pm$ 0.04 ^{bF}	52.39 $\pm$ 0.03 ^{cG}	0.00 $\pm$ 0.00 ^{dG}
TBHQ ₂₀₀	160.00 $\pm$ 0.11 ^{aC}	139.21 $\pm$ 0.10 ^{bD}	117.10 $\pm$ 0.14 ^{cC}	111.93 $\pm$ 0.11 ^{dC}
LE ₂₀₀	137.92 $\pm$ 0.09 ^{aG}	132.03 $\pm$ 0.03 ^{bG}	84.71 $\pm$ 0.08 ^{cF}	4.95 $\pm$ 0.13 ^{dF}
TBHQ ₁₀₀ +LE ₁₀₀	152.17 $\pm$ 0.06 ^{aE}	147.39 $\pm$ 0.10 ^{bB}	144.38 $\pm$ 0.02 ^{cB}	143.99 $\pm$ 0.12 ^{dA}
DE ₂₀₀	164.62 $\pm$ 0.14 ^{aB}	142.58 $\pm$ 0.16 ^{bC}	108.72 $\pm$ 0.01 ^{cD}	32.39 $\pm$ 0.05 ^{dD}
TBHQ ₁₀₀ +DE ₁₀₀	157.14 $\pm$ 0.07 ^{aD}	137.75 $\pm$ 0.08 ^{cE}	156.72 $\pm$ 0.12 ^{aA}	139.51 $\pm$ 0.26 ^{bB}
LE ₁₀₀ +DE ₁₀₀	175.79 $\pm$ 0.16 ^{aA}	149.93 $\pm$ 0.08 ^{bA}	104.82 $\pm$ 0.03 ^{cE}	19.79 $\pm$ 0.03 ^{dE}
<i>Total tocopherol (mg/kg)</i>				
SO	139.00 $\pm$ 0.14 ^{aF}	136.44 $\pm$ 0.04 ^{bF}	52.39 $\pm$ 0.03 ^{cG}	0.00 $\pm$ 0.00 ^{dG}
TBHQ ₂₀₀	160.00 $\pm$ 0.11 ^{aC}	139.21 $\pm$ 0.10 ^{bD}	117.10 $\pm$ 0.14 ^{cC}	111.93 $\pm$ 0.11 ^{dC}
LE ₂₀₀	137.92 $\pm$ 0.09 ^{aG}	132.03 $\pm$ 0.03 ^{bG}	84.71 $\pm$ 0.08 ^{cF}	4.95 $\pm$ 0.13 ^{dF}
TBHQ ₁₀₀ +LE ₁₀₀	152.17 $\pm$ 0.06 ^{aE}	147.39 $\pm$ 0.10 ^{bB}	144.38 $\pm$ 0.02 ^{cB}	143.99 $\pm$ 0.12 ^{dA}
DE ₂₀₀	164.62 $\pm$ 0.14 ^{aB}	142.58 $\pm$ 0.16 ^{bC}	108.72 $\pm$ 0.01 ^{cD}	32.39 $\pm$ 0.05 ^{dD}
TBHQ ₁₀₀ +DE ₁₀₀	157.14 $\pm$ 0.07 ^{aD}	137.75 $\pm$ 0.08 ^{cE}	156.72 $\pm$ 0.12 ^{aA}	139.51 $\pm$ 0.26 ^{bB}
LE ₁₀₀ +DE ₁₀₀	175.79 $\pm$ 0.16 ^{aA}	149.93 $\pm$ 0.08 ^{bA}	104.82 $\pm$ 0.03 ^{cE}	19.79 $\pm$ 0.03 ^{dE}
<i>Vitamin E (IU/kg)</i>				
SO	152.92 $\pm$ 0.16 ^{aF}	150.10 $\pm$ 0.05 ^{bF}	57.63 $\pm$ 0.03 ^{cG}	0.00 $\pm$ 0.00 ^{dG}
TBHQ ₂₀₀	176.01 $\pm$ 0.12 ^{aC}	153.15 $\pm$ 0.11 ^{bD}	128.82 $\pm$ 0.16 ^{cC}	123.14 $\pm$ 0.12 ^{dC}
LE ₂₀₀	151.72 $\pm$ 0.10 ^{aG}	145.25 $\pm$ 0.03 ^{bG}	93.19 $\pm$ 0.09 ^{cF}	5.45 $\pm$ 0.14 ^{dF}
TBHQ ₁₀₀ +LE ₁₀₀	167.40 $\pm$ 0.06 ^{aE}	162.15 $\pm$ 0.11 ^{bB}	158.83 $\pm$ 0.02 ^{cB}	158.40 $\pm$ 0.13 ^{dA}
DE ₂₀₀	181.10 $\pm$ 0.16 ^{aB}	156.85 $\pm$ 0.18 ^{bC}	119.60 $\pm$ 0.01 ^{cD}	35.63 $\pm$ 0.05 ^{dD}
TBHQ ₁₀₀ +D	172.87 $\pm$ 0.08 ^{aD}	151.54 $\pm$ 0.09 ^{dE}	172.40 $\pm$ 0.13 ^{aA}	153.47 $\pm$ 0.29 ^{bB}
LE ₁₀₀ +DE ₁₀₀	193.39 $\pm$ 0.17 ^{aA}	164.94 $\pm$ 0.09 ^{bA}	115.31 $\pm$ 0.03 ^{cE}	21.77 $\pm$ 0.03 ^{dE}

SO: sunflower oil, TBHQ₂₀₀: SO + 200 mg/kg TBHQ, LE₂₀₀: SO + 200 mg/kg lyophilized extract, TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg lyophilized extract, DE₂₀₀: SO + 200 mg/kg dry extract, TBHQ₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg dry extract, LE₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg lyophilized extract + 100 mg/kg dry extract.

Means $\pm$ standard deviations of the determinations followed by the same lower-case letters in the rows and upper-case in the columns do not differ by Tukey's test ($p > 0.05$).

It is also noticeable that the content of α -tocopherol corresponds to the total tocopherol content, showing that the other isomers were not detected in the treatments. Choe and Min (2006) reported that the concentration of tocopherols in sunflower oil had a significant degradation at different storage times, temperature, and exposure to light in their study.

Freitas (2015) analyzed different vegetable oils for tocopherol contents and observed that refined sunflower oil showed lower oxidative stability indices compared to the others; this is mainly because there is a considerable quantity of linoleic acid in the oil, which promotes oxidation. The very low or non-existent γ - and δ - also contributed to the lower oxidative stability of the oil. The same was reported by Silva et al. (2010) when analyzing refined soybean, corn, and sunflower oils. When isomers γ - and δ - tocopherols are either absent or found in low quantity in the oils, this may contribute to the low oxidative stability.

The amount of α -tocopherol found in SO was lower than that found by Cavalcanti (2020), who detected 205.54 mg/kg at the initial time.

According to Table 4, the TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀ treatment had the highest α -tocopherol content at the end of 21 days of storage with 94.6% retention, followed by the TBHQ₁₀₀+DE₁₀₀ and TBHQ₂₀₀, with 88.8% and 70%, respectively. It is noticeable that the combination of antioxidants showed higher retention of tocopherols when compared to the treatment containing only TBHQ, thus indicating synergism between the synthetic and natural components.

Table 4 - Residual α -tocopherol content (%) in sunflower oil.

Treatments	Storage time (days)			
	0	7	14	21
SO	100	98.16	37.69	0
TBHQ ₂₀₀	100	87.01	73.19	69.96
LE ₂₀₀	100	95.73	61.42	3.59
TBHQ ₁₀₀ +LE ₁₀₀	100	96.86	94.88	94.62
DE ₂₀₀	100	86.61	66.04	19.68
TBHQ ₁₀₀ +DE ₁₀₀	100	87.66	99.73	88.78
LE ₁₀₀ +DE ₁₀₀	100	85.29	59.63	11.26

SO: sunflower oil, TBHQ₂₀₀: SO + 200 mg/kg TBHQ, LE₂₀₀: SO + 200 mg/kg lyophilized extract, TBHQ₁₀₀+LE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg lyophilized extract, DE₂₀₀: SO + 200 mg/kg dry extract, TBHQ₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg TBHQ + 100 mg/kg dry extract, LE₁₀₀+DE₁₀₀: SO + 100 mg/kg lyophilized extract + 100 mg/kg dry extract.

At 14 days of storage, the treatments containing natural extracts alone showed more than 50% retention of tocopherols in the oil, while SO retained 37.7%. At 21 days, SO did not show a significant amount of α -tocopherol, which is indicative of its degradation over a long storage time.

According to Brewer (2011), the antioxidant activity of γ -tocopherol is about twice as high as α -tocopherol; however, it decreases as temperature increases, especially above 110°C and both lose their activity above 150°C.

Masuchi et al. (2008) reported from 8 to 50% tocopherol losses in the sunflower oil and concluded that, even though it is a minor component, the processing conditions can directly affect the tocopherol content.

Treatments containing only laurel extract achieved more effective results in preserving α -tocopherol when compared to SO; DE₂₀₀ achieved 19.7% retention at 21 days and was significantly higher than LE₂₀₀ and LE₁₀₀ + DE₁₀₀. The same behavior is observed for the vitamin E analysis.

CONCLUSIONS

An increase in total oxidation was observed for the treatments throughout storage in the oven, and those containing TBHQ, alone or combined with laurel leaf extracts, had lower values when compared to sunflower oil. The treatments containing only natural extracts had lower Totox values compared to SO up to 14 days of storage. At 21 days, they presented significantly higher Totox results than sunflower oil, suggesting a pro-oxidant effect.

In the evaluation of oxidative stability, it was noted that the treatments containing the mixture of natural and synthetic antioxidants had greater stability at all times.

The treatments containing natural extract and TBHQ showed higher percent retention of tocopherols; they were significantly higher than the treatments containing only TBHQ, which indicates synergism between the antioxidants, making it possible to partially replace TBHQ with laurel extract in sunflower oil.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank *the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)* and *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)*, for the master's degree and research productivity scholarships, respectively.

REFERENCES

- ALBAYRAK, S.; AKSOY, A.; SAGDIC, O. Antioxidant and antimicrobial activities of different extracts of some medicinal herbs consumed as tea and spices in Turkey. **Journal of Food Biochemistry**, v. 36, p. 547-554, 2012.
- ANDREO, D.; JORGE, N. Avaliação da capacidade antioxidante do extrato de gengibre (*Gengiber officinale*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 2, p. 152-157, 2007.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.
- AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.
- BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4ª Ed. Jaboticabal: FUNEP, 2006. 237 p.

BARON, L. F.; PAZINATTO, R.; BARON, C. P. Oxidação de lipídeos e as implicações na nutrição e saúde de animais de produção. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, v. 31, n. 1, p. 1-9, 2020.

BELITZ, H. D.; GROSH, W.; SCHIEBERLE, P. Water. In: BELITZ, H. D.; GROSH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food Chemistry**. 4 ed. Hamburgo: Springer, 2009, p. 3-5.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. **Developments in oils and fats**. Hamilton, R.J., ed.; Champman & Hall: London, 1995, p.192-203.

BORGES, L. P.; AMORIM, V. A. Metabólitos secundários de plantas. **Revista Agrotecnologia**, v. 11, p. 54-67, 2020.

BREWER, M. S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, p. 221-247, 2011.

CASTRO, V. R.; FURTADO, M. C. S.; BERMÚDEZ, V. M. S.; SILVA, E. F.; NASCIMENTO, V. L. V. Avaliação da qualidade oleoquímica das sementes de gergelim (*Sesamum indicum*) e girassol (*Helianthus annuus*). **Research, Society and Development**, v. 10, n. 7, p. 1-10, 2021.

CAVALCANTI, C. F. **Constituintes fenólicos de ervas e especiarias: um estudo das propriedades antioxidantes do efeito nos parâmetros físico-químicos de estabilidade do óleo de girassol (*Helianthus annuus* L.)**, 2020. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

CHAIYASIT, W.; ELIAS, R. J.; JULIAN, D. M.; DECKER, E. A. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. **Critical reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 3, p. 299-317, 2007.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 4, p. 169-186, 2006.

CUVELIER, M. E.; RICHARD, H.; BERSET, C. Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extract of sage and rosemary. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 5, p. 645-652, 1996.

DERGAL, S. B. **Química de los alimentos**. 4. ed. México: Pearson Educación de México, 2006, 738 p.

EMAM, A. M.; MOHAMED, M. A.; DIAB, Y. M.; MEGALLY, N. Y. Isolation and structure elucidation of antioxidant compounds from leaves of *Laurus nobilis* and *Emex spinosus*. **Drug Discovery & Therapeutics**, v. 4, n. 3, p. 202-207, 2010.

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.

FREITAS, I. R. **Caracterização físico-química e avaliação dos compostos bioativos de óleos brutos e refinados de soja, canola, milho e girassol**, 2015. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2015.

GRILO, E. C.; COSTA, P. N.; GURGEL, C. S. S.; BEZERRA, D. F.; BELLOT, P. E. N. R.; DIMENSTEIN, R. Influence of the storage time on the concentration of alpha-tocopherol and gamma-tocopherol in vegetable oils. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 3, p. 216-224, 2015.

INAN, Ö.; ÖZCAN, M. M.; JUHAIMI, F. Y. A. Antioxidant effect of mint, laurel and myrtle leaves essential oils on pomegranate kernel, poppy, grape and linseed oils. **Journal of Cleaner Production**, v. 27, p. 151-154, 2012.

LEANDRO, R. I.; MENEZES, C. W. G.; GOMES, A.; GOMES, P. L.; PACHECO, D. D.; CARVALHO, C. G. P. Sunflower subjected to boron doses in the semi-arid from Northern Minas Gerais, Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.15, n. 3, p.1-7, 2020

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

OUCHIKH, O.; CHAHED, T.; KSOURI, R.; TAARIT, M. B.; FALEH, H.; ABDELLY, C.; KCHOUK, M. E.; MARZOUK, B. The effects of extraction method on the measured tocopherol level and antioxidant activity of *L. nobilis* vegetative organs. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 1, p. 103-110, 2011.

PINHEIRO, A. A.; JORGE, N. Physicochemical evaluation of oil blends of *Glycine max* L., *Helianthus annuus* L. and *Cocos nucifera* L. under thermoxidation. **Acta Brasiliensis**, v. 5, p. 51-56, 2021.

RAMOS, C.; TEIXEIRA, B.; BATISTA, I.; MATOS, O.; SERRANO, C.; NENG, N. R.; NOGUEIRA, J. M. F.; NUNES, M. L.; MARQUES, A. Antioxidant and antibacterial activity of essential oil and extracts of bay laurel *Laurus nobilis* Linnaeus (Lauraceae) from Portugal. **Natural Product Research**, v. 26, n. 6, p. 518-529, 2012.

SILVA, L.; PINTO, J.; CARROLA, J.; PAIVA-MARTINS, F. Oxidative stability of olive oil after food processing and comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p.1177-1187, 2010.

TIVERON, A. P. **Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil**, 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

ZHELJAZKOV, V. D.; VICK, B. A.; BALDWIN, B. S.; BUEHRING, N.; COKER, C. Oil productivity and composition of sunflower as a function of hybrid and planting date. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 537-543, 2010.

Capítulo 5

APLICAÇÃO DO EXTRATO DE BAGAÇO DE UVA NIÁGARA ROSADA (*Vitis labrusca*) EM ÓLEO DE SOJA SOB ESTOCAGEM ACELERADA EM ESTUFA

Larissa da Rocha dos Santos¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial antioxidante do extrato de bagaço de uva Niágara Rosada sobre a estabilidade oxidativa do óleo de soja durante estocagem acelerada em estufa e, também, o efeito sinérgico com o antioxidante sintético terc-butil-hidroquinona (TBHQ). O extrato hidroalcoólico de bagaço de uva e TBHQ foram aplicados na concentração de 200 mg/kg ao óleo; cujas combinações dos antioxidantes foram 100 mg/kg de TBHQ + 100 mg/kg de compostos fenólicos totais (CFT) de uva, e 50 mg/kg de TBHQ + 150 mg/kg de CFT de uva. Os tratamentos foram submetidos à estocagem acelerada em estufa (60°C) e as amostras analisadas em 0, 7, 14 e 21 dias quanto ao teor de ácidos graxos livres, dienos conjugados, índice de peróxidos, p-anisidina, valor de oxidação total, estabilidade oxidativa, ganho de massa e teor de tocoferóis. O antioxidante TBHQ provou ser mais eficiente na prevenção da reação de oxidação em relação ao antioxidante natural utilizado. Entretanto, os tratamentos contendo as combinações dos antioxidantes demonstraram eficácia similar ao antioxidante sintético, viabilizando a aplicação do extrato com o intuito de reduzir a concentração do antioxidante sintético no óleo de soja.

Palavras chaves: antioxidantes; estabilidade oxidativa; óleo de soja; oxidação; sinergismo.

INTRODUÇÃO

A oxidação lipídica ainda é uma das principais preocupações no processamento de alimentos, especialmente em óleos vegetais (Albuquerque; Oliveira; Costa, 2018), que pode alterar os parâmetros da qualidade como cor, sabor, aroma, textura e comprometer a qualidade nutricional, devido à degradação dos ácidos graxos essenciais e à produção de compostos tóxicos (Ramadan, 2013; Redondo-Cuevas et al., 2018).

O teste acelerado em estufa, conhecido como *Schaal Oven Test*, é um dos métodos mais utilizados em óleos vegetais, com o intuito de acelerar o processo de oxidação para produzir resultados que podem ser traduzidos em parâmetros de qualidade, se tornando uma importante ferramenta de controle de qualidade para prever o prazo de validade dos alimentos. Um dia de armazenamento sob as condições do teste acelerado em estufa a 60°C é equivalente a um mês de armazenamento em temperatura ambiente (Chong et al., 2015; Douny et al., 2016).

Os óleos vegetais são susceptíveis à degradação oxidativa, fazendo-se necessário a adição de antioxidantes para preservar suas qualidades nutricionais e aumentar a vida de prateleira, entretanto, a utilização de antioxidantes sintéticos tem sido alvo de constante preocupação quanto à sua inocuidade, motivando a busca de antioxidantes naturais que possam substituí-los total ou parcialmente (Manzocco et al., 2016; Baştürk et al., 2018; Bao; Chen; Liu, 2019; Grosshagauer; Steinschaden; Pignitter, 2019). Em alguns países o uso dos sintéticos está se tornando limitado ou já são proibidos, devido as preocupações com sua toxicidade, pois mesmo em baixos níveis, possuem efeitos negativos sobre a saúde humana (Melo et al., 2016).

Os tecidos vegetais são considerados fontes naturais de antioxidantes por conterem diferentes tipos de compostos como vitaminas (ácido ascórbico, tocoferóis), carotenóides (taninos condensados, xantofilas e carotenos), flavonóides (flavonas, isoflavinas, flavonóis, flavanóis, flavanonas), ácidos fenólicos (hidroxil benzóico e cinâmico), álcoois fenólicos, estilbenos, lignanos, taninos, antioxidantes contendo enxofre e compostos neoformados (melanoidinas) (Dasgupta; Klein, 2014; Oroian; Escriche, 2015; Cömert; Gökmen, 2018).

A uva (*Vitis spp.*) é um dos frutos que possui concentrações significativas compostos fenólicos, principalmente os flavonoides. Esses compostos foram identificados e quantificados em diversos frutos e vegetais, e apresentam alta correlação com a atividade antioxidante (Zhang et al., 2017). Além das fontes *in natura*, a maioria dos resíduos agroindustriais contém uma variedade de compostos que, através de diferentes mecanismos, podem prevenir danos oxidativos quando adicionados a alimentos contendo lipídios (Melo et al., 2016).

Resíduos agroindustriais de uva, como os bagaços, compostos por sementes, cascas e engaço são uma rica fonte de antioxidantes naturais e os mais abundantes subprodutos do processo de vinificação, que em sua maioria são descartados pela indústria (Porto; Natolino; Decorti, 2015; Beres et al., 2017; Muhlack; Potumarthi; Jeffery, 2018).

Desta forma, é de suma importância estudos relacionados à aplicabilidade de antioxidantes naturais provenientes de resíduos de frutos. Estes possuem altos teores de compostos fenólicos, descartados pelas indústrias de alimentos, e sua utilização pode contribuir para agregar valor ao produto.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do extrato de bagaço de uva proveniente das indústrias processadoras de vinho, como antioxidante natural, frente à oxidação lipídica em óleo de soja, submetido à estocagem acelerada em estufa (60°C/21 dias).

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foi utilizada a variedade de uva *Vitis labrusca*, Niágara rosada (Concord x Cassady), adquirida da cidade de Jales, São Paulo, Brasil (latitude: 20° 16' 08" S, longitude: 50° 32' 45" W), em 2019. A fabricação do vinho foi realizada na Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil, processo análogo ao industrial. O bagaço foi estocado a -35°C /24 h e liofilizado por 48 h (Liobras, modelo L101, São Carlos, Brasil); em seguida, submetido em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Piracicaba, Brasil), embalado hermeticamente em potes de polietileno e armazenado a -18°C.

O extrato hidroalcoólico foi preparado de acordo com metodologia adaptada de Goula, Thymiatidis e Kaderides, (2016). O bagaço (10 g) foi submetido a extração com 100 mL de solução hidroalcoólica 70% (30:70 v/v) em banho ultrassônico (modelo 740 D, Odontobrás, Ribeirão Preto, Brasil) em temperatura ambiente por 15 min. Então, a mistura foi centrifugada a 3.000 rpm por 5 min e o sobrenadante foi filtrado. Depois disso, o solvente usado foi removido, sob pressão reduzida a 45°C em rotoevaporador (Quimis, modelo Q 344B2, São Roque, Brasil), e a água removida por liofilização, durante 48 horas. O extrato seco foi pesado e ressuspensão em álcool etílico absoluto 99%, obtendo-se solução-estoque contendo 1 g de extrato para cada 10 mL de solvente (1:10), armazenada em -18°C até o momento das análises.

O óleo de soja refinado, isento de antioxidantes sintéticos (TBHQ e ácido cítrico), foi adquirido no comércio local de São José do Rio Preto-SP, Brasil. O antioxidante sintético TBHQ na forma comercial, com grau de pureza de 99%, foi fornecido pela empresa de ingredientes alimentares DuPont™ Danisco®.

Estocagem acelerada em estufa

Foram formulados cinco tratamentos, dentre eles o controle, óleo de soja refinado sem antioxidantes. Nos demais tratamentos foram adicionados antioxidante sintético e o extrato de bagaço de uva, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações dos tratamentos.

Abreviações	Tratamentos
OS	Óleo de soja
OS+TBHQ ₂₀₀	Óleo de soja + 200 mg/kg de TBHQ
OS+CFT ₂₀₀	Óleo de soja + 200 mg/kg de CFT de uva
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	Óleo de soja + 100 mg/kg de TBHQ + 100 mg/kg de CFT
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	Óleo de soja + 50 mg/kg de TBHQ + 150 mg/kg de CFT

TBHQ: terc-butil-hidroquinona; CFT: Compostos fenólicos totais

A concentração de 200 mg/kg foi estabelecida como máxima para os ensaios realizados, por ser a quantidade máxima permitida do antioxidante sintético TBHQ para aplicação em óleos vegetais, segundo a legislação brasileira (Brasil, 2005). E para avaliar o efeito sinérgico dos antioxidantes, combinações contendo 100 mg/kg de TBHQ + 100 mg/kg de compostos fenólicos totais do extrato; e 50 mg/kg de TBHQ + 150 mg/kg de compostos fenólicos totais do extrato, foram realizadas. Os tratamentos foram submetidos à estocagem acelerada em estufa a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ (Marconi, MA 035, Piracicaba, Brasil) por 21 dias, utilizando-se vidros âmbar de 100 mL contendo 80 mL de óleo com relação superfície/volume de 0,3/cm. As amostras, em diferentes intervalos de tempos (0, 7, 14, 21 dias), foram recolhidas, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas a -18°C até o momento das análises.

Análises nas amostras de óleo

As análises de ácidos graxos livres, dienos conjugados, índices de peróxidos, *p*-anisidina e valor total da oxidação (Totox) foram realizadas de acordo com métodos da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009).

A estabilidade oxidativa foi determinada de acordo com o método oficial da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009), empregando Instrumento Rancimat (modelo 743; marca Metrohm, Herisau, Suíça). A determinação ocorreu a 110°C e fluxo de ar de 20 L/h. O período de indução foi determinado em horas.

A análise de ganho de massa, descrita por Iqbal e Bhanger (2007), foi realizada pesando-se 2,0 g de amostra em placa de Petri, sendo colocada em estufa com circulação de ar (Marconi, modelo 033, Piracicaba, Brasil) e aquecida a 60°C . A taxa de oxidação, em termos de ganho de massa, foi medida a cada 24 horas em um intervalo de 30 dias. O tempo necessário para um aumento de 0,5% no peso do óleo foi considerado como índice de estabilidade.

A composição de tocoferóis dos óleos foi determinada pelo método oficial da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2009), utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian, modelo Pro Star 210, Walnut Creek, Estados Unidos), equipado com detector de fluorescência nas seguintes condições: coluna de sílica de $4,6 \times 250$ mm com poro de 5 μm ; como fase móvel, mistura de *n*-hexano e isopropanol (99,5:0,5 v/v); 1,2 fluxo de mL/min, comprimento de onda de excitação de 290 nm e comprimento de onda de emissão de 330 nm. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base em áreas de pico, usando padrões de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), cujos resultados foram expressos em mg/kg.

Análise estatística

As análises foram realizadas em esquema fatorial (5 tratamentos x 4 tempos), no delineamento inteiramente casualizado, cujos resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey* por meio do programa ESTAT – Sistema para Análises Estatísticas, versão 2.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 pode-se verificar que dentre os tratamentos estudados, a quantidade de ácidos graxos livres variou de 0,12 a 0,15% no início da estocagem. Ao fim dos 21 dias houve um aumento nos índices para os tratamentos, com níveis de 0,24-0,28%.

De acordo com o *Codex Alimentarius* (2009), o teor de ácidos graxos livres do óleo de soja refinado e para outros óleos vegetais, como canola, milho, girassol, amendoim, expresso em g de ácido oléico/100 g da amostra de óleo, é de no máximo 0,3%. Desta forma, os tratamentos analisados apresentaram valores abaixo do limite estabelecido.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos tratamentos sob estocagem em estufa a 60°C.

Análises/ Tratamentos	Tempos (dias)			
	0	7	14	21
<i>Ácidos graxos livres (%)</i>				
OS	0,13 ± 0,01 ^{cA}	0,24 ± 0,02 ^{bA}	0,25 ± 0,01 ^{bA}	0,27 ± 0,01 ^{aA}
OS+TBHQ ₂₀₀	0,13 ± 0,01 ^{bA}	0,15 ± 0,01 ^{bC}	0,15 ± 0,01 ^{bD}	0,24 ± 0,01 ^{aB}
OS+CFT ₂₀₀	0,13 ± 0,01 ^{cA}	0,19 ± 0,02 ^{bB}	0,20 ± 0,01 ^{bBC}	0,28 ± 0,01 ^{aA}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	0,15 ± 0,01 ^{bA}	0,15 ± 0,01 ^{bC}	0,23 ± 0,01 ^{aAB}	0,24 ± 0,01 ^{aB}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	0,12 ± 0,01 ^{cA}	0,16 ± 0,02 ^{bC}	0,17 ± 0,01 ^{bCD}	0,27 ± 0,01 ^{aA}
<i>Dienos conjugados (%)</i>				
OS	0,32 ± 0,01 ^{dA}	0,42 ± 0,01 ^{cA}	0,65 ± 0,01 ^{bA}	1,19 ± 0,02 ^{aA}
OS+TBHQ ₂₀₀	0,32 ± 0,01 ^{cA}	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,34 ± 0,01 ^{bD}	0,36 ± 0,01 ^{aD}
OS+CFT ₂₀₀	0,31 ± 0,01 ^{dA}	0,35 ± 0,01 ^{cB}	0,47 ± 0,01 ^{bB}	0,83 ± 0,01 ^{aB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	0,33 ± 0,01 ^{cA}	0,36 ± 0,01 ^{bB}	0,36 ± 0,01 ^{bCD}	0,39 ± 0,01 ^{aC}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	0,33 ± 0,01 ^{bA}	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,37 ± 0,01 ^{aC}	0,37 ± 0,01 ^{aD}
<i>Peróxidos (meq/kg)</i>				
OS	1,17 ± 0,07 ^{dA}	12,00 ± 0,10 ^{cA}	44,37 ± 0,11 ^{bA}	65,28 ± 0,55 ^{aA}
OS+TBHQ ₂₀₀	1,26 ± 0,01 ^{dA}	2,41 ± 0,07 ^{cC}	3,98 ± 0,08 ^{bE}	6,27 ± 0,103 ^{aE}
OS+CFT ₂₀₀	1,38 ± 0,04 ^{dA}	2,89 ± 0,13 ^{cBC}	30,18 ± 0,51 ^{bB}	52,64 ± 0,19 ^{aB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	1,19 ± 0,04 ^{dA}	2,48 ± 0,08 ^{cC}	5,41 ± 0,04 ^{bD}	8,43 ± 0,33 ^{aD}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	1,35 ± 0,14 ^{dA}	3,31 ± 0,29 ^{cB}	7,31 ± 0,07 ^{bC}	13,12 ± 0,43 ^{aC}
<i>p-anisidina</i>				
OS	0,84 ± 0,03 ^{dA}	3,41 ± 0,21 ^{cA}	6,43 ± 0,25 ^{bA}	9,77 ± 0,12 ^{aA}
OS+TBHQ ₂₀₀	0,58 ± 0,05 ^{cAB}	2,01 ± 0,04 ^{aB}	1,34 ± 0,02 ^{bC}	1,48 ± 0,10 ^{bD}
OS+CFT ₂₀₀	0,45 ± 0,04 ^{dB}	1,00 ± 0,02 ^{cC}	3,99 ± 0,02 ^{bB}	8,36 ± 0,08 ^{aB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	0,77 ± 0,02 ^{bAB}	0,95 ± 0,02 ^{abC}	0,91 ± 0,02 ^{abD}	1,25 ± 0,06 ^{aD}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	0,43 ± 0,01 ^{cB}	0,72 ± 0,03 ^{bC}	0,28 ± 0,02 ^{dE}	3,55 ± 0,38 ^{aC}
<i>Totox</i>				
OS	3,17 ± 0,16 ^{dA}	27,40 ± 0,02 ^{cA}	95,16 ± 0,47 ^{bA}	140,33 ± 0,98 ^{aA}
OS+TBHQ ₂₀₀	3,09 ± 0,03 ^{dA}	6,83 ± 0,09 ^{cBC}	9,31 ± 0,17 ^{bE}	14,01 ± 0,15 ^{aE}
OS+CFT ₂₀₀	3,21 ± 0,13 ^{dA}	6,78 ± 0,27 ^{cBC}	64,34 ± 1,03 ^{bB}	113,63 ± 0,47 ^{aB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	3,14 ± 0,07 ^{dA}	5,91 ± 0,18 ^{cC}	11,74 ± 0,10 ^{bD}	18,11 ± 0,59 ^{aD}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	3,12 ± 0,26 ^{dA}	7,33 ± 0,62 ^{cB}	14,90 ± 0,13 ^{bC}	29,79 ± 0,47 ^{aC}

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Observa-se pela Tabela 2 que houve aumento progressivo na formação de dienos conjugados ao longo do tempo de estocagem para os tratamentos.

Ao final do período de estocagem, corroborando com as demais análises, os tratamentos OS e OS+CFT₂₀₀ foram os que apresentaram as maiores porcentagens para dienos conjugados, sendo o óleo de soja controle (OS), o de maior índice. Embora, ao final do teste acelerado em estufa, o tratamento OS+CFT₂₀₀ tenha obtido valor próximo ao encontrado para o tratamento OS, o extrato de bagaço de uva Niágara rosada proporcionou uma redução de 30,25% de dienos conjugados.

Pitaro, Fiorano e Jorge (2013) encontraram 1,20 e 1,14% de dienos conjugados, quando adicionaram 2.000 mg/kg de extrato de manjerição e orégano, respectivamente, ao óleo de soja, resultados acima dos encontrados neste trabalho para todos os tratamentos, inclusive para o tratamento contendo apenas o extrato com antioxidante natural (OS+CFT₂₀₀).

O antioxidante sintético adicionado ao óleo de soja (OS+TBHQ₂₀₀), reduziu em 69,7% os dienos conjugados em relação ao controle em 21 dias. Resultados similares foram relatados por Silva e Jorge (2012) e Franco e Jorge (2017), em que o antioxidante sintético apresentou 65,4 e 62,8%, respectivamente, de redução dos compostos em relação ao controle ao final de 21 dias de estocagem.

O tratamento OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀, contendo 150 mg/kg de extrato de bagaço de uva Niágara rosada e 50 mg/kg de TBHQ adicionado ao óleo de soja, conseguiu reduzir em 68,9% os dienos conjugados, porcentagem próxima da encontrada para o tratamento OS+TBHQ₂₀₀. Com relação à concentração, Agregán et al. (2017a) precisaram de 1.000 mg/kg de extrato aquoso de *Bifurcaria bifurcata* para reduzir a formação de dienos conjugados em 72,78% em relação ao controle.

Pode-se constatar que os tratamentos apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) nos índices de peróxidos ao longo do período de estocagem. Quanto maior o tempo, mais compostos primários de degradação foram formados.

A partir do 14º dia de estocagem, o tratamento contendo 200 mg/kg de extrato de uva aplicado no óleo de soja apresentou resultado elevado, permanecendo abaixo apenas do tratamento OS. Shaker (2006) relatou ação pró-oxidante quando investigou extratos de cascas e sementes de uvas vermelhas francesas da variedade Cardinal sobre a oxidação lipídica em óleo de girassol, armazenado por 7 dias a 60°C.

Ao final de 21 dias, os tratamentos OS e OS+CFT₂₀₀ foram os que apresentaram os maiores índices de peróxidos. Apesar disso, estes valores foram menores do que os relatados por Pitaro, Fiorani e Jorge (2013), que obtiveram índices de peróxidos de 79,55 e 81,71 meq/kg ao avaliarem o poder antioxidante de extratos de manjerição e orégano, respectivamente, em óleo de soja submetido a teste de estocagem por 10 dias. E corroborando também com os resultados encontrados por Silva e Jorge (2012), que em 15 dias de estocagem acelerada em estufa, obtiveram 41,53 meq/kg, em óleo de soja adicionado de 3.500 mg/kg de extrato de *Lentinus edodes*, valor superior aos verificados neste trabalho aos 14 dias de estocagem. Adicionar uma concentração maior de extrato de bagaço de uva poderia ter contribuído na redução da formação de peróxidos no óleo estudado.

Agregán et al. (2017a), ao final da oxidação acelerada de 16 dias, relataram que a adição de 600 mg/kg de extrato aquoso de *Bifurcaria bifurcata* ao óleo de canola mostrou efeito inibitório dos compostos primários da oxidação de lipídios comparável ao BHT a

200 mg/kg, ou seja, uma concentração três vezes maior foi necessária para obter a mesma inibição do antioxidante sintético. Rehman et al. (2004) usando extratos de cascas de batata, necessitaram de concentrações 8 a 12 vezes superiores às dos antioxidantes sintéticos para controlar a oxidação de óleo de soja durante estocagem por 60 dias a 45°C.

O tratamento OS+TBHQ₂₀₀ foi considerado o mais eficiente contra a peroxidação lipídica, uma vez que impediu a formação de peróxidos no final da estocagem em mais de 90%, em relação à amostra controle, OS. Resultados similares foram encontrados por Dias, Menis e Jorge (2015), em que o TBHQ foi adicionado ao óleo de soja e impediu a formação de peróxidos em 89,7%, e a mistura contendo extrato de alecrim liofilizado com TBHQ, impediu em 88% em relação ao controle.

O tratamento contendo a mistura de 100 mg/kg de CFT e de TBHQ foi o que mais se aproximou do valor obtido pelo tratamento contendo 200 mg/kg de TBHQ, demonstrando um possível sinergismo entre os dois tipos de antioxidantes.

A legislação brasileira (Brasil, 2021) e o *Codex Alimentarius* (2009) estabelecem limite máximo de 10 meq/kg de índice de peróxidos para óleos vegetais refinados. Os valores dos índices de peróxidos para os tratamentos OS+TBHQ₂₀₀ (6,27 meq/kg) e OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ (8,43 meq/kg) permaneceram dentro dos padrões estabelecidos pela legislação até o final do período de estocagem avaliado.

Durante a estocagem em estufa houve aumento da formação de produtos secundários da oxidação. Sabe-se que elevados valores de *p*-anisidina podem influenciar negativamente na estabilidade dos óleos durante a estocagem. O tratamento contendo 200 mg/kg de extrato e o controle apresentaram os maiores índices de *p*-anisidina ao final do período estudado.

Com base nestes resultados, os melhores resultados para o óleo de soja durante o ensaio de estocagem de 21 dias foram OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ (1,25) e OS+TBHQ₂₀₀ (1,48). Esses resultados demonstram um possível efeito sinérgico entre o extrato natural e o antioxidante sintético, visto que não houve diferença estatística entre eles.

Segundo a literatura, óleos refinados podem ser considerados de boa qualidade quando apresentarem valores de *p*-anisidina abaixo de 10 (Allen; Hamilton, 1983; Tena et al., 2019), e, como observado neste trabalho, mesmo havendo aumento nos índices de *p*-anisidina nos tratamentos ao longo do período de estocagem, nenhum tratamento excedeu o limite recomendado.

Conforme a Tabela 2, no início da estocagem, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os tratamentos, porém com o decorrer do tempo os valores aumentaram. Ao final dos 21 dias de estocagem, em relação ao óleo de soja, o tratamento OS+TBHQ₂₀₀ apresentou o menor valor Totox (14,01), seguido do tratamento OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ (18,11).

O valor totox mais elevado indica uma menor estabilidade da amostra de óleo contra rancidez oxidativa, e, apesar do tratamento contendo somente extrato ter obtido resultado elevado ao final do período de estocagem, pode-se verificar que o óleo de soja adicionado de 200 mg/kg de extrato de bagaço de uva Niágara rosada (OS+CFT₂₀₀) manteve resultado comparável com o óleo de soja adicionado de 200 mg/kg de TBHQ (OS+TBHQ₂₀₀), até o 7º dia de estocagem em condição acelerada, o que corresponderia a 7 meses em condições normais.

Os tratamentos contendo extrato e antioxidante sintético adicionados ao óleo apresentaram inibição de 87,1% (OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀) e 79,9% (OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀), tão bons quanto ao óleo de soja adicionado de 200 mg/kg de TBHQ, OS+TBHQ₂₀₀, (90,4%).

Como ilustra a Figura 1, houve redução na estabilidade oxidativa dos óleos durante o período de estocagem para todos os tratamentos, demonstrando que a estocagem nas condições estudadas degradou os compostos antioxidantes presentes nos tratamentos, diminuindo sua resistência à reação oxidativa.

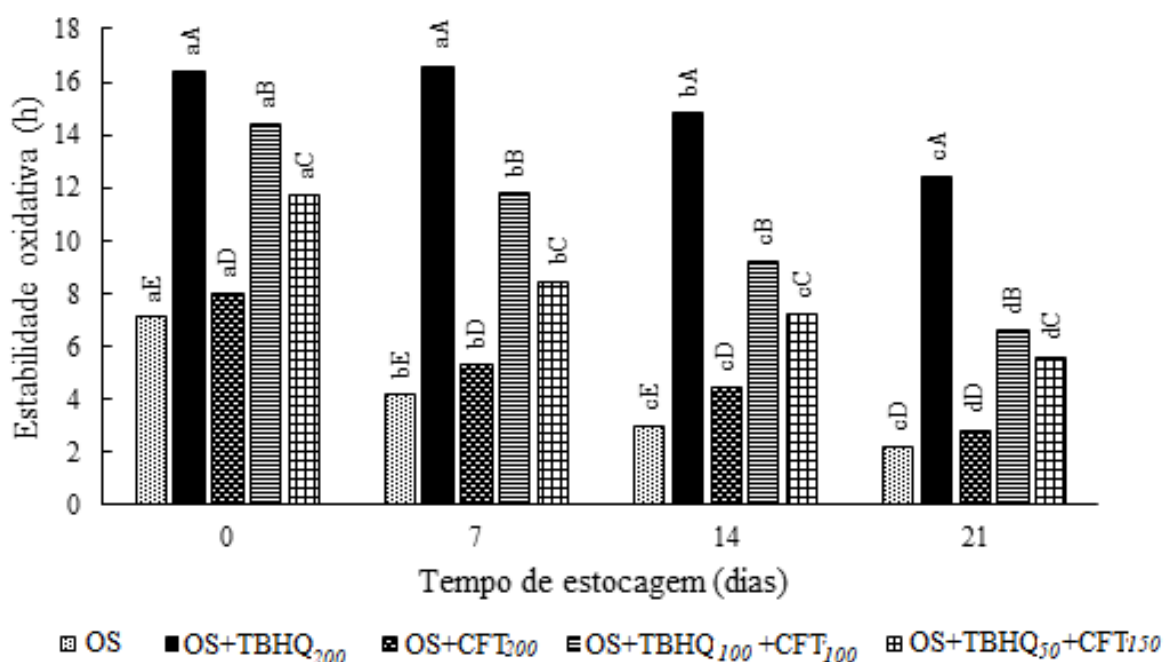


Figura 1 - Estabilidade oxidativa dos tratamentos sob estocagem em estufa a 60°C. Para cada tratamento, médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Para cada tempo de estocagem, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

No tempo inicial, observa-se que o tratamento OS+TBHQ₂₀₀ apresentou estabilidade oxidativa de 16,4 h. Ao final da estocagem, o tratamento OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ foi o que obteve o maior período de indução (6,6 h) depois do tratamento OS+TBHQ₂₀₀ que atingiu 12,4 h de estabilidade oxidativa.

O antioxidante sintético TBHQ, que é o mais usado nos óleos vegetais comercializados no Brasil, foi mais eficiente que o antioxidante natural, apresentando maior estabilidade ao final do estudo, para o óleo de soja. Umeda e Jorge (2021) ao estudarem a aplicação de extrato de cebola roxa e outros antioxidantes naturais e sintéticos em óleo de soja, também observaram que o TBHQ foi o mais eficiente, obtendo 10 h de estabilidade ao final dos 21 dias.

Os resultados obtidos nesta pesquisa são próximos aos encontrados em estudo sobre a atividade antioxidante de pimenta malagueta. Jorge, Veronezi e Pereira (2018) relataram que os períodos de indução do óleo de soja adicionado de extrato de pimenta malagueta na concentração de 200 mg/kg de compostos fenólicos, foram de 3,1 h ao final de 20 dias de

estocagem. Neste trabalho, o extrato de uva Niágara Rosada, em condições similares apresentou índice de estabilidade de 3,5 h.

Inicialmente, o ganho de massa não foi significativo, mas um aumento repentino pode ser observado, seguido de declínio em todos os tratamentos durante a estocagem (Figura 2). O declínio do ganho de massa se deve ao fato de que os peróxidos podem ser degradados em compostos de baixa massa molecular, ou seja, substâncias mais voláteis.

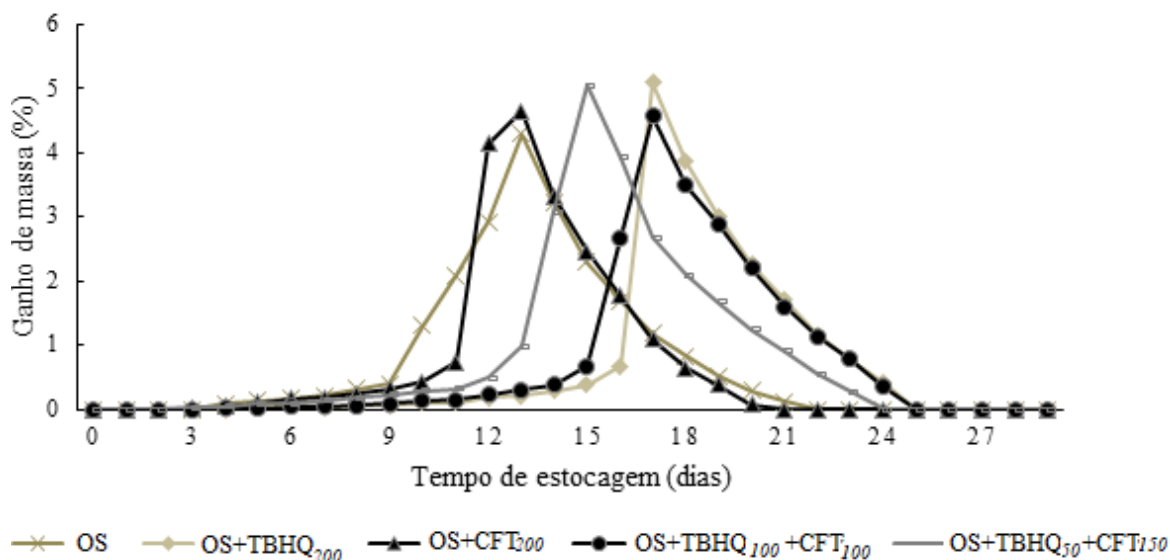


Figura 2 - Taxa de oxidação em termos de ganho de massa para os tratamentos sob estocagem em estufa a 60°C.

Os tempos requeridos para alcançar 0,5% do aumento de massa para os tratamentos realizados com óleo de soja foram de 9 dias para o controle, 11 dias para OS+CFT₂₀₀, 12 dias para OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀, 15 dias para OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ e 16 dias para OS+TBHQ₂₀₀.

O óleo de soja controle manteve-se estável até o 9º dia, seguido de aumento até o 13º dia assumindo o máximo de 4,3% de aumento de massa, com posterior decréscimo. Os tratamentos OS+CFT₂₀₀ e OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀ apresentaram comportamento similar ao controle, assumindo maiores ganhos de massa em 13 e 15 dias de estocagem, com 4,7 e 5,1%, respectivamente.

Ribeiro e Jorge (2017) relataram efeito sinérgico entre os antioxidantes sintéticos BHA e TBHQ com o extrato de cascas de café, onde o antioxidante natural contribuiu para um início do ganho de massa mais tardio do que o demonstrado pelo antioxidante BHA, assumindo maior ganho de massa em 17 dias, com 4,0%. E quando em combinação mostrou efeito similar ao adquirido pelo óleo de soja adicionado apenas de TBHQ.

A retenção de tocoferóis é uma forma de avaliar a eficiência do TBHQ e do extrato de uva adicionado ao óleo de soja durante a estocagem acelerada. No início do ensaio, observou-se maiores teores dos isômeros α - e γ -tocoferol, sendo o γ -tocoferol considerado um dos antioxidantes lipossolúveis mais eficazes, e o α -tocoferol o principal contribuinte para a atividade de vitamina E (Zhang et al., 2019). Entretanto, houve redução dos isômeros de tocoferóis ao longo do período de estocagem e o isômero β -tocoferol não foi detectado (Tabela 3).

Embora o tratamento com o extrato OS+CFT₂₀₀ e a mistura OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀ tenham apresentado níveis mais elevados do isômero α -tocoferol no tempo inicial, as misturas OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ e OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀ expressaram maiores eficiências na retenção desse isômero, 65 e 62%, respectivamente, ao final dos 21 dias. O mesmo ocorreu para o isômero γ -tocoferol, as misturas OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ e OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀ apresentaram maiores taxas de retenção 59 e 58%, respectivamente. E para o isômero δ -tocoferol, retenção de 67% foi encontrada nestes tratamentos.

Em relação aos tocoferóis totais, houve redução desses compostos com o tempo de estocagem. Mas ao final de 21 dias, altos níveis de α -, γ - e δ -tocoferóis ainda foram encontrados nos tratamentos OS+TBHQ₁₀₀+CFT₁₀₀ e OS+TBHQ₅₀+CFT₁₅₀, demonstrando efeito sinérgico entre o extrato natural e o antioxidante sintético.

Desta maneira, verifica-se que a adição do extrato de uva Niágara Rosada atuou em sinergia com o antioxidante sintético TBHQ na proteção dos tocoferóis presentes no óleo de soja, e que o γ -tocoferol foi o antioxidante mais eficaz em impedir a degradação dos tocoferóis.

Tabela 3 - Teores de tocoferóis dos tratamentos sob estocagem em estufa a 60°C.

Tocoferóis (mg/kg)/ Tratamentos	Tempos (dias)			
	0	7	14	21
<i>α-tocoferol</i>				
OS	46,25 $\pm$ 0,16 ^{aB}	36,66 $\pm$ 0,32 ^{bC}	24,45 $\pm$ 0,17 ^{cE}	13,65 $\pm$ 0,26 ^{dC}
OS+TBHQ ₂₀₀	46,35 $\pm$ 0,03 ^{aB}	43,43 $\pm$ 0,12 ^{bA}	29,50 $\pm$ 0,12 ^{cC}	25,49 $\pm$ 0,23 ^{dB}
OS+CFT ₂₀₀	47,28 $\pm$ 0,35 ^{aA}	41,10 $\pm$ 0,08 ^{bB}	28,30 $\pm$ 0,16 ^{cD}	24,84 $\pm$ 0,25 ^{dB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	46,42 $\pm$ 0,07 ^{aB}	43,42 $\pm$ 0,06 ^{bA}	35,81 $\pm$ 0,25 ^{cA}	29,96 $\pm$ 0,69 ^{dA}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	47,67 $\pm$ 0,17 ^{aA}	43,13 $\pm$ 0,40 ^{bA}	31,82 $\pm$ 0,23 ^{cB}	29,33 $\pm$ 0,33 ^{dA}
<i>γ-tocoferol</i>				
OS	137,71 $\pm$ 0,23 ^{aA}	98,28 $\pm$ 0,37 ^{bD}	76,77 $\pm$ 0,21 ^{cE}	46,16 $\pm$ 0,14 ^{dD}
OS+TBHQ ₂₀₀	136,16 $\pm$ 0,06 ^{aB}	113,20 $\pm$ 0,06 ^{bC}	84,97 $\pm$ 0,07 ^{cC}	63,30 $\pm$ 0,25 ^{dC}
OS+CFT ₂₀₀	136,15 $\pm$ 0,11 ^{aB}	118,21 $\pm$ 0,65 ^{bB}	81,60 $\pm$ 0,28 ^{cD}	76,16 $\pm$ 0,14 ^{dB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	135,73 $\pm$ 0,25 ^{aB}	121,60 $\pm$ 0,24 ^{bA}	93,77 $\pm$ 0,47 ^{cA}	80,40 $\pm$ 0,11 ^{dA}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	137,67 $\pm$ 0,04 ^{aA}	117,58 $\pm$ 0,25 ^{bB}	90,31 $\pm$ 0,42 ^{cB}	80,45 $\pm$ 0,43 ^{dA}
<i>δ-tocoferol</i>				
OS	35,74 $\pm$ 0,14 ^{aC}	27,80 $\pm$ 0,15 ^{bC}	20,24 $\pm$ 0,01 ^{cD}	16,44 $\pm$ 0,40 ^{dC}
OS+TBHQ ₂₀₀	37,96 $\pm$ 0,03 ^{aB}	31,24 $\pm$ 0,17 ^{bB}	22,72 $\pm$ 0,33 ^{cC}	21,69 $\pm$ 0,01 ^{dB}
OS+CFT ₂₀₀	36,28 $\pm$ 0,18 ^{aC}	32,84 $\pm$ 0,77 ^{bA}	22,73 $\pm$ 0,33 ^{cC}	20,94 $\pm$ 0,31 ^{dB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	38,97 $\pm$ 0,02 ^{aA}	32,38 $\pm$ 0,22 ^{bA}	25,85 $\pm$ 0,04 ^{cA}	24,09 $\pm$ 0,09 ^{dA}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	37,90 $\pm$ 0,13 ^{aB}	31,20 $\pm$ 0,23 ^{bB}	23,72 $\pm$ 0,44 ^{cB}	24,12 $\pm$ 0,25 ^{cA}
<i>Totais</i>				
OS	219,70 $\pm$ 0,25 ^{aB}	162,73 $\pm$ 0,83 ^{bD}	121,46 $\pm$ 0,37 ^{cE}	76,25 $\pm$ 0,80 ^{dD}
OS+TBHQ ₂₀₀	220,47 $\pm$ 0,06 ^{aB}	187,87 $\pm$ 0,35 ^{bC}	137,19 $\pm$ 0,52 ^{cC}	110,48 $\pm$ 0,04 ^{dC}
OS+CFT ₂₀₀	219,70 $\pm$ 0,42 ^{aB}	192,14 $\pm$ 1,34 ^{bB}	132,62 $\pm$ 0,11 ^{cD}	121,94 $\pm$ 0,42 ^{dB}
OS+TBHQ ₁₀₀ +CFT ₁₀₀	221,12 $\pm$ 0,21 ^{aB}	197,39 $\pm$ 0,08 ^{bA}	155,43 $\pm$ 0,68 ^{cA}	134,45 $\pm$ 0,90 ^{dA}
OS+TBHQ ₅₀ +CFT ₁₅₀	223,23 $\pm$ 0,34 ^{aA}	191,91 $\pm$ 0,37 ^{bB}	145,85 $\pm$ 0,63 ^{cB}	133,90 $\pm$ 1,01 ^{dA}

Médias $\pm$ desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

CONCLUSÕES

Na estocagem acelerada em estufa, o TBHQ foi mais eficiente contra a formação dos compostos primários da oxidação para o óleo de soja, seguido pela combinação (1:1), mostrando efeito sinérgico entre os antioxidantes. Este efeito também pode ser observado na inibição da formação de compostos secundários da oxidação lipídica, em que independente da proporção estudada, as combinações obtiveram resultados similares ao uso de apenas TBHQ.

O TBHQ mostrou maior estabilidade oxidativa no óleo vegetal quando submetidos à estocagem acelerada. Entretanto, a combinação entre o antioxidante sintético e o extrato de uva apresentou as maiores retenções de tocoferóis para o óleo de soja.

Assim, o efeito sinérgico entre o antioxidante natural e TBHQ possibilitou a redução da concentração do TBHQ a ser aplicado ao óleo vegetal quando submetido à estocagem acelerada em estufa. Tendo em vista os efeitos adversos dos antioxidantes sintéticos e a dúvida sobre a sua inocuidade, a diminuição do uso destes já é algo promissor contribuindo para uma melhor segurança à saúde.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de doutorado e produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

AGREGÁN, R.; LORENZO, J. M.; MUNEKATA, P. E. S.; DOMINGUEZ, R.; CARBALLO, J.; FRANCO, D. Assessment of the antioxidant activity of *Bifurcaria bifurcata* aqueous extract on canola oil. Effect of extract concentration on the oxidation stability and volatile compound generation during oil storage. **Food Research International**, v. 99, p. 1095-1102, 2017.

ALBUQUERQUE, T. G.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; COSTA, H. S. 4-Hydroxy-2-Alkenals: a potential toxicological concern of vegetable oils? In: **Reference Module in Food Science**. Elsevier, 2018.

ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. R. **Rancidity in foods**. 3 ed. Springer US, 1983.

AOCS, American Oil Chemists' Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 6 ed. Champaign: AOCS, 2009.

BAO, J.; CHEN, L.; LIU, T. Dandelion polysaccharide suppresses lipid oxidation in Antarctic krill (*Euphausia superba*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 1164-1167, 2019.

BAŞTÜRK, A.; CEYLAN, M. M.; ÇAVUŞ, M.; BORAN, G.; JAVIDIPOUR, I. Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. **LWT - Food Science and Technology**, v. 89, p. 358-364, 2018.

BERES, C.; COSTA, G. N. S.; CABEZUDO, I.; SILVA-JAMES; N. K.; TELES, A. S. C.; CRUZ, A. P. G.; MELLINGER-SILVA, C.; TONON, R. V.; CABRAL, L. M. C.; FREITAS, S. P. Towards integral utilization of grape pomace from winemaking process: a review. **Waste Management**, v. 68, p. 581-594, 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 23, de 15 de fevereiro de 2005. “Dispõe sobre regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria”. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 9, 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 05 de mar. de 2025.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 481, 15 de março de 2021. “Dispõe sobre regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 249, 2021. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de mar. de 2025.

CHONG, Y. M.; CHANG, S. K.; SIA, W. C. M.; YIM, H. S. Antioxidant efficacy of mangosteen (*Garcinia mangostana* Linn.) peel extracts in sunflower oil during accelerated storage. **Food Bioscience**, v. 12, p. 18-25, 2015.

CÖMERT, E. D.; GÖKMEN, V. Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century. **Food Research International**, v. 105, p. 76-93, 2018.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex standart for named vegetable oils: codex stan 210-1999**. Roma: Codex Alimentarius, v. 10, 2009.

DASGUPTA, A.; KLEIN, K. Fruits, vegetables, and nuts - good sources of antioxidants. In: **Antioxidants in food, vitamins and supplements**. Elsevier, 2014. p. 209-235.

DIAS, L. S.; MENIS, M. E. C.; JORGE, N. Effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) extracts on the oxidative stability and sensory acceptability of soybean oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 10, p. 2021-2027, 2015.

DOUNY, C.; RAZANAKOLONA, R.; RIBONNET, L.; MILET, J.; BAETEN, V.; ROGEZ, H.; SCIPPO, M. L.; LARONDELLE, Y. Linseed oil presents differen patterns of oxidation in real-time and accelerated aging assays. **Food Chemistry**, v. 208, p. 111-115, 2016.

GOULA, A. M.; THYMIATIS, K.; KADERIDES, K. Valorization of grape pomace: drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 132-144, 2016.

GROSSHAGAUER, S.; STEINSCHADEN, R.; PIGNITTER, M. Strategies to increase the oxidative stability of cold pressed oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 106, p. 72-77, 2019.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. **Food Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 246-254, 2007.

MANZOCCO, L.; CALLIGARIS, S.; ANESE, M.; NICOLI, M. C. Determination and prediction of shelf life of oils/fats and oil/fat-based foods. In: **Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats**. Elsevier Inc., 2016. p. 133-156.

MELO, P. S.; ARRIVETTI, L. O. R.; DE ALENCAR, S. M.; SKIBSTED, L. H. Antioxidative and prooxidative effects in food lipids and synergism with α -tocopherol of açai seed extracts and grape rachis extracts. **Food Chemistry**, v. 213, p. 440-449, 2016.

MUHLACK, R. A.; POTUMARTHI, R.; JEFFERY, D. W. Sustainable wineries through waste valorisation: a review of grape marc utilisation for value-added products. **Waste Management**, v. 72, p. 99-118, 2018.

OROIAN, M.; ESCRICHE, I. Antioxidants: characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10-36, 2015.

PITARO, S.; FIORANI, L.; JORGE, N. Antioxidant activity of basil and oregan extracts added to soybean oil for accelerated storage test. **Journal of Food Biochemistry**, v. 37, n. 4, p. 485-490, 2013.

PORTO, C.; NATOLINO, A.; DECORTI, D. The combined extraction of polyphenols from grape marc: ultrasound assisted extraction followed by supercritical CO₂ extraction of ultrasound-raffinate. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 98-104, 2015.

RAMADAN, M. F. Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: functionality, stability and antioxidative characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 65-72, 2013.

REDONDO-CUEVAS, L.; CASTELLANO, G.; TORRENS, F.; RAIKOS, V. Revealing the relationship between vegetable oil composition and oxidative stability: a multifactorial approach. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p. 221-229, 2018.

SHAKER, E. S. Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower. **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 883-892, 2006.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Oxidative stability of soybean oil added to *Lentinus edodes* and *Agaricus blazei mushrooms* extracts in an accelerated storage test. **Nutrition & Food Science**, v. 42, n. 1, p. 34-40, 2012.

TENA, N.; LOBO-PRIETO, A.; APARICIO, R.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. Storage and preservation of fats and oils. **Encyclopedia of Food Security and Sustainability**, v. 2, p. 605-618, 2019.

ZHANG, L.; WANG, S.; YANG, R.; MAO, J.; JIANG, J.; WANG, X.; ZHANG, W.; ZHANG, Q.; LI, P. Simultaneous determination of tocopherols, carotenoids and phytosterols in edible vegetable oil by ultrasound-assisted saponification, LLE and LC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 289, p. 313-319, 2019.

ZHANG, N.; HOADLEY, A.; PATEL, J.; LIM, S.; LI, C. Sustainable options for the utilization of solid residues from wine production. **Waste Management**, v. 60, p. 173-183, 2017.

Capítulo 6

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ANTIOXIDANTE DO ÓLEO DE MACADÂMIA (*Macadamia integrifolia*)

Heitor da Silva Salmazo¹; Carolina Médici Veronezi²; Neuza Jorge^{3*}

¹Aluno de Iniciação Científica do curso Engenharia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

³Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: O presente trabalho teve como objetivos analisar a composição química da noz macadâmia (*Macadamia integrifolia*) e avaliar a influência de diferentes métodos de extração sobre a qualidade e capacidade antioxidante dos óleos, visando utilização para fins alimentícios. A composição centesimal da noz foi medida por meio dos teores de umidade, proteínas, lipídios, carboidratos totais e cinzas. Os óleos foram extraídos da oleaginosa empregando os seguintes métodos: Prensagem a frio, Soxhlet e Bligh & Dyer. A caracterização físico-química dos óleos foi realizada por meio de métodos analíticos padrões para óleos e gorduras, sendo avaliados o teor de ácidos graxos livres, índices de peróxidos, refração, iodo, saponificação e matéria insaponificável. A estabilidade oxidativa foi determinada com Rancimat, a 110°C e fluxo de ar de 20 L/h. Ainda, os tratamentos também foram analisados diariamente quanto ao ganho de massa, sob estocagem a 60°C. Medidas espectrofotométricas foram utilizadas para as determinações de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos óleos. A noz macadâmia mostrou-se rica fonte de lipídios (55,06%), proteínas (8,9%) e carboidratos (33,59%), além de alto valor calórico (669,8 kcal/100 g). A extração por Soxhlet apresentou maior rendimento de lipídios totais (55,06%). As propriedades físico-químicas dos óleos de macadâmia, extraídos pelos diferentes métodos, foram comparáveis às de óleos convencionais de boa qualidade, o que foi evidenciado pelos baixos teores de ácidos graxos livres (0,65-0,07%) e índice de peróxidos (0,51-0,76 meq/kg) e, elevados índices de estabilidade oxidativa (28->96 h). Quanto ao ganho de massa, os tempos requeridos para se alcançar 0,5% de aumento de massa foram de 26 dias para Soxhlet, 21 dias para Prensagem a frio e 66 dias para Bligh & Dyer. O método de extração por Bligh & Dyer foi o mais eficiente para extrair compostos fenólicos, destacando-se com 126,93 mg EAG/kg, enquanto os métodos Prensagem a frio e Soxhlet se sobressaíram na obtenção de DPPH (33%) e FRAP (48,84 µMol Trolox/100 g), respectivamente. Dentre os métodos usados no presente trabalho, o Bligh & Dyer se destacou pelos maiores níveis de compostos fenólicos totais, que contribuíram para a maior estabilidade oxidativa, evidenciada pelo ganho de massa.

Palavras-chave: caracterização físico-química, estabilidade oxidativa, ganho de massa.

INTRODUÇÃO

A noz macadâmia é uma amêndoa nativa da Austrália e pertencente à família das *Proteaceae*, as mesmas das grevileas e do carvalho nacional, a qual apresenta quatro espécies, com destaque para *Macadamia integrifolia*, única no plantio comercial e *Macadamia tetraphylla* (Sobierajski et al., 2006).

A noz é originada de uma árvore de cerca de 10 metros de altura, com folhas verde-escuras e flores produzidas em cachos com 75 ou mais flores, rendendo cerca de 20 frutos apenas por cacho (França, 2007), Figura 1. Os frutos da planta arbórea macadâmia são arredondados, com casca avermelhada e polpa carnosa com coloração creme-esverdeada (pericarpo), terminando em uma outra casca (noz) marrom, que contém a amêndoa de coloração creme em seu interior (Silva et al., 2011; Fedalto et al., 2018), Figura 2.

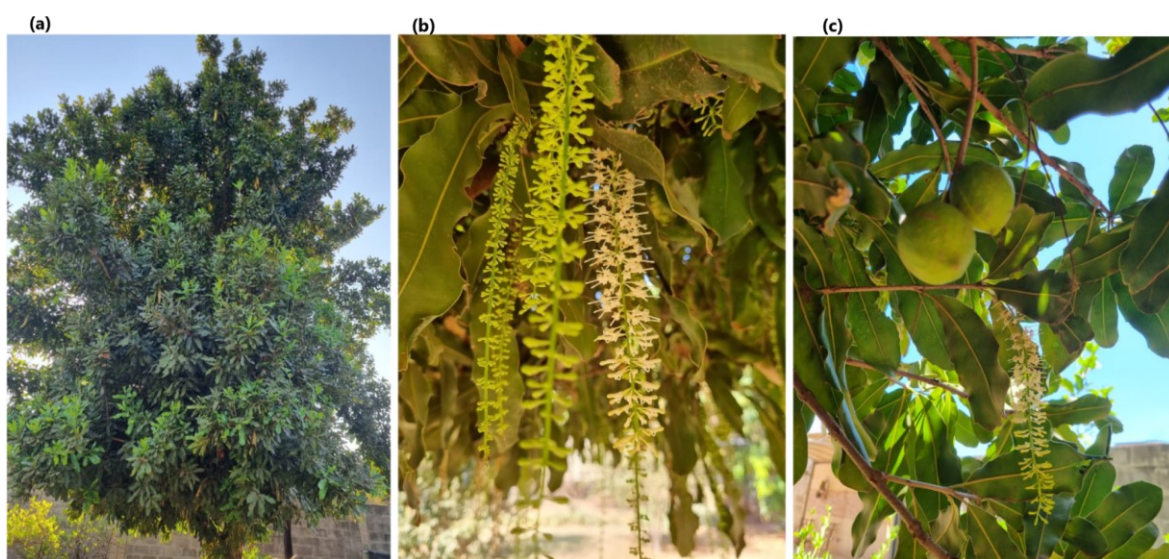


Figura 1- Aspectos gerais da *Macadamia integrifolia*: árvore (a), flores (b), frutos (c).

Fonte: Imagens elaborada por Jorge, N.



Figura 2 - Características do fruto e da noz macadâmia.

Fonte: Piza e Moriya (2014).

No Brasil, é um segmento considerado ainda pequeno, sendo o oitavo maior produtor e o Estado de São Paulo destaca-se com aproximadamente 50% da produção nacional. Os maiores produtores mundiais da noz são África do Sul, Austrália, Quênia, China e Estados Unidos. A noz macadâmia, com elevado valor nos mercados interno e externo, representa um nicho com potencial de expansão. O consumo de macadâmia é altamente competitivo com as outras variedades de nozes e concorre principalmente com as castanhas de caju e do Pará (Martin, 1992; Sobierajski et al., 2006).

Por seus diversos benefícios, a amêndoa é procurada entre distintas indústrias, desde a de cosméticos para fabricação de hidratantes e cremes, as indústrias farmacêuticas e de alimentos devido às suas propriedades e benefícios à saúde na fabricação de remédios, produção de óleos e confeitaria, sendo utilizadas *in natura*, desidratadas ou torradas (Silva et al., 2011).

A amêndoa macadâmia possui uma quantidade relativamente alta de óleo, sendo entre 66,3% a 81,2% (Mason; Wills, 2000), onde foram encontrados também por Shuai et al. (2021) quantidades entre 73 e 78% de conteúdo lipídico em 14 variedades de macadâmia e a umidade varia entre 1,2% a 5,5% (Silva, 2003), dependendo da qualidade, variedade do fruto, condições climáticas e cultivo da planta, influenciando diretamente em sua composição nutricional.

A macadâmia apresenta em sua composição química todos os aminoácidos essenciais, sendo a maioria deles encontrada em níveis ótimos (França, 2007). Dessa forma, o consumo dessas nozes contribui para suprir a ausência de aminoácidos essenciais aos seres humanos (Freitas; Naves, 2010). Além disso, a macadâmia contém uma série de componentes que promovem complementos nutritivos e saudáveis ao organismo. Estes incluem gorduras monoinsaturadas, proteínas, fibras alimentares, minerais, vitaminas e fitoquímicos (Shuai et al., 2022a).

A macadâmia é uma amêndoa de alto valor comercial, é rica em nutrientes, compostos bioativos e gorduras boas, óleos monoinsaturados (principalmente ácidos graxos oleico e palmitoléico) sendo de grande importância para a saúde humana, devido a sua capacidade de reduzir o risco de doenças cardiovasculares e os níveis de colesterol ruim (LDL) no sangue (Shuai et al., 2021).

O óleo de macadâmia apresenta coloração amarelo claro, cristalino, com sabor suave e agradável (França, 2007). Possui alto teor de triacilgliceróis, sendo que aproximadamente 80% destes são ácidos graxos monoinsaturados, 12% de ácidos graxos saturados e 4,0% de ácidos graxos poli-insaturados (Hu et al., 2022; Shuai et al., 2022a). O óleo de macadâmia é similar ao azeite de oliva na composição e uso por apresentar teores baixos em gorduras saturadas e em gorduras poli-insaturadas.

A maior vantagem deste óleo é a grande quantidade de ácido palmitoléico presente em sua composição. É o único óleo vegetal com a maior concentração desse ácido, que é responsável pelo metabolismo dos lipídios (França, 2007).

Comercialmente, a extração de óleos vegetais pode ser realizada por meio de diferentes processos de extração como: prensagem mecânica (hidráulica e contínua), extração por solventes, ou a combinação desses dois processos, chamado de misto (Jorge, 2009). A extração mecânica é o método mais antigo de extração de óleo, que consiste na aplicação de pressão através do uso de prensas. Sendo este um processo simples, de fácil

manuseio, fácil aquisição e não utiliza produtos químicos, utilizados para materiais de baixa umidade como amêndoas com alto teor de óleo. Entretanto, a eficiência do processo mecânico na extração de óleo é inferior ao compará-lo com o processo por solvente. A torta, coproduto da extração mecânica, pode conter uma quantidade apreciável de óleo residual em média de 8 a 14% de óleo não extraído. Enquanto o resíduo da extração por solvente contém em média 0,5 a 0,6% (Nunes, 2013), tornando-se a extração do óleo com a utilização de solventes o caminho mais viável. Por esse motivo, quando a matéria-prima tem alto teor de óleo, acima de 35% em peso, o processo industrial poderá combinar a pré-prensagem seguida da extração por solvente (Rodrigues, 2011).

Por conta do alto valor no mercado e a presença forte na região, viu-se a necessidade de estudar as melhores condições de extração do óleo da macadâmia proveniente da Região Noroeste de São Paulo, visando a obtenção de um método eficiente com melhor rendimento e qualidade. Para tanto, o presente estudo teve como objetivos analisar a composição centesimal da noz macadâmia e avaliar a influência de diferentes métodos de extração sobre a qualidade e capacidade antioxidante dos óleos obtidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Macadâmia

As nozes foram obtidas pela empresa Macadâmia Bela Vista, localizada na região de Amparo/SP, em embalagens plásticas laminadas sob vácuo e entregues no Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto-SP.

Óleos

Após o recebimento das nozes, os óleos foram obtidos pelos diferentes métodos de extração. No método por extração a frio com solvente foram utilizados clorofórmio, metanol e água na proporção de 2:1:0,8 (v/v/v), respectivamente, conforme método de Bligh e Dyer (1959). O processo físico de extração a frio foi realizado por prensa hidráulica (Tecnal, Modelo TE-098), em temperatura ambiente, com pressão de 3-12 toneladas (Costa; Veronezi; Jorge, 2020). Também foi obtido pelo método de extração com éter de petróleo quente a 40-60°C, em extrator Soxhlet com refluxo por 6 horas (AOCS, 2009).

Após a extração, os óleos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso, fechados com tampas de rosca e armazenados em freezer (-18°C) até o momento das análises.

Métodos

Composição centesimal

Umidade, por aquecimento a 70°C em estufa a vácuo até peso constante de acordo com o método da AOCS (2009);

Lipídios, por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando um extrator Soxhlet, de acordo com o método AOCS (2009);

Proteínas, por micro Kjeldahl de acordo com o método 984.13 AOAC (1995);
Cinzas, por calcinação a 550°C de acordo com o método Ba 5a-49 AOCS (2009);
Carboidratos e fibras, por diferença.

Propriedades físico-químicas dos óleos

Ácidos graxos livres, expressos em % de ácido oleico, pelo método proposto pela AOCS (2009);

Índice de peróxidos, expressos em meq/kg, conforme o método proposto pela AOCS (2009);

Índice de refração, determinado a 40°C utilizando o refratômetro de Abbé de acordo com o método proposto pela AOCS (2009);

Índice de iodo, determinado pelo método proposto pela AOCS (2009);

Índice de saponificação, expresso em KOH/g, sendo utilizado o método proposto pela AOCS (2009);

Matéria insaponificável, de acordo com o método oficial AOCS (2009);

Índice de estabilidade oxidativa, realizado utilizando o método da AOCS (2009), com o uso do instrumento Rancimat (Modelo 743, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland), temperatura de 110°C e fluxo de ar de 20 L/h. Os resultados foram expressos em horas;

Ganho de massa, nessa análise, 2,0 g de amostra de cada tratamento foram pesados em placas de Petri e colocados em estufa (Marconi, MA 035, Piracicaba, Brasil) a 60°C. A taxa de oxidação, em termos de ganho de massa, foi medida a cada 24 horas num intervalo de 84 dias em balança analítica (Ohaus, mod. AS200, Florham Park, Estados Unidos). O índice de estabilidade foi definido como o tempo requerido para um aumento de massa de 0,5% (Iqbal; Bhanger, 2007).

Atividade antioxidante dos óleos

Compostos fenólicos totais, com a extração realizada de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005). A quantificação foi determinada conforme a metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e detectados a $\lambda = 765$ nm em espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão), sendo os resultados expressos em mg EAG/g;

Método DPPH[•], determinado conforme metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). Este método consiste em avaliar a atividade sequestradora do radical livre 2,2, difenil-1-picril-hidrazila (DPPH[•]). A medida da atividade antioxidante foi feita espectrofotometricamente em 517 nm e os valores medidos foram convertidos em porcentagem de atividade antioxidante (%);

Método FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), realizado de acordo com Szydlowska-Czerniak et al. (2008). O ensaio FRAP está baseado na capacidade dos fenóis em reduzir o Fe^{3+} em Fe^{2+} . Quando isto ocorre, na presença de 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ), a redução é acompanhada pela formação de um complexo corado com o Fe^{2+} , assim, a cor da solução muda de amarela para verde dependendo do poder do antioxidante (Pulido, Bravo, Saura-Calixto, 2000). O ensaio foi expresso em $\mu\text{Mol Trolox}/100 \text{ g}$.

Análise estatística

O trabalho foi realizado no delineamento inteiramente casualizado. Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey*, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (Banzatto; Kronka, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição centesimal da noz

A composição centesimal ou percentual exprime de forma geral, o valor nutritivo de um alimento e corresponde à proporção dos grupos homogêneos de substâncias presentes em 100 g do alimento considerado. Os grupos de substâncias considerados homogêneos são aqueles que se encontram em todos os alimentos, a saber: umidade, proteínas, cinzas, lipídios ou extrato etéreo, fibras e carboidratos totais, quando determinados por diferença (Taco, 2011).

As análises e parâmetros da composição centesimal da noz macadâmia estão descritos na Tabela 1. A umidade, característica importante relacionada à estabilidade, qualidade e composição da noz, apresentou valor de 1,22%, condizente com estudo realizado por Shuai et al. (2021), que obtiveram 1,68%, em média, para 15 cultivares na China. Baixo teor de umidade é importante para manter a qualidade e vida de prateleira da noz, pois com a umidade baixa e, conseqüente, baixa atividade de água se tem uma redução na probabilidade de crescimento microbiano, na fermentação injustificada, na germinação prematura da noz e, também, em muitos processos bioquímicos indesejáveis.

Tabela 1 - Composição centesimal da noz macadâmia.

Parâmetros	(%)
Umidade	1,22 ± 0,04
Lipídios	55,06 ± 3,85
Proteínas	8,85 ± 0,08
Cinzas	1,28 ± 0,03
Carboidratos totais*	33,59
Valor energético (kcal/100 g)	669,8

*Calculado por diferença.

A noz estudada mostrou-se importante fonte de lipídios, com quantidade superior a 50% desse macronutriente. Estudo realizado com nozes comerciais de mercados irlandeses relatou teor de lipídios de 59,2% para a noz macadâmia, valor superior ao encontrado no presente trabalho (Maguire et al., 2004). O teor de proteínas obtido foi de 8,85%, corroborando com outros resultados obtidos por Shuai et al. (2021) que avaliaram 15 cultivares de nozes macadâmia na China e obtiveram, em média, 8,07% de proteínas.

O teor de cinzas indica presença de minerais, que são importantes para funções vitais do organismo, tendo presentes em maiores quantidades, potássio, magnésio, fósforo e cálcio. No presente trabalho obteve-se valor de 1,28% para cinzas, estando de acordo com Shuai et al. (2021), cujo valor encontrado foi de 1,29% e com Venkatachalam e Sathe

(2006), que obtiveram 1,16%. A noz macadâmia apresentou 33,59% de carboidratos totais, revelando-se como importante fonte desse macronutriente quando incluída na dieta.

A noz estudada pode constituir importante aporte energético, uma vez incluída na dieta. Utilizando o fator de correção de 4 kcal/g para os teores de proteínas e carboidratos, e 9 kcal/g para lipídios, foi possível estimar o aporte calórico da oleaginosa que forneceu 669,8 kcal/100 g, no entanto, Fedalto et al. (2018) obtiveram para a noz macadâmia valor energético de 700,08 kcal/100 g.

Extração dos óleos

Dentre os métodos de extração, os rendimentos foram de 55,06% para Soxhlet, 49,04% para Bligh & Dyer e 12,37% para a Prensagem a frio. Evidencia-se que, os métodos de extração lipídica por solvente são mais eficientes, com maior quantidade extraída e menor acúmulo de óleo residual na torta, a partir de interações com solvente, porém, apresentaram valores abaixo da média (75,98%) obtida por Shuai et al. 2021 ao avaliarem 15 cultivares de noz macadâmia. O baixo teor pode ser justificado pela granulometria da amêndoa no momento da extração, pois quanto menor o diâmetro da partícula da amêndoa, maior a área superficial de contato com solvente, logo, melhor a extração e rendimento, havendo grande influência o modo e condições de preparo da amostra para a extração do óleo (Ferreira, 2015). Os resultados de rendimentos da extração dos óleos encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Rendimentos das extrações dos óleos.

Métodos	(%)
<i>Prensagem a frio</i>	12,37 ± 0,01 ^b
<i>Soxhlet</i>	55,06 ± 3,85 ^a
<i>Bligh & Dyer</i>	49,04 ± 5,18 ^a

Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras na coluna não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

A extração por prensagem a frio pode ser uma opção viável em termos de qualidade do óleo, pois o mesmo, não sofre possíveis alterações devidas ao processo de aquecimento quando comparado ao Soxhlet, obtendo óleo bruto rico, apresentou baixa extração, podendo ser ocasionada pelas condições de extração manual e pela retenção de óleo contido no pano filtrante e torta residual, podendo ser retirado por métodos com solvente. Os métodos de extração mostraram comportamento semelhante aos encontrados por Shuai et al. (2022a), onde os métodos por solvente tiveram maiores rendimentos.

Caracterização dos óleos

A porcentagem de ácidos graxos livres pode ser um indicativo de degradação, indicando a qualidade do óleo relacionado ao desenvolvimento de reações hidrolíticas no óleo, onde a rancidez é acompanhada geralmente pela formação de ácidos graxos livres indicando a quebras de moléculas em sua cadeia, sendo influenciada pela luz e temperatura, causando perda da qualidade (Ferreira, 2015). Conforme Tabela 3, os valores obtidos variaram de 0,65 a 1,07%, para Soxhlet e Prensagem a frio, respectivamente.

Menor porcentagem de ácidos graxos livres reflete em menor degradação do óleo, representando melhor qualidade e estabilidade. Para a legislação brasileira, a acidez livre deve ser de no máximo 0,6 mg KOH/g (0,3% de acidez) para óleos e gorduras refinados e um máximo de 4,0 mg KOH/g (2% de acidez) para óleos prensados a frio e não refinados. Observa-se que os óleos estudados encontram-se dentro dos padrões (Brasil, 2021).

Tabela 3 - Análises físico-químicas dos óleos de macadâmia.

Análises	Prensagem a frio	Soxhlet	Bligh & Dyer
Ácidos graxos livres (% oleico)	1,07 ± 0,02 ^a	0,65 ± 0,04 ^c	0,84 ± 0,02 ^b
Índice de peróxidos (meq/kg)	0,51 ± 0,01 ^b	0,76 ± 0,07 ^a	0,66 ± 0,07 ^{ab}
Índice de refração (40°C)	1,4610 ± 0,0007 ^a	1,4608 ± 0,0004 ^a	1,4593 ± 0,0004 ^a
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	90,68 ± 0,90 ^a	92,93 ± 1,45 ^a	91,31 ± 7,41 ^a
Saponificação (mg KOH/g)	195,11 ± 1,27 ^b	195,38 ± 2,63 ^b	289,44 ± 0,02 ^a
Matéria insaponificável (%)	0,94 ± 0,03 ^b	1,05 ± 0,01 ^a	0,53 ± 0,02 ^c
Estabilidade oxidativa (h)	27,74 ± 0,43 ^c	47,49 ± 1,03 ^b	> 96 ^a

Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

O índice de peróxidos é uma medida utilizada para detectar a quantidade de produtos primários gerados da oxidação em óleos. Os resultados obtidos apresentaram menor valor de 0,51 meq/kg para extração por Prensagem, 0,66 meq/kg para Bligh & Dyer e maior valor de 0,76 meq/kg pelo método de Soxhlet, pela ação da temperatura durante a extração, sendo um indicativo de maior degradação do óleo. Os valores encontrados foram similares e encontram-se abaixo dos relatados por Ribeiro et al. (2020), 0,95 meq/kg para óleo de macadâmia extraído por prensagem hidráulica sem tratamento. Em estudo realizado por Costa e Jorge (2012) caracterizando castanhas e nozes foram encontrados 0,30 e 0,90 meq/kg para noz Pecã e Noz, respectivamente. A legislação brasileira preconiza que os índices de peróxidos devem ser no máximo 10 e 15 meq/kg para óleos e gorduras refinados e óleos prensados a frio e não refinados, respectivamente, estando dentro dos padrões. (Brasil, 2021).

O índice de refração indica o grau de saturação e a razão entre as duplas ligações *cis/trans* dos ácidos graxos, obtendo valor de 1,4593 na extração por Bligh & Dyer, 1,4608 pelo método de Soxhlet e 1,4610 por Prensagem a frio, valores consistentes com os encontrados por Shuai et al. (2022a) para óleos de macadâmia (1,467). De acordo com Costa e Jorge (2012), o índice de refração mais elevado foi encontrado para o óleo de Noz (1,4698), seguido pelo de noz Pecã (1,4667), valores consistentes com os encontrados para óleos convencionais como algodão (1,458-1,466), milho (1,465-1,468) e soja (1,466-1,470) (Codex Alimentarius, 2009).

O índice de iodo indica o grau de insaturação do lipídio, sendo o menor valor obtido pela Prensagem de 90,68 g I₂/100 g, pelo método de Soxhlet 92,93 g I₂/100 g e maior por Bligh & Dyer com 91,31 g I₂/100 g, indicando que os métodos de extração não se diferenciando estatisticamente entre si. Os valores encontrados foram acima dos obtidos por Ribeiro et al. (2020) quando empregaram óleos provenientes de prensa hidráulica (82,7 g I₂/100 g) e prensa tipo parafuso (78,1 g I₂/100 g) e Shuai et al. (2022a) quando utilizaram

óleos obtidos por diferentes métodos de extração, prensagem e solvente, 70,31 e 70,01 g I₂/100 g, respectivamente.

O índice de saponificação é inversamente proporcional a massa molecular média dos ácidos graxos dos acilgliceróis presentes, ou seja, um índice de saponificação elevado indica ácidos graxos de massas moleculares baixas e vice-versa. Conforme Tabela 3, pode-se notar que apenas o índice de saponificação do método Bligh & Dyer diferiu significativamente das demais oleaginosas. Nos óleos extraídos da noz macadâmia verificou-se menores índices de saponificação para Prensagem a frio e Soxhlet (195 mg KOH/g) e maior índice para Bligh & Dyer (289 mg KOH/g). Os métodos por prensagem e solvente estão condizentes com os resultados encontrados por Shuai et al. (2022a) que obtiveram 191,12 189,36 mg KOH/g, respectivamente. Por outro lado, Rengel et al. (2015) obtiveram 214,1 mg KOH/g para óleos de macadâmia extraído por solvente.

Com relação ao teor de matéria insaponificável, as porcentagens encontradas diferiram significativamente entre os métodos empregados. O menor teor foi obtido para óleo obtido por Bligh & Dyer (0,53%), seguidos dos óleos extraídos por Prensagem a frio (0,94%) e Soxhlet (1,05%). Kornsteiner, Wagner e Elmadfa (2006) estudaram as características dos óleos de diferentes castanhas e nozes, reportando teores de matéria insaponificável desde 0,27% para o óleo da avelã até 0,52% para castanha do Brasil, enquanto os óleos da Noz e da noz Pecã continham 0,33 e 0,38%, respectivamente. Souza et al. (2007) avaliando óleos de noz macadâmia encontraram valores variando de 0,45 - 0,64%.

A estabilidade oxidativa de um óleo é definida pelo tempo necessário para que atinja um nível mínimo de rancidez detectável e mudanças de oxidação lipídica, este parâmetro é de grande importância na indústria de alimentos, para determinação e utilização para produtos de qualidade (Antoniassi, 2001). Entre os óleos analisados houve diferença significativa para a estabilidade oxidativa, sendo o de maior período de indução o óleo obtido pelo método Bligh & Dyer (> 96 h), seguido pelos óleos extraídos por Soxhlet e Prensagem a frio, com 47,49 e 27,74 h, respectivamente.

Shuai et al. (2022a) avaliando óleos de noz macadâmia obtidos por diferentes métodos de extração (prensagem, solvente e aquoso) encontraram índices de estabilidade oxidativa utilizando Rancimat com fluxo de ar de 20 L/h e temperatura de 110°C de 15,33 e 13,86 h, para os óleos extraídos por prensagem e por solvente, respectivamente.

Ribeiro et al. (2020) determinaram a estabilidade oxidativa do óleo de macadâmia, sob diferentes condições de extração, e obtiveram resultados de 18,6 e 48,7 h, para óleos extraídos em prensa tipo parafuso e prensa hidráulica, respectivamente.

Amaral et al. (2006) caracterizando óleos de 19 cultivares de avelãs portuguesas, obtiveram estabilidade oxidativa, sob as mesmas condições de estudo, oscilando entre 8,9 e 16,3 horas. Com relação aos óleos analisados neste trabalho o método Bligh & Dyer apresentou maior estabilidade oxidativa que os demais óleos, apresentando boa estabilidade quanto à vida de prateleira.

O valor de estabilidade oxidativa superior a 96 h, obtido para o óleo de macadâmia, encontra-se entre os mais altos já relatados na literatura para óleos vegetais (Souza et al., 2007). Maiores índices indicam maior estabilidade do óleo nas condições analisadas. Entretanto, as comparações são dificultadas pelas diferenças entre condições de análise

como temperatura, fluxo de ar e quantidade de óleo. A alta estabilidade oxidativa está associada com a composição em ácidos graxos, que no caso do óleo de macadâmia é bastante favorável em função dos altos teores de ácidos graxos monoinsaturados e baixo em poli-insaturados (C18:2 e C18:3) (Silva et al., 2011). Os maiores níveis de compostos fenólicos totais também podem ter contribuído para a maior estabilidade oxidativa (Tabela 3), evidenciada pelo ganho de massa, conforme Figura 3.

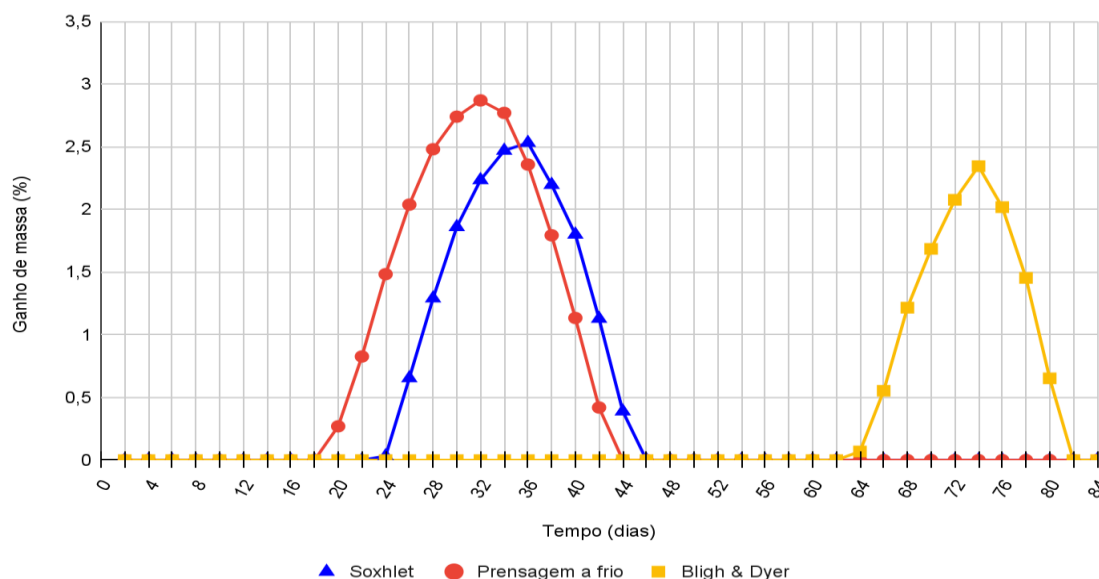


Figura 3 - Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) dos tratamentos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C.

Desta maneira, os resultados obtidos por este trabalho mostraram uma boa estabilidade oxidativa do óleo de macadâmia, quando comparado a outros óleos vegetais comerciais mais comuns, como óleos de soja, milho, girassol e canola, que apresentam valores de estabilidade acima de 10 h em sua maioria, sendo maior o óleo de soja, variando entre 4 e 26 h (média ~14,5 h) e menor o de girassol, variando entre 1 e 5 horas (média ~4,3 h), descritos por Freitas e Jorge (2022). Portanto, o óleo de macadâmia possui grande potencial por suas ótimas propriedades, também sendo observado que a composição dos óleos e métodos de extração tem capacidade de influenciar na qualidade final do óleo.

Conforme Tabela 4, nos primeiros dias, observa-se que o ganho de massa não foi significativo, mantendo o peso constante. Porém, ao longo do tempo de estocagem é notável um aumento repentino, seguido de um declínio para os tratamentos, havendo uma variação entre o início e o fim do ganho de massa durante o período analisado, até obter novamente um peso constante.

Para os métodos de extração alcançarem 0,5% de ganho de massa foram necessários aproximadamente 26 dias para Soxhlet, 21 dias para Prensagem a frio e 66 dias para Bligh & Dyer. Os picos máximos de ganho de massa aconteceram nos dias 36, 32 e 74, com percentuais de aproximadamente 2,5, 2,9 e 2,3% para Soxhlet, Prensagem a frio e Bligh & Dyer, respectivamente.

Tabela 4 - Médias de ganho de massa (%) para os métodos de extração x tempos de estocagem a 60°C.

Tempo (dias)	Métodos de extração		
	Prensagem a frio	Soxhlet	Bligh & Dyer
6	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}
12	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}
18	0,27 ± 0,06 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}
24	2,04 ± 0,01 ^{aB}	0,65 ± 0,02 ^{bB}	0 ± 0,00 ^{cD}
30	2,87 ± 0,01 ^{aA}	2,23 ± 0,01 ^{bA}	0 ± 0,00 ^{cD}
36	1,79 ± 0,05 ^{bB}	2,19 ± 0,03 ^{aA}	0 ± 0,00 ^{cD}
42	0 ± 0,00 ^{bC}	0,39 ± 0,23 ^{aBC}	0 ± 0,00 ^{bD}
48	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}
54	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}
60	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}
66	0 ± 0,00 ^{bC}	0 ± 0,00 ^{bC}	1,22 ± 0,28 ^{aB}
72	0 ± 0,00 ^{bC}	0 ± 0,00 ^{bC}	2,35 ± 0,12 ^{aA}
78	0 ± 0,00 ^{bC}	0 ± 0,00 ^{bC}	0,65 ± 0,66 ^{aC}
84	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aC}	0 ± 0,00 ^{aD}

Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

O decréscimo do ganho de massa apresentado pela Figura 3, pode ser explicado pela degradação dos peróxidos em outros compostos de baixo peso molecular, além de substâncias voláteis (Jorge; Veronezi; Pereira, 2018).

Atividade antioxidante dos óleos

Os compostos fenólicos se destacam por sua ação antioxidante, inibindo a peroxidação lipídica e a lipoxigenase *in vitro*. Estes compostos desempenham um papel importante, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Antioxidantes fenólicos funcionam como sequestradores de radicais livres, doando um átomo de hidrogênio a um radical lipídico, e, algumas vezes como quelantes de metais (Hung et al., 2009; Pyrzynska; Biesaga, 2009).

Observando a Tabela 5, as concentrações variaram entre 86,60 mg EAG/kg, para o óleo extraído por prensagem a frio, e 126,93 mg EAG/kg para o óleo extraído por solvente, método Bligh & Dyer, com diferença significativa entre o óleo extraído por Bligh & Dyer e os demais tratamentos. Em estudo realizado por Shuai et al. (2022a) com óleos de noz macadâmia obtidos por diferentes métodos de extração (prensagem, solvente e aquoso), foram encontrados teores de compostos fenólicos totais de 39,74; 31,62 e 36,37 mg EAG/kg, respectivamente, valores abaixo dos encontrados no presente estudo. Em outro trabalho, Shuai et al. (2022b) avaliaram óleos de macadâmia extraídos por solvente, provenientes de diferentes regiões de cultivo da China, e obtiveram teores de 21,98 a 71,04 mg EAG /kg.

O solvente de extração apresenta influência na determinação de compostos fenólicos totais, uma vez que a polaridade do solvente interfere nos tipos de compostos extraídos, ou seja, quanto maior a polaridade do solvente de extração, maior a quantidade de compostos fenólicos totais extraídos.

Tabela 5 - Determinações de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos óleos.

Determinações	Prensagem a frio	Soxhlet	Bligh & Dyer
<i>Fenólicos (mg EAG/kg)</i>	86,60 ± 1,89 ^b	88,93 ± 2,36 ^b	126,93 ± 0,47 ^a
<i>DPPH (%)</i>	33,00 ± 0,06 ^a	22,94 ± 0,49 ^c	28,96 ± 0,18 ^b
<i>FRAP (μMol Trolox/100 g)</i>	35,18 ± 1,59 ^b	48,84 ± 1,00 ^a	33,42 ± 0,77 ^b

Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

No método de DPPH[•] mede-se a captação de um radical por meio da diminuição da absorvância, que acontece devido à redução de um antioxidante ou por reação com radicais. Os óleos demonstraram baixa capacidade sequestradora do radical DPPH[•], no entanto, o método de extração por Prensagem mostrou maior capacidade antioxidante (33%) em relação aos demais, 28,96 e 22,94% para Bligh & Dyer e Soxhlet, respectivamente. Em estudo realizado por Shuai et al (2022a), ao avaliarem diferentes métodos de extração de óleo de macadâmia, encontraram maior resultado para o método de extração por prensagem, preservação de compostos minoritários presentes no óleo.

A capacidade antioxidante medida por FRAP mostrou maior resultado para o método Soxhlet, com 48,84 μMol Trolox/100 g, enquanto Prensa e Bligh & Dyer foram obtidos 35,18 e 33,42 μMol Trolox/100 g, respectivamente. Observa-se que as frações lipídicas apresentaram comportamento semelhante entre os métodos Prensagem a frio e Bligh & Dyer. Wall (2010) obteve entre 40,03 e 65,78 nMol Trolox/g para sete cultivares de macadâmia.

O sistema FRAP é comumente utilizado para estudar a capacidade antioxidante de frutos e plantas. Outros autores encontraram resultados semelhantes para óleos de oliva e girassol, 152 e 65,3 μMol Trolox/100 g, respectivamente, e valores de 40,0, 10,8, 15,3 e 10,0 μMol Trolox/100 g foram obtidos para óleos de canola, azeite, girassol e milho, respectivamente (Saura-Calixto, Goñi, 2006; Cheung; Szeto; Benzie, 2007).

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, a noz macadâmia mostrou-se rica fonte de lipídios (55,06%), proteínas (8,9%) e carboidratos (33,59%), além de alto valor calórico (669,8 kcal/100 g). Verificou-se que a noz estudada constitui fonte significativa de lipídios, sendo uma fonte alternativa para óleos vegetais comestíveis. A extração por Soxhlet apresentou maior rendimento de lipídios totais (55,06%).

As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos da noz macadâmia, pelos diferentes métodos, foram comparáveis às de óleos convencionais de boa qualidade, o que foi evidenciado pelos baixos teores de ácidos graxos livres (0,65-1,07%) e índice de peróxidos (0,51-0,76 meq/kg), inferindo baixa degradação hidrolítica e oxidativa, além de elevados índices de estabilidade oxidativa (28->96 h).

Quanto ao ganho de massa, os tempos requeridos para se alcançar 0,5% de aumento de massa foram de 26 dias para Soxhlet, 21 dias para Prensagem a frio e 66 dias para Bligh & Dyer.

O método de extração por Bligh & Dyer foi o mais eficiente para extrair compostos fenólicos, destacando-se com 126,93 mg EAG/kg, enquanto os métodos Prensagem a frio e Soxhlet se sobressaíram na obtenção de DPPH (33%) e FRAP (48,84 µMol Trolox/100 g), respectivamente. A extração por Soxhlet apresentou maior rendimento de lipídios totais e foi mais eficiente na extração de matéria insaponificável, além de apresentar melhor atividade antioxidante por FRAP.

Dentre os métodos empregados no presente trabalho, o Bligh & Dyer se destacou pelos maiores níveis de compostos fenólicos totais, que contribuíram para a maior estabilidade oxidativa, evidenciada pelo ganho de massa.

Analisando a composição da noz macadâmia e as propriedades gerais dos óleos obtidos pelos diferentes métodos, pode-se verificar grande potencial para aplicação tanto em alimentos como nas indústrias química, farmacêutica e cosmética. Contudo, estudos futuros são necessários sobre as lacunas desta investigação.

AGRADECIMENTOS

À empresa Macadâmia Bela Vista, pelo fornecimento das nozes macadâmia. À UNESP, pelo apoio estrutural e ao CNPq/Reitoria, pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

AMARAL, J. S.; CASAL, S.; CITOVÁ, I.; SANTOS, A.; SEABRA, R. M.; OLIVEIRA, B. P. P. Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition. **European Food Research and Technology**, v. 222, n. 3, p. 274-280, 2006.

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

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official and tentative methods of the AOAC International**. Maryland, 1995.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 2006.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 481, 15 de março de 2021. “Dispõe sobre regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 249, 2021. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 13 de ago. de 2024.

CHEUNG, S. C.; SZETO, Y. T.; BENZIE, I. F. Antioxidant protection of edible oils. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 62, n. 1, p. 39-42, 2007.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: Codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

COSTA, T.; JORGE, N. Characterization and fatty acids profile of the oils from Amazon nuts and walnuts: characterization and fatty acids profile of the oilseeds. **Nutrition & Food Science**, v. 42, n. 4, p. 279-287, 2012.

COSTA, T.; VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Chemical and bioactive properties of the oils from Brazilian nuts. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 19, n. 2, p. 180-186, 2020.

FEDALTO, M. B.; STOFELLA, N. C. F.; GOMES, D.L.; MAAS, N. C.; MUNOZ, M. M.; SILVA, M. S.; FLORENTINO, I.; BALBI, M. E. Composição centesimal e nutricional da macadâmia (*Macadamia integrifolia maiden & betch*) e análise do seu perfil lipídico relacionado à terapêutica. **Visão Acadêmica**, v. 19, n. 4, 2018.

FERREIRA, C. P. C. **Noz macadâmia: extração, caracterização do óleo e estudo da biomassa residual como fertilizante orgânico**. 2015. 63 f. Monografia de conclusão de curso (Licenciado em Química), Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2015.

FRANÇA, B. H. C. **Dossiê técnico – macadâmia – cultivo e produtos derivados**. REDETEC - Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. 2007.

FREITAS, I. R.; JORGE, N. Caracterização físico-química de óleos brutos de soja, canola, milho e girassol. In: VERONEZI, C. M.; SILVA, A. C.; FREITAS, I. R.; JORGE, N. **Óleos vegetais: propriedades físico-químicas, bioativas e antioxidantes**. 1ª ed. Jardim do Seridó/RN: Agron Food Academy, 2022. p. 45-59.

FREITAS, J. B., NAVES, M. M. V. Composição química de nozes e sementes comestíveis e sua relação com a nutrição e saúde. **Revista de Nutrição**, v. 23, n. 2, p. 269- 279, 2010.

HU, W.; FITZGERALD, M.; TOPP, B.; ALAM, M.; O’HARE, T. J. Fatty acid diversity and interrelationships in macadamia nuts. **LWT - Food Science and Technology**, v. 154, 2022.

HUNG, P. V.; MAEDA, T.; MIYATAKE, K.; MORITA, N. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of wheat graded flours by polishing method. **Food Research International**, v. 42, n. 1, p. 185-190, 2009.

IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. **Food Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 246-254, 2007.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009, 165p.

JORGE, N.; VERONEZI, C. M.; PEREIRA, D. C. Antioxidant effect of red pepper (*Capsicum frutescens*) extract in soybean oil under accelerated storage test. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 14, n. 4, p. 108-113, 2018.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 381-387, 2006.

MAGUIRE, L. S.; O'SULLIVAN, S. M.; GALVIN, K.; O'CONNOR, T. P.; O'BRIEN, N. M. Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnuts, almonds, peanuts, hazelnuts and the macadamia nut. **International Journal Food Sciences and Nutrition**, v. 55, n. 3, p. 171-178, 2004.

MARTIN, N. B. Análise do potencial de competição da produção da noz Macadâmia em São Paulo e no Havaí. **Informações Econômicas**, v. 22, n. 10, p. 9-53, 1992.

MASON, R. L.; WILLS, R. B. H. Macadamia nut quality research: the processing challenge. **Food Australia**, v. 52, n. 9, p. 416-419, 2000.

NUNES, A. A. **Óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. ex Mart.) com alta qualidade: processo de refino e termoestabilidade**. 2013. 126 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2013.

PARRY, J.; SU, L.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PIZA, P. L. B. T.; MORIYA, L. M. Cultivo da macadâmia no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, n. 1, p. 39-45, 2014.

PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of dietary as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3396-3402, 2000.

PYRZYNSKA, K.; BIESAGA, M. Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 7, p. 893-902, 2009.

RENGEL, A.; PÉREZ, E.; PIOMBO, G.; RICCI, J.; SERVENT, A.; TAPIA, M. S.; GIBERT, O.; MONTET, D. Lipid profile and antioxidant activity of macadamia nuts

(*Macadamia integrifolia*) cultivated in Venezuela. **Natural Science**, v. 7, p. 535-547, 2015.

RIBEIRO, A. P. L.; HADDAD, F. F.; TAVARES, T. S.; MAGALHÃES, K. T.; PIMENTA, C. J.; NUNES, C. A. Characterization of macadamia oil (*Macadamia integrifolia*) obtained under different extraction conditions. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 32, n. 4, p. 295-302, 2020.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. 171 f. Tese (Livre Docência), Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in food**. Washington: ILSI Press, 2001.

SAURA-CALIXTO, F.; GOÑI, I. Antioxidant capacity of the Spanish Mediterranean diet. **Food Chemistry**, v. 94, n. 3, p. 442-447, 2006.

SHUAI, X.; DAI, T.; CHEN, M.; LIANG, R.; DU, L.; CHEN, J.; LIU, C. Comparative study on the extraction of macadamia (*Macadamia integrifolia*) oil using different processing methods. **LWT - Food Science and Technology**, v. 154, 2022a.

SHUAI, X.; DAI, T.; CHEN, M.; LIANG, R.; DU, L.; CHEN, J.; LIU, C. Comparative study of chemical compositions and antioxidant capacities of oils obtained from 15 macadamia (*Macadamia integrifolia*) cultivars in China. **Foods**, v. 10, n. 5, p. 1031, 2021.

SHUAI, X.; DAI, T.; CHEN, M.; LIU, C. M.; RUAN, R.; LIU, Y.; CHEN, J. Characterization of lipid compositions, minor components and antioxidant capacities in macadamia (*Macadamia integrifolia*) oil from four major areas in China. **Food Bioscience**, v. 50, 2022b, 102009.

SILVA, F. A.; GONÇALVES, L. A. G. G.; DAMIANI, C.; GONÇALVES, M. Á. B.; JÚNIOR, M. S. S.; JÚNIOR, A. M. Estabilidade oxidativa de amêndoas de noz de macadâmia secas por micro-ondas com ar quente. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 2, p. 286-292, 2011.

SILVA, M. G. **Macadâmia nacional: tocoferóis e caracterização físico-química**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SOBIERAJSKI, G. R.; FRANCISCO, V. L. F. S.; ROCHA, P.; GHILARDI, A. A.; MAIA, M. L. Noz Macadâmia: produção, mercado e situação no Estado de São Paulo. **Informações Econômicas**, v. 36, n. 5, p. 25-36, 2006.

SOUZA D. F. S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C.; BIZZO, H. R. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos / NEPA – UNICAMP**. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011. 161 p.

VENKATACHALAM, M.; SATHE, S. K. Chemical composition of selected edible nut seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4705-4714, 2006.

WALL, M. M. Functional lipids characteristics, oxidative stability, and antioxidant activity of macadamia nut (*Macadamia integrifolia*) cultivars. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 1103-1108, 2010.

Capítulo 7

QUALIDADE DOS ÓLEOS DE PUPUNHA (*Bactris gasipaes*) E TUCUMÃ (*Astrocaryum aculeatum*) SOB TERMOXIDAÇÃO

Tainara Costa¹; Carolina Médici Veronezi¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: A demanda de óleos vegetais com constituintes bioativos vem aumentando nos últimos anos devido à presença de componentes especiais, os quais caracterizam esses óleos como alimentos funcionais. Por ser um campo de estudo relativamente recente, há necessidade de um maior número de pesquisas sobre os óleos vegetais que contêm substâncias biologicamente ativas assim como sobre a estabilidade destes compostos sob aquecimento. O presente estudo teve como objetivo principal avaliar a estabilidade dos compostos bioativos de óleos extraídos de polpas de frutos de palmeiras amazônicas, sob aquecimento. Os óleos destes frutos, extraídos via Soxhlet, foram analisados físico-quimicamente, bem como foram determinados seus compostos bioativos, com o intuito de avaliar a possível aplicação desses óleos especiais como alimentos com alegação funcional. Os óleos de pupunha e tucumã foram submetidos às análises da estabilidade de seus compostos bioativos quando submetidos ao processo de termoxidação a 180°C/9 horas. O ácido oleico foi quantificado nos óleos de pupunha e tucumã, predominando com concentrações de 64,72 e 79,22%, respectivamente, demonstrando potencial para novas fontes de óleo “alto-oleico”. O óleo de tucumã se apresentou mais insaturado, enquanto o de pupunha se mostrou mais saturado. Os óleos de pupunha e tucumã quando submetidos ao aquecimento apresentaram boas retenções dos compostos bioativos, fitosteróis e compostos fenólicos. Após avaliar a composição dos óleos obtidos dos frutos amazônicos, pode-se constatar importantes fontes de bioativos a serem empregados como potenciais aditivos alimentares com alegações de propriedades funcionais.

Palavras-chave: ácidos graxos, compostos bioativos, estabilidade oxidativa, frutos amazônicos.

INTRODUÇÃO

O Brasil e a América Latina apresentam um grande potencial a ser explorado com relação aos alimentos funcionais e seus compostos bioativos (Ter Steege et al., 2019). A biodiversidade existente no Brasil oferece perspectivas em longo prazo no desenvolvimento de alimentos funcionais, mas depende de questões econômicas, de informação do consumidor, da legislação e dos investimentos em pesquisa (Fadavi; Barzegar; Azizi, 2006).

O conhecimento do conteúdo de alguns constituintes, como os minerais e as vitaminas, também tem se tornado uma importante preocupação dos profissionais da área de saúde e da ciência de alimentos, estendendo-se até o consumidor, que cada vez mais se interessa em consumir alimentos que promovam a melhoria da qualidade de vida (Siró et al., 2008).

Devido destaque deve ser dado aos fitosteróis, tocoferóis, compostos fenólicos e carotenoides por possuírem elevada atividade antioxidante, atuando como substâncias que retardam ou impedem a ação de radicais livres no organismo, assim como atuam no controle do teor de colesterol sanguíneo e na prevenção de doenças cardíacas (Ettinger, 2013).

A identificação destes compostos é de importância fundamental no sentido de caracterizar novas fontes alternativas de compostos bioativos com alegações de propriedades funcionais que possam incorporar características desejáveis quando utilizadas no preparo de novos produtos, ou mesmo quando consumidas *in natura*.

Os alimentos de origem vegetal constituem uma das principais fontes de compostos biologicamente ativos, o que tem dado suporte para muitos estudos na tentativa de encontrar espécies vegetais ricas em tais compostos. Dentre essas espécies, os frutos amazônicos merecem destaque, pois são utilizados e aproveitados pela população nativa, podendo ser consumidos *in natura* ou na fabricação de doces, geleias, licores, sucos, sorvetes, bolos, pães e biscoitos (Pereira, 1996; Arboleda et al., 2007).

Desta forma, o estudo da biodiversidade da vegetação amazônica tem despertado interesse dos pesquisadores, visando o manejo adequado e o melhor aproveitamento das espécies frutíferas na alimentação humana. Além disso, existe o interesse dos pesquisadores na identificação de novas fontes de matéria-prima de baixo custo, com disponibilidade de óleo e proteína e com elevado potencial industrial (Costa; Veronezi; Jorge, 2022).

Estudos já têm reportado que determinados frutos amazônicos contêm relevantes quantidades de óleo, entretanto, maiores investigações sobre a composição química e propriedades bioativas são necessárias para avaliar o seu potencial como fontes de matéria-prima de boa qualidade para a indústria (Souza et al., 2020).

O aumento no interesse pelos óleos vegetais e seus derivados também está relacionado à gradual tendência de substituição na dieta humana das gorduras de origem animal, inclusive em países tradicionais no consumo de gorduras animais. O uso de óleos vegetais para fins não alimentícios como, por exemplo, pelas indústrias química, farmacêutica e cosmética, também tem contribuído para o aumento no consumo destes óleos.

A fim de explorar e utilizar estes recursos naturais presentes no país, em especial os frutos amazônicos, fez-se necessário realizar um estudo da composição de óleos, provenientes de polpas e amêndoas, com a finalidade de identificar compostos bioativos potenciais para o desenvolvimento de alimentos com alegação funcional, além de avaliar a estabilidade destes compostos bioativos sob aquecimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Obtenção dos frutos

Os frutos de espécies nativas da Amazônia utilizados no presente trabalho foram provenientes das regiões Norte do Brasil, situada na latitude de 01°27'21"S e longitude de 48°30'16"W (Figura 1). Os frutos, pupunha (*Bactris gasipaes*) e tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), foram adquiridos no mercado Ver o Peso, localizado na cidade de Belém – PA, e transportados *in natura* por via aérea.



Figura 1 - Frutos amazônicos. a: Pupunha; a.1: Fruto; a.2: Mesocarpo; a.3: Amêndoa. b: Tucumã; b.1: Fruto; b.2: Mesocarpo; b.3: Amêndoa.

Fonte: Imagens elaborada por Costa, T.

Preparo das amostras

Os lotes de cada espécie de frutos, pesando entre 600-1.100 g, logo após a chegada, foram homogeneizados em recipiente de plástico e imediatamente embalados a vácuo, devidamente rotulados e armazenados à temperatura de -18°C. Conforme necessário para análises, os frutos inteiros foram secos em estufa com circulação de ar forçada a 40°C, por 3 h.

Após secagem prévia separou-se a polpa do caroço dos frutos com auxílio de faca inox. Então, a polpa foi novamente seca em estufa de circulação de ar forçada a 40°C até atingir umidade inferior a 10%. Na sequência, foram armazenados em recipientes plásticos

vedados com tampas de rosca e devidamente rotulados, armazenados à temperatura ambiente e ao abrigo de luz, para análises posteriores.

Extração dos óleos

Para extração dos óleos das polpas foram feitos cartuchos com papel de filtro, contendo 10 g de amostra previamente triturada em moinho de faca. Os óleos foram obtidos por extração com éter de petróleo a 40-60°C utilizando extrator Soxhlet, com refluxo por 6 h. Posteriormente, foram acondicionados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso, selados e armazenados a -18°C até o momento das análises.

Termoxidação

Os óleos das polpas de pupunha e tucumã foram submetidos à termoxidação. Dez gramas de cada óleo foram aquecidos a 180°C por 0, 3, 6 e 9 horas em tubos sem tampas do Rancimat (Metrohm), sem injeção de fluxo de ar. As amostras foram recolhidas e inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas à temperatura de -18°C até o momento das análises. As amostras termoxidadas foram analisadas quanto aos dienos conjugados, compostos polares totais e estabilidade oxidativa, assim como, compostos fenólicos totais, perfil de ácidos graxos e composição em fitosteróis.

Métodos

Dienos conjugados

Foi utilizado o método oficial AOCS Ti 1a-64 (2009). O óleo foi diluído em iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), de forma que a leitura de absorvância estivesse entre 0,2 e 0,8. Foram utilizados, portanto, balões volumétricos de capacidade adequada para diluição da amostra dependendo do estado oxidativo da mesma. A absorvância foi medida a 233 nm.

Compostos polares totais

Determinação realizada empregando o método cromatográfico 2.507 proposto pela IUPAC (Dobarganes; Velasco; Dieffenbacher, 2000). A utilização da cromatografia em coluna permite a separação de duas frações, a primeira contendo a parte do óleo que não sofreu alterações físico-químicas, os triglicerídios (porção apolar); enquanto, na outra, se concentram os produtos de degradação do óleo, constituída de triacilgliceróis oxidados, polímeros, dímeros, diglicerídios e ácidos graxos livres (porção polar). A diferença de polaridade entre ambos os grupos de compostos constitui a base desta separação.

Índice de estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método proposto pela AOCS Cd 12b-92 (2009), utilizando o Rancimat que é baseado na formação de compostos voláteis que são medidos pelo aumento na condutividade elétrica. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo, que é mantido sob aquecimento em temperatura de 100°C a 140°C. Depois, borbulha em água destilada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis, principalmente o ácido fórmico, gerados do processo de oxidação, que se solubilizam,

aumentando a condutividade elétrica da água (Antoniassi, 2001). A determinação foi realizada a 100°C, com fluxo de ar de 20 L/h, utilizando-se 3 g de amostra e volume de água destilada de 80 mL nos frascos contendo o eletrodo. O período de indução foi determinado em horas.

Compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos totais foram extraídos das amostras de óleo seguindo procedimento descrito por Parry et al. (2005). Uma alíquota de 1 g de amostra foi pesada em um tubo e agitada em vortex com 3 mL de álcool metílico, em seguida centrifugada a 3.000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. Os três sobrenadantes foram combinados em um balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com álcool metílico.

Os compostos fenólicos totais foram quantificados no extrato resultante por espectrofotometria (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan), modelo Uv-Vis mini 1240, utilizando reagente Folin-Ciocalteu (Singleton; Rossi, 1965). Este método baseia-se na redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico em solução alcalina, e é o mais utilizado para a determinação de compostos fenólicos totais em alimentos. Para quantificação criou-se uma curva de calibração utilizando ácido gálico como padrão, em concentrações de 0 a 500 mg/L, nas mesmas condições descritas acima. Os teores de compostos fenólicos totais nos óleos foram expressos como mg de equivalentes de ácido gálico por grama de óleo (mg EAG/g).

Perfil em ácidos graxos

As composições em ácidos graxos dos óleos extraídos da polpa dos frutos foram determinadas por CG após esterificação prévia das amostras segundo procedimento descrito por Hartman e Lago (1973). Para as determinações dos ácidos graxos foi utilizado o método Ce 1-62 da AOCS (2009) com adaptações. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás (Varian Inc., Walnut Creek, CA, USA), modelo CG 3900, equipado com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 µm.

A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 90°C por 4 min, aquecida a 10°C/min até 195°C e mantida em isoterma durante 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 230 e 250°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no volume de 1 µL, adotando-se a razão de divisão de 1:30. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min.

Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos de ácidos graxos com os componentes separados das amostras e a quantificação foi feita por normalização de área (%). Utilizaram-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, USA), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%.

Fitosteróis

Os conteúdos de fitosteróis dos óleos extraídos das polpas dos frutos foram

determinados por CG após saponificação prévia das amostras. A saponificação foi realizada conforme Duchateau et al. (2002). Pesou-se aproximadamente 0,5 g de óleo em um tubo de ensaio com tampa de rosca, adicionou-se 100 µL do padrão interno β-colestanol e 1 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio. Em seguida, homogeneizou-se em *vortex* a solução por dez segundos e colocou-se em banho-maria a 70°C por cinquenta minutos, homogeneizando a cada cinco minutos em *vortex*.

Após, adicionou-se 1 mL de água destilada e 5 mL de *n*-hexano. Agitou-se vigorosamente, e transferiu-se a camada orgânica para outro tubo de ensaio contendo sulfato de sódio anidro. Esta operação foi repetida mais duas vezes com 5 e 4 mL de *n*-hexano. As fases orgânicas foram combinadas, homogeneizadas e deixadas em repouso até ficarem límpidas. Durante todo o procedimento, o tubo de ensaio foi coberto com papel alumínio para evitar degradação dos fitosteróis pela ação da luz.

Para as determinações dos teores de fitosteróis foi utilizado o método Ch 6-91 da AOCS (2009) com adaptações. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás modelo CG 2010-Plus (Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan), equipado com detector de ionização de chama, injetor *split* e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5) de 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm.

A programação de temperatura da coluna foi iniciada em 300°C e mantida em isoterma durante 12 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 280 e 320°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no volume de 1 µL, adotando-se a razão de divisão de 50:1. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min.

Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização interna (β-colestanol = 5α-cholestano-3β-ol, grau de pureza de 95%) com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de colesterol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol e estigmastanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) com grau de pureza de 99, 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente. Os teores de fitosteróis individuais foram expressos como mg por 100 g de óleo (mg/100 g).

Análise estatística

Os resultados obtidos das medidas analíticas, em triplicata, foram submetidos às análises de variância, no delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial. As análises de variância e testes de *Tukey* para as médias a 5% foram obtidas através do programa ASSISTAT, versão 7.6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação de lipídios pode ocorrer durante a estocagem, processamento e aquecimento dos alimentos e constitui uma das maiores causas de rancificação de produtos alimentícios, acelerando sua deterioração. A deterioração oxidativa pode resultar em alterações das características sensoriais, como sabor e aroma, dos alimentos, tornando-os

inaceitáveis pelos consumidores. Além disso, lipídios oxidados podem trazer efeitos indesejáveis para o organismo humano (Shyamala et al., 2005).

Experimentos realizados em laboratório, envolvendo fritura ou termoxidação, buscam o entendimento dos efeitos indesejáveis causados pelas diferentes variáveis envolvidas nestes processos, tornando possível a melhoria da qualidade dos alimentos.

A formação de dienos conjugados está relacionada com a oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados do óleo, formados pelo deslocamento de duplas ligações (Hamilton et al., 1983; Silva; Borges; Ferreira, 1999). Independentemente do tempo de aquecimento, a porcentagem encontrada de dienos diferiu significativamente entre os tipos de óleos. Inicialmente, o maior teor foi obtido para o óleo de tucumã, com 0,34%. Durante o ensaio foi constatado aumento significativo em 9 horas de aquecimento, para ambos os óleos, com elevação de 42,9 e 205,9% para pupunha e tucumã, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1 - Dienos conjugados, compostos polares totais e estabilidade oxidativa para óleos x tempos de aquecimento a 180°C.

Determinações	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Dienos conjugados (%)</i>				
Pupunha	0,21 ± 0,01 ^{cB}	0,19 ± 0,01 ^{dB}	0,23 ± 0,01 ^{bB}	0,30 ± 0,01 ^{aB}
Tucumã	0,34 ± 0,01 ^{dA}	0,86 ± 0,01 ^{cA}	0,95 ± 0,01 ^{bA}	1,04 ± 0,01 ^{aA}
<i>Compostos polares totais (%)</i>				
Pupunha	10,77 ± 0,36 ^{dA}	15,66 ± 0,35 ^{cA}	17,61 ± 0,62 ^{bA}	27,08 ± 0,26 ^{aA}
Tucumã	8,35 ± 0,04 ^{dB}	9,40 ± 0,03 ^{cB}	10,35 ± 0,04 ^{bB}	11,91 ± 0,23 ^{aB}
<i>Estabilidade oxidativa (h)</i>				
Pupunha	112,89 ± 0,15 ^{aA}	nd	nd	nd
Tucumã	43,88 ± 0,68 ^{aB}	6,10 ± 0,29 ^b	5,67 ± 0,08 ^b	5,51 ± 0,12 ^b

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

nd - não detectado.

Observa-se que quanto menor a estabilidade oxidativa, maior a quantidade de compostos polares totais presente no óleo. A estabilidade oxidativa é uma análise que mede, através da condutividade elétrica, o total de compostos carbonílicos e a resistência do óleo à oxidação. Enquanto, a formação de compostos polares indica o nível de degradação da qualidade do óleo, por isso são inversamente proporcionais (Gaméz-Meza et al., 2009; Gharachorloo et al., 2010).

Segundo Lumley (1988), os valores dos compostos polares totais em óleos sem uso devem oscilar entre 0,4 e 6,4%, abaixo dos encontrados para os óleos de pupunha e tucumã, 10,77 e 8,35%, respectivamente, antes do aquecimento (Tabela 1). Independente do tempo de termoxidação, observa-se que houve diferença significativa entre os óleos, destacando-se o de pupunha com maiores teores de compostos polares totais, inicialmente com 10,77% e atingindo ao final do aquecimento 27,08%. De acordo com algumas regulamentações internacionais, que estipulam até 25% de compostos polares totais, esses óleos estão adequados para o consumo, exceto o óleo de pupunha termoxidado por 9 horas.

Pela Tabela 1, observa-se que houve diferença significativa para a estabilidade oxidativa entre os óleos, sendo que o que obteve maior período de indução foi o óleo de pupunha (112,89 h), enquanto o de tucumã apresentou 43,88 h.

O índice de estabilidade oxidativa não foi detectado nos óleos de pupunha submetidos à termoxidação. Mesmo depois de 122 h submetidos ao estresse oxidativo, as curvas de condutividade elétrica de tais amostras não apresentaram crescimento exponencial. O óleo de pupunha apresentou maior teor de ácidos graxos saturados quando comparado com o óleo de tucumã. De acordo com Souza et al. (2007), estudando óleos extraídos de amêndoas de pistache em diferentes tempos de armazenamento da matéria prima, para casos em que não houve aumento na taxa de oxidação após 96 horas de análise, o equipamento foi desligado e o valor da estabilidade reportado como maior que 96 h. No entanto, nas amostras de tucumã do presente estudo, ao longo do aquecimento, observou-se redução de 87,44% na estabilidade oxidativa aos 21 dias.

Veronezi, Costa e Jorge (2014), em estudo com óleo de soja submetido à termoxidação, constataram uma significativa redução da estabilidade oxidativa em decorrência do tempo de aquecimento, enquanto o inverso foi observado quanto aos teores de compostos polares totais. Assim como Casarotti e Jorge (2014) ao avaliarem óleo de soja sob termoxidação, encontraram uma elevação nos valores de compostos polares ao longo do aquecimento e redução no índice de estabilidade oxidativa.

A Tabela 2 mostra a quantidade média de compostos fenólicos totais presentes nos óleos extraídos das polpas dos frutos. Verifica-se, inicialmente, que ambos os óleos apresentaram importantes teores de compostos fenólicos, porém a quantidade foi significativamente superior no óleo tucumã (2,98 mg EAG/g). Com o decorrer do aquecimento houve redução no teor de compostos fenólicos presentes em ambos os óleos, e ao final de 9 horas de aquecimento constatou-se retenções de 64,2 e 74,8% para pupunha e tucumã, respectivamente.

Tabela 2 - Composição em compostos fenólicos totais para óleos x tempos de aquecimento a 180°C.

Fenólicos totais (mg EAG/g)	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Pupunha</i>	2,82 ± 0,01 ^{ab}	2,42 ± 0,02 ^{ba}	1,89 ± 0,02 ^{cb}	1,81 ± 0,01 ^{db}
<i>Tucumã</i>	2,98 ± 0,02 ^{aA}	2,42 ± 0,01 ^{bA}	2,29 ± 0,01 ^{cA}	2,23 ± 0,01 ^{dA}

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

É possível observar pela Tabela 3 que nos óleos extraídos das polpas de ambos os frutos, os ácidos graxos majoritários foram o palmítico (C16:0) e o oleico (C18:1), perfazendo mais de 90% do total, com o ácido oleico predominante.

Comparando os óleos estudados, observa-se na Tabela 4 que o de pupunha se sobressai com maior teor de saturados, ou seja, 27,66%. Dentre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico (C16:0) foi predominante em ambos os óleos, seguido pelo ácido esteárico (C18:0). Este resultado é coerente com o fato de que o ácido palmítico é o ácido graxo saturado mais abundante nos lipídios vegetais, sendo o ácido esteárico menos comum.

De acordo com a Tabela 3, quantidades significantes de ácidos graxos insaturados foram encontradas nos óleos analisados no início do processo de termoxidação, cujos resultados foram 72,27% (pupunha) e 81,50% (tucumã). O ácido oleico (C18:1n-9c) foi predominante nos óleos das polpas com concentrações variando entre 64,72%, no óleo de

pupunha, e 79,22%, no óleo de tucumã. O ácido palmitoleico (C16:1) também foi encontrado no óleo de pupunha, com valor de 3,97%, perfazendo um total de 68,69% de monoinsaturados. Bony et al. (2012) também encontraram, em óleo extraído da polpa de tucumã, o ácido oleico como o majoritário com 63,5%, seguido pelos ácidos palmítico e esteárico com 25 e 2,4%, respectivamente. Assim, os óleos das polpas de ambos os frutos podem ser classificados como monoinsaturados, já que cerca de 70% ou mais de suas composições devem-se a esta classe de ácidos graxos, com destaque para o óleo de tucumã com 79,22% (Tabela 4).

Tabela 3 - Perfil de ácidos graxos para óleos x tempos de aquecimento a 180°C.

Ácidos graxos (%)	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Pupunha</i>				
Palmítico (C16:0)	26,33 ± 0,02	26,43 ± 0,04	26,35 ± 0,05	26,31 ± 0,05
Palmitoleico (C16:1)	3,97 ± 0,01	3,95 ± 0,01	3,92 ± 0,01	3,88 ± 0,01
Esteárico (C18:0)	1,21 ± 0,01	1,23 ± 0,01	1,23 ± 0,01	1,25 ± 0,01
Oleico (C18:1 n9c)	64,72 ± 0,03	64,49 ± 0,05	64,74 ± 0,05	64,90 ± 0,07
Linoleico (C18:2 n6c)	2,75 ± 0,01	2,86 ± 0,01	2,74 ± 0,01	2,69 ± 0,01
Araquídico (C20:0)	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,01
α-linolênico (C18:3 n3)	0,83 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,82 ± 0,01	0,79 ± 0,01
Saturados	27,66 ± 0,02	27,78 ± 0,03	27,71 ± 0,04	27,68 ± 0,05
Monoinsaturados	68,69 ± 0,03	68,44 ± 0,04	68,66 ± 0,04	68,77 ± 0,05
Poli-insaturados	3,58 ± 0,01	3,70 ± 0,01	3,56 ± 0,01	3,48 ± 0,01
Não identificados	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01
<i>Tucumã</i>				
Caproico (C6:0)	0,12 ± 0,01	nd	nd	nd
Caprílico (C8:0)	0,13 ± 0,01	nd	nd	nd
Mirístico (C14:0)	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,19 ± 0,01
Palmítico (C16:0)	16,15 ± 0,07	17,07 ± 0,02	17,02 ± 0,04	17,20 ± 0,01
Esteárico (C18:0)	1,81 ± 0,01	1,90 ± 0,01	1,92 ± 0,01	1,93 ± 0,01
Oleico (C18:1 n9c)	79,22 ± 0,10	78,56 ± 0,03	78,67 ± 0,04	78,51 ± 0,01
Linoleico (C18:2 n6c)	1,38 ± 0,03	1,38 ± 0,01	1,36 ± 0,01	1,33 ± 0,02
α-linolênico (C18:3 n3)	0,90 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,63 ± 0,01
Saturados	18,39 ± 0,07	19,15 ± 0,01	19,12 ± 0,04	19,31 ± 0,01
Monoinsaturados	79,22 ± 0,10	78,56 ± 0,03	78,67 ± 0,04	78,51 ± 0,01
Poli-insaturados	2,28 ± 0,03	2,11 ± 0,02	2,04 ± 0,01	1,97 ± 0,02
Não identificados	0,23 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,01

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata. nd: não detectado.

Tabela 4 - Composição em ácidos graxos dos óleos das polpas de frutos amazônicos.

Óleos	Saturados	Monoinsaturados	Poli-insaturados
<i>Pupunha</i>	27,66 ± 0,02 ^a	68,69 ± 0,03 ^b	3,58 ± 0,01 ^a
<i>Tucumã</i>	18,39 ± 0,07 ^b	79,22 ± 0,10 ^a	2,28 ± 0,03 ^b

Médias ± desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Os óleos de pupunha e tucumã apresentaram comportamentos distintos quanto ao perfil de ácidos graxos ao longo do aquecimento (Tabela 3). Para o óleo de pupunha, os ácidos graxos saturados mantiveram-se estáveis ao longo das 9 horas de aquecimento, enquanto houve aumento de 0,1% nos monoinsaturados e redução de 2,8% de poli-

insaturados. Já para o óleo de tucumã, houve aumento de 5% de ácidos graxos saturados e redução de 0,9 e 13,6% para os ácidos graxos mono e poli-insaturados, respectivamente.

Em estudo realizado por Berasategi et al. (2012), com óleo de abacate submetido à termoxidação em Rancimat a 180°C por 9 horas, foi possível observar quanto ao perfil de ácidos graxos que houve aumento significativo para ácidos graxos saturados (0,21%) e redução de monoinsaturados (-0,25%), enquanto nos poli-insaturados não houve diferença significativa.

Coimbra e Jorge (2011b), em estudo realizado com óleos extraídos das polpas e amêndoas de frutos de palmeiras, encontraram alta concentração de ácido graxo oleico para óleo extraído da polpa de macaúba (52,57%), valor inferior ao encontrado para as amostras analisadas neste estudo.

Independentemente do tempo de aquecimento, a quantidade de fitosteróis totais foi significativamente maior no óleo tucumã do que no de pupunha. Inicialmente, os valores de esteróis totais foram de 34,37 mg/100 g para o óleo de pupunha a 105,53 mg/100 g para pupunha (Tabela 5). Os valores totais obtidos são comparáveis àqueles reportados pelo *Codex Alimentarius* (2009) para óleos vegetais, como o de palma (30-70 mg/100 g) e coco (40-120 mg/100 g). Ambos os óleos apresentaram os isômeros campesterol e β -sitosterol em suas composições, sendo este o mais abundante. O estigmasterol foi detectado apenas nas amostras de tucumã. Bony et al. (2012) analisaram o óleo extraído da polpa de tucumã, e obtiveram teores de fitosteróis totais de 149,72 mg/100 g, tendo o β -sitosterol como predominante (48,82 mg/100 g).

Durante o aquecimento, observou-se um evidente decréscimo da concentração de todos os isômeros de fitosteróis identificados, em ambos os óleos (Tabela 5). No entanto, ao decorrer das 9 horas de termoxidação houve retenção de fitosteróis totais de 75,1 e 67,6% para os óleos de pupunha e tucumã, respectivamente.

Tabela 5 - Composição em fitosteróis para óleos x tempos de aquecimento a 180°C.

Fitosteróis (mg/100 g)	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	3	6	9
<i>Campesterol</i>				
Pupunha	1,13 $\pm$ 0,09 ^{aB}	0,96 $\pm$ 0,03 ^{bB}	0,97 $\pm$ 0,02 ^{bB}	0,83 $\pm$ 0,07 ^{cB}
Tucumã	17,17 $\pm$ 0,84 ^{aA}	16,66 $\pm$ 0,38 ^{aA}	15,57 $\pm$ 0,24 ^{bA}	13,93 $\pm$ 0,07 ^{cA}
<i>Estigmasterol</i>				
Pupunha	nd	nd	nd	nd
Tucumã	5,75 $\pm$ 0,19 ^{ab}	6,03 $\pm$ 0,12 ^a	5,41 $\pm$ 0,27 ^b	4,40 $\pm$ 0,28 ^c
<i>β-sitosterol</i>				
Pupunha	33,24 $\pm$ 0,04 ^{aB}	31,36 $\pm$ 0,19 ^{bB}	29,44 $\pm$ 0,32 ^{cB}	24,99 $\pm$ 0,10 ^{dB}
Tucumã	82,61 $\pm$ 0,42 ^{aA}	73,86 $\pm$ 0,35 ^{bA}	65,46 $\pm$ 0,54 ^{cA}	52,96 $\pm$ 0,43 ^{dA}
<i>Totais</i>				
Pupunha	34,37 $\pm$ 0,06 ^{aB}	32,32 $\pm$ 0,19 ^{bB}	30,41 $\pm$ 0,33 ^{cB}	25,82 $\pm$ 0,14 ^{dB}
Tucumã	105,53 $\pm$ 0,50 ^{aA}	96,56 $\pm$ 0,78 ^{bA}	86,43 $\pm$ 0,56 ^{cA}	71,29 $\pm$ 0,61 ^{dA}

Médias $\pm$ desvios padrões das análises realizadas em triplicata seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

nd - não detectado.

Segundo Dias, Luzia e Jorge (2013), em estudo realizado com polpa e sementes de jatobá (*Hymenaea courbaril*), 81,72 mg/100 g de fitosteróis totais foram encontrados no

óleo extraído da polpa do fruto, com predominância de β -sitosterol, assim como nas amostras analisadas.

Teores de tocoferóis não foram detectados nas amostras termoxidadas. Stell, Dobarganes e Barrera-Arellano (2006), ao estudarem a formação de compostos de polimerização em óleos de algodão durante termoxidação em Rancimat a 180°C, verificaram a influência da insaturação sobre a formação de dímeros e polímeros, além disso, constataram rápida degradação de α - e γ - tocoferóis durante o aquecimento, com níveis residuais próximos a zero depois de 10 horas de termoxidação. No entanto, em termoxidação à 180°C, o teor de tocoferóis totais reduziu em torno de 88% entre os tempos 0 e 20 horas de aquecimento para o óleo de soja (Veronezi; Costa; Jorge, 2014). Por outro lado, Warner e Gehring (2009) detectaram maior degradação de α - e δ -tocopherol após o óleo de soja ser submetido a 65 horas de fritura. Assim como os teores de tocoferóis, os de carotenoides totais não foram detectados em nenhuma amostra termoxidada.

CONCLUSÕES

O óleo de tucumã apresentou maiores teores de dienos conjugados, embora tenha apresentado menores teores de compostos polares totais, mostrando-se longo do aquecimento, apto para o consumo, enquanto o óleo de pupunha termoxidado por 9 horas ultrapassou os limites recomendados pela legislação. O óleo extraído da polpa de pupunha apresentou, inicialmente, período de indução significativamente superior em relação ao óleo de tucumã, o qual manteve-se estável ao longo do aquecimento.

Os ácidos, palmítico (C16:0) e oleico (C18:1), foram quantificados em maiores porcentagens em ambos os óleos, predominando o ácido oleico com concentrações de 64,72 e 79,22%, nos óleos de pupunha e tucumã, respectivamente, demonstrando potencial para novas fontes de óleo “alto-oleico”. O óleo de tucumã se apresentou mais insaturado, enquanto o de pupunha se mostrou mais saturado.

Com o decorrer do aquecimento houve redução no teor de compostos fenólicos presentes em ambos os óleos, e, ainda assim, ao final de 9 horas de aquecimento constatou-se retenções de 64,2 e 74,8% para pupunha e tucumã, respectivamente.

Independentemente do tempo de aquecimento, a quantidade de fitosteróis totais foi significativamente maior no óleo tucumã, cuja concentração inicial foi de 105 mg/100 g, atingindo ao final do processo 71,29 mg/100 g. Entre os isômeros detectados, o β -sitosterol se sobressaiu em ambos os óleos, sendo este mais abundante no óleo de tucumã. Porém, as retenções de fitosteróis totais em 9 horas de aquecimento corresponderam em 75,1 e 67,6%, para os óleos de pupunha e tucumã, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão do auxílio à pesquisa e bolsa de produtividade em pesquisa; e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

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

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, 6 ed. Champaign, 2009.

CASTAÑO-ARBOLEDA, C.; CÁRDENAS-LÓPEZ, D.; OTAVO-RODRÍGUEZ, E. **Ecología, aprovechamiento y manejo sostenible de nueve especies de plantas del departamento del Amazonas**, generadoras de productos maderables y no maderables. Bogotá: Corpoamazonia, 2007. 266 p.

BERASATEGI, I.; BARRIUSO, B.; ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I. Stability of avocado oil during heating: Comparative study to olive oil. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 439-446, 2012.

BONY, E.; BOUDARD, F.; BRAT, P.; DUSSOSSOY, E.; PORTET, K.; POUCHERET, P.; GIAIMIS, J.; MICHEL, A. Awara (*Astrocaryum vulgare* M.) pulp oil: chemical characterization, and anti-inflammatory properties in a mice model of endotoxic shock and a rat model of pulmonary inflammation. **Fitoterapia**, v. 83, n. 1, p. 33-43, 2012.

CASAROTTI, S. N.; JORGE, N. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, p. 136-145, 2014.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (FAO/WHO). **Codex Standards for vegetable oils**, CODEX STAN 210-1999. Codex Alimentarius, Roma, Itália, 2009.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) fruits. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 3, p. 679-684, 2011.

COSTA, T.; VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Propriedades físico-químicas e antioxidantes de óleo de pupunha (*Bactris gasipaes*). In: VERONEZI, C. M.; SILVA, A. C.; FREITAS, I. R.; JORGE, N. **Óleos vegetais: propriedades físico-químicas, bioativas e antioxidantes**. 1º ed. Jardim do Seridó/RN: Agron Food Academy, 2022. p. 27-43.

DIAS, L. S.; LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Physicochemical and bioactive properties of *Hymenaea courbaril* L. pulp and seed lipid fraction. **Industrial Crops and Products**, v. 49, n. 1, p. 610-618, 2013.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUWER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERM, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends, and raw materials.

Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

ETTINGER, S. Macronutrientes: carboidratos, proteínas e lipídeos. In: MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. (Ed.). **Alimentos, nutrição & dietoterapia**. 13. ed. São Paulo: Roca; 2013.

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

GAMÉZ-MEZA, N.; NORIEGA-RODRIGUEZ, J. A.; LEYVA-CARRILLO, L.; ORTEGA-GARCIA, J.; BRINGAS-ALVARADO, L.; GARCIA, H. S.; MEDINA-JUAREZ, L. A. Antioxidant activity comparison of *Thompson* grape pomace extract, rosemary, and tocopherols in soybean oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 33, p. 110-120, 2009.

GHARACHORLOO, M.; GHAVAMI, M.; MAHDIANI, M.; AZIZINEZHAD, R. The effects of microwave frying on physicochemical properties of frying and sunflower oils. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 87, n. 4, p. 355-360, 2010.

HAMILTON, R. J.; ROSSELL, J. B.; HUDSON, B. J. F.; LÖLIGER, J. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. **Rancidity in foods**. Applied Science Publishers LTD: London, 1983, p. 1.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fat acids methyl esters. **Laboratory and Practice**, v. 22, n. 475-476, 1973.

LUMLEY, I. D. Polar compounds in heated oils. In Varela, G. (Ed.). **Frying of foods: principles, changes, new approaches**. 1 ed. Ellis Horwood: Chichester, 1988. p. 166-173.

PARRY, J.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PEREIRA, B. A. S. Flora nativa. In: DIAS, B. F. F. **Alternativas de desenvolvimento dos cerrados: conservação dos recursos naturais renováveis**. Brasília: Fundação Pró-Natureza, 1996. p. 53-57.

SHYAMALA, B. N.; GUPTA, S.; LAKSHMI, J.; PRAKASH, J. Leafy vegetable extracts - antioxidant activity and effect on storage. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 2, p. 239-245, 2005.

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

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SIRÓ, I.; KÁPOLNA, E.; KÁPOLNA, B.; LUGASI, A. Functional food. Product development, marketing and consumer acceptance: a review. **Appetite**, v. 51, n. 3, p. 456-467, 2008.

SOUZA D. F. S.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S. C.; BIZZO, H. R. Estabilidade oxidativa dos óleos de macadâmia e de pistache. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 141-156, 2007.

SOUZA, F. G.; ARAÚJO, F. F.; FARIAS, D. P.; ZANOTTO, A. W.; NERI-NUMA, I. A.; PASTORE, G. M. Brazilian fruits of *Arecaceae* family: An overview of some representatives with promising food, therapeutic and industrial applications. **Food Research International**, v. 138, p. 1-14, 2020.

STELL, C. J.; DOBARGANES, M. C.; BARRERA-ARELLANO, D. Formation of polymerization compounds during thermal oxidation of cottonseed oil, partially hydrogenated cottonseed oil and their blends. **Grasas y Aceites**, v. 57, n. 3, p. 284-291, 2006.

TER STEEGE, H.; OLIVEIRA, S. M.; PITMAN, N. C. A.; SABATIEN, D.; ANTONELLI, A.; ANDINO, J. E. G.; AYMARD, G. A.; SALOMÃO, R. P. Towards a dynamic list of Amazonian tree species. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 3501, 2019.

VERONEZI, C. M.; COSTA, T.; JORGE, N. Basil (*Ocimum basilicum* L.) as a natural antioxidante. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 1, p. 255-261, 2014.

WARNER, K.; GEHRING, M. M. High-temperature natural antioxidants improve soy oil for frying. **Journal of Food Science**, v. 74, n. 6, p. 500-505, 2009.

Capítulo 8

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS COMPOSTOS DE SOJA (*Glycine max* L.) E UVA (*Vitis vinifera* L.)

Maisa Marangoni Pinto¹; Carolina Médici Veronezi²; Neuza Jorge^{3*}

¹Aluna de Iniciação Científica do curso de graduação em Engenharia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

³Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: Os óleos vegetais são largamente consumidos por serem fontes de energia e conferirem valor nutricional, sabor, textura, aroma e palatabilidade aos alimentos. São constituídos predominantemente por triacilgliceróis, produtos da esterificação de ácidos graxos com glicerol. Os ácidos graxos são responsáveis pelo estado físico, padrão de cristalização e, principalmente, pelas diferenças de estabilidade à oxidação. Assim, este projeto teve como objetivos obter informações sobre a composição química do óleo de sementes de uva (*Vitis vinifera* L.) e avaliar sua contribuição na estabilidade oxidativa do óleo de soja sob estocagem acelerada em estufa (60°C/21 dias). Para a formulação dos óleos compostos foram utilizadas diferentes proporções de óleos de soja (S) e de uva (U): S (100:0 p/p), U (100:0 p/p), SU₁ (75:25 p/p) e SU₂ (50:50 p/p). Os óleos foram armazenados em estufa a 60°C e analisados em 0, 7, 14 e 21 dias de estocagem quanto às suas propriedades físico-químicas e antioxidante. As análises físico-químicas realizadas na caracterização dos óleos demonstraram que o óleo de uva obteve menor oxidação, sobretudo, maior estabilidade oxidativa. Após estocagem de 21 dias a 60°C, o óleo de uva conseguiu impedir a formação de compostos primários e secundários em 25% quando comparado ao óleo de soja, evidenciada pelo valor Totox, e, ainda, obteve maior retenção de tocoferóis totais (84,5%). Dessa forma, o óleo de uva, nas condições estudadas, pode contribuir para a manutenção da estabilidade do óleo de soja, aumentando, assim, sua vida de prateleira.

Palavras-chave: estabilidade oxidativa, óleos vegetais, propriedades físico-químicas, tocoferóis.

INTRODUÇÃO

O consumo de óleos vegetais é crescente, por serem uma alternativa ao uso de gorduras de origem animal, geralmente associadas a problemas de saúde (Wang et al., 2019) e, também, serem empregados diretamente no preparo de alimentos ou em indústrias (Karunarathna et al., 2019). Os óleos compõem o grupo de macronutrientes denominados lipídios, que juntamente com as proteínas e carboidratos compreendem uma das três maiores classes dos constituintes dos alimentos. Como componentes essenciais das estruturas biológicas, os lipídios desempenham importantes funções na fisiologia humana, atuando como isolante térmico e promovendo proteção dos órgãos e da pele, além de serem precursores na síntese de compostos como hormônios e lipoproteínas (Quentin, 2016). Além disso, são consumidos por serem fontes de energia e de ácidos graxos essenciais; agirem como veículo para vitaminas lipossolúveis; conferirem valor nutritivo, sabor, textura, aroma e palatabilidade aos alimentos; atuarem como meio de transferência de calor durante o processo de fritura; e proverem consistência e características de fusão específica aos produtos que os contêm (Mahan; Escott-Stump, 2013).

Segundo a legislação brasileira, óleos vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídios tais como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura, obtidos das partes das espécies vegetais (Brasil, 2021). Possuem, em sua maioria, ácidos graxos com cadeia de 16 a 18 átomos de carbono (Nawar, 2007), diferindo-se quanto ao número de ligações duplas, na ramificação da cadeia de hidrocarbonetos, na posição e orientação das ligações duplas, na adição de grupos polares e glicosilação (Burdge; Calder, 2015). Os diferentes tipos de ácidos graxos presentes são os principais responsáveis pela estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, sendo que os ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados (Faria et al., 2002). No entanto, quando os ácidos graxos saturados são ingeridos em excesso podem causar graves problemas como obesidade, alteração no balanço endócrino, aumento do colesterol no sangue, cardiopatias, modulação do tipo e da quantidade de eicosanoides produzidos, modificação na expressão gênica e na fluidez da membrana, alteração no metabolismo de energia e funções imunológicas (Mahan; Escott-Stump, 2013).

O óleo de soja é o segundo mais consumido (28%), sendo amplamente utilizado no preparo de assados, margarinas, maioneses e, em processos de frituras. Em comparação a outros óleos vegetais, o de soja apresenta vantagens como a capacidade de ser hidrogenado parcialmente; facilidade de remoção de fosfatos; e presença de antioxidantes naturais (Jorge, 2009). Por outro lado, devido a ser constituído por cerca de 85% de ácidos graxos insaturados, e destes, 60% serem ácidos graxos essenciais como o linoleico e α -linolênico (Savva; Kafatos, 2015) apresenta uma reduzida estabilidade à oxidação (Do et al., 2019).

O bagaço de uva (cascas e sementes) apresenta teor de óleo de 8-15%, com mais de 89% da composição em ácidos graxos insaturados, destacando o oleico e linoleico (Zhang et al., 2017), associados à promoção do valor nutricional (Lachman et al., 2015). Este óleo também é rico em outros constituintes lipofílicos, como os tocoferóis, destacando-se o γ -tocopherol (31,52-113,54 mg/kg) (Silva; Jorge, 2017; Santos, 2021); e compostos fenólicos (38,86 g GAE/kg), especialmente epicatequinas, além de apresentar atividade antioxidante,

auxiliando na redução da oxidação lipídica do óleo de milho (Cisneros-Yupanqui et al., 2022). Devido aos elevados níveis intrínsecos de ácidos graxos, vitamina E, esterol e fenóis, o óleo de uva tem diferentes atividades biológicas, como antioxidante, anti-inflamatória, alivia doenças metabólicas e promove a cicatrização da pele e feridas (Yang et al., 2021). Estudos revelaram também que o óleo de sementes de uva aumenta efetivamente a resposta antitumoral de carcinoma espinocelular de língua (Al-Ashmawy et al., 2023).

Embora os óleos de soja e uva tenham um elevado valor nutricional, um fator preocupante da indústria é a oxidação lipídica, que pode ocorrer durante o processamento e armazenamento, diminuindo a qualidade nutricional do produto (Huyan et al., 2019). Logo, é grande a busca por óleos vegetais alternativos, que possam ser utilizados em elevadas temperaturas e, ao mesmo tempo, trazerem benefícios nutricionais. Assim, surgiram os óleos compostos, que são definidos como produtos obtidos a partir da mistura de duas ou mais matérias graxas, podendo ser adicionados de especiarias ou outros ingredientes com finalidade de fornecer sabor, desde que não descaracterize o produto como óleo ou gordura (Brasil, 2021). Estudos demonstraram que as interações que ocorrem entre os triacilgliceróis na formulação de óleos compostos promovem alterações nas propriedades físicas dos mesmos, porém em um nível de intensidade menor do que outros processos de modificação de gordura, como hidrogenação, interesterificação e fracionamento (Gioielli, 1998). Aragão e Maximo (2024) constataram que a mistura entre óleo de soja e gorduras de tucumã, murumuru e bacuri poderia ser usada como matéria-prima para produtos lipídicos e aplicada em produtos como margarinas, pois melhoram a espalhabilidade das gorduras e outras propriedades tecnológicas.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a contribuição do óleo de uva em diferentes proporções no óleo de soja com o intuito de aumentar a estabilidade oxidativa do óleo de soja sob estocagem em estufa (60°C/21 dias).

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção dos óleos

Os óleos de soja e sementes de uva foram obtidos no comércio local de São José do Rio Preto-SP. Os óleos de soja (S), uva (U) e compostos SU₁ (75:25 p/p) e SU₂ (50:50 p/p) foram analisados quanto às propriedades físico-químicas após serem submetidos à estocagem acelerada em estufa.

Estocagem acelerada em estufa

Os óleos (80 mL) foram colocados em frascos de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso, estocados em estufa com circulação de ar a 60°C e analisados em 0, 7, 14 e 21 dias de estocagem.

Métodos

Ácidos graxos livres, expressos em % de ácido oleico, obtido pelo método proposto da AOCS (2009);

Dienos conjugados, de acordo com o método proposto pela AOCS (2009);

Índice de peróxidos, expressos em milequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo, conforme o método proposto da AOCS (2009);

Índice de p-anisidina (IpA), determinado por espectrofotometria a 350 nm, conforme o método AOCS (2009);

Valor da oxidação total (Totox), obtido pela equação $VT = 2 IP + IpA$, onde, IP, o valor de índice de peróxidos e IpA, o índice de p-anisidina, conforme Shahidi (2005).

Índice de estabilidade oxidativa, expresso em horas, determinado utilizando o equipamento Rancimat a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método proposto pela AOCS (2009);

Teores de tocoferóis, pelo método AOCS (2009). A análise foi realizada em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector de fluorescência. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de tocoferóis foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg.

Compostos fenólicos totais, expresso em mg EAG/g, realizado por espectrofotometria utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico conforme método descrito por Singleton e Rossi (1965);

Método DPPH^{*}, determinado conforme metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). Este método consiste em avaliar a atividade sequestradora do radical livre 2,2, difenil-1-picril-hidrazila (DPPH^{*}). A medida da atividade antioxidante foi feita espectrofotometricamente em 517 nm e os valores medidos foram convertidos em porcentagem de atividade antioxidante (%);

Método FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), realizado de acordo com Szydłowska-Czerniak et al. (2008). O ensaio FRAP está baseado na capacidade dos fenóis em reduzir o Fe^{3+} em Fe^{2+} . Quando isto ocorre, na presença de 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ), a redução é acompanhada pela formação de um complexo corado com o Fe^{2+} , assim, a cor da solução muda de amarela para verde dependendo do poder do antioxidante (Pulido, Bravo, Saura-Calixto, 2000). O ensaio foi expresso em μ Mol Trolox/100 g.

Análise estatística

Empregou-se o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (4 óleos x 4 tempos). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey*, por meio do programa estatístico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físico-químicas

Ácidos graxos livres

A porcentagem de ácidos graxos livres e o índice de acidez estão relacionados com o desenvolvimento de reações hidrolíticas no óleo (Hamilton; Rossel, 1986). Óleos com elevado índice de acidez podem conferir sabor e odor desagradáveis aos alimentos, assim como apresentar características químicas comprovadamente nocivas à saúde.

Na Tabela 1 pode-se verificar que, para os tratamentos S, U e SU₁, os valores aumentaram ao longo do período de estocagem apresentando diferença significativa ao final do tempo de estocagem. Por outro lado, o SU₂ não diferiu significativamente ao longo da estocagem. Dentre os tratamentos estudados, a quantidade de ácidos graxos livres variou de 0,17 a 0,28% no início da estocagem. Ao fim dos 21 dias houve um aumento nos índices para os tratamentos, com níveis de 0,26 a 0,54%.

Da Silva (2019) avaliando o óleo de sementes de uva extraído por Soxhlet constatou 0,13% de ácidos graxos livres até 30 dias de estocagem em condições ambientes. De acordo com o *Codex Alimentarius* (2009), o teor de ácidos graxos livres do óleo de soja refinado e outros óleos vegetais, como canola, milho, girassol, amendoim, expresso em g de ácido oleico/100 g da amostra de óleo, é de no máximo 0,3%. Desta forma, aos 21 dias, os tratamentos analisados apresentaram valores acima do limite estabelecido.

Tabela 1 - Ácidos graxos livres (% oleico) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	0,28 ± 0,01 ^{bA}	0,27 ± 0,01 ^{bA}	0,28 ± 0,01 ^{bA}	0,34 ± 0,01 ^{aB}
U	0,23 ± 0,01 ^{bA}	0,23 ± 0,01 ^{bA}	0,23 ± 0,01 ^{bA}	0,31 ± 0,01 ^{aB}
SU ₁	0,17 ± 0,01 ^{cB}	0,23 ± 0,01 ^{bA}	0,23 ± 0,01 ^{bA}	0,54 ± 0,01 ^{aA}
SU ₂	0,23 ± 0,01 ^{aA}	0,23 ± 0,01 ^{aA}	0,23 ± 0,01 ^{aA}	0,26 ± 0,01 ^{aC}

S: soja, U: uva, SU₁:75:25 p/p, SU₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

Dienos conjugados

O acompanhamento dos espectros de absorção na faixa do ultravioleta das amostras de óleo fornece uma boa indicação das alterações que ocorrem durante o processo oxidativo. Por serem instáveis, os peróxidos são rapidamente formados e quebrados em compostos menores, porém, os dienos conjugados que se formam concomitantemente permanecem no óleo aquecido (Pitaro; Fiorani; Jorge, 2013).

De acordo com a Tabela 2, observa-se que os óleos sofreram aumento ao longo da estocagem. Ao final da estocagem, os óleos compostos obtiveram menores índices de ácidos dienoicos, quando comparados aos óleos de soja e uva, demonstrando o efeito sinérgico da composição.

Tabela 2 - Dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	0,28 ± 0,01 ^{dA}	0,39 ± 0,01 ^{cB}	2,55 ± 0,01 ^{bA}	3,55 ± 0,01 ^{aA}
U	0,25 ± 0,01 ^{dB}	0,29 ± 0,01 ^{cC}	0,91 ± 0,01 ^{bC}	2,61 ± 0,01 ^{aB}
SU ₁	0,30 ± 0,01 ^{dA}	0,88 ± 0,01 ^{cA}	1,52 ± 0,01 ^{bB}	1,73 ± 0,01 ^{aD}
SU ₂	0,28 ± 0,01 ^{cA}	0,29 ± 0,01 ^{cC}	0,79 ± 0,01 ^{bD}	2,25 ± 0,01 ^{aC}

S: soja, U: uva, SU₁:75:25 p/p, SU₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

Índice de peróxidos

A medida do índice de peróxidos em óleos é utilizada como um indicador dos estágios iniciais de oxidação lipídica, tendo como consequência a destruição de vitaminas lipossolúveis e ácidos graxos essenciais, além da formação de subprodutos com sabor e odor fortes e desagradáveis sendo, assim, um importante fator relacionado à qualidade dos óleos vegetais comestíveis (Lim; Han, 2016).

Conforme Tabela 3, inicialmente, não houve diferença significativa entre os óleos, para índice de peróxidos, apresentando menores valores quando comparados aos demais tempos de estocagem. Como mostrado na tabela, houve um aumento no índice de peróxidos para os óleos até 21 dias, havendo diferença significativa entre os tempos de estocagem.

Com 14 dias de estocagem, foi possível observar que o óleo de uva atingiu 14,17 meq/kg, valor menor que o limite de 15 meq/kg estabelecido pela legislação. Em 21 dias, o óleo de soja e os óleos compostos apresentaram maiores valores, não diferindo significativamente entre si. Todos os óleos apresentaram valores acima do preconizado em legislação para óleos refinados com 10 meq/kg (*Codex Alimentarius*, 2009).

Tabela 3 - Índice de peróxidos (meq O₂/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	1,82 ± 0,02 ^{dA}	12,35 ± 0,01 ^{cA}	43,94 ± 0,51 ^{bA}	71,89 ± 9,03 ^{aA}
U	0,10 ± 0,01 ^{dA}	4,25 ± 0,02 ^{cB}	14,17 ± 0,02 ^{bC}	53,87 ± 0,002 ^{aB}
SU ₁	1,32 ± 0,01 ^{dA}	6,28 ± 0,18 ^{cB}	45,87 ± 1,31 ^{bA}	72,9 ± 1,00 ^{aA}
SU ₂	1,01 ± 0,20 ^{dA}	5,16 ± 0,08 ^{cB}	39,28 ± 0,51 ^{bB}	72,19 ± 0,74 ^{aA}

S: soja, U: uva, SU₁: 75:25 p/p, SU₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* (p > 0,05).

Índice de *p*-anisidina

Para confirmar os resultados da oxidação primária, é necessária a detecção simultânea de produtos lipídicos primários e secundários. O valor de *p*-anisidina fornece uma estimativa dos produtos secundários da oxidação (principalmente 2-alcenais e 2, 4-alcadienais), gerados pela decomposição de hidroperóxidos (Taghvaei et al., 2014).

O índice de *p*-anisidina dos óleos apresentou aumento significativo na formação de compostos secundários (Tabela 4). De acordo com Guillén e Cabo (2002), um óleo de boa qualidade teve ter limite máximo de *p*-anisidina igual a 10, logo, até 14 dias, todos os óleos eram considerados bons. Aos 21 dias, os óleos de soja e o composto SU₁ não diferiram estatisticamente e apresentaram os maiores valores de *p*-anisidina, 12,66 e 12,59, respectivamente. Por outro lado, o óleo de uva e o composto SU₂ ainda se mantiveram abaixo de 10, ou seja, apresentando boa qualidade.

Shinagawa (2015), avaliando óleos de sementes de uva de diversas localidades brasileiras, constatou que nos prensados a frio a presença de compostos secundários medidos pela *p*-anisidina foram menores (3,29-8,36) do que nos óleos refinados (11,28-16,35). Estudos também mostram que a presença de 0,01% de polifenóis naturais, como os

presentes em uvas, tem maior poder antioxidante que os compostos sintéticos (BHT e PG) em inibir o acúmulo de *p*-anisidina, reduzir os compostos polares totais e preservar a composição dos ácidos graxos nos óleos (Bohn et al., 2024; Duan et al., 2024).

Tabela 4 - Índice de *p*-anisidina para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>S</i>	4,65 ± 0,01 ^{cA}	4,63 ± 0,03 ^{cA}	7,95 ± 0,01 ^{bA}	12,66 ± 0,02 ^{aA}
<i>U</i>	4,03 ± 0,01 ^{dB}	4,57 ± 0,01 ^{cA}	5,70 ± 0,01 ^{bB}	8,70 ± 0,01 ^{aC}
<i>SU₁</i>	2,74 ± 0,01 ^{dD}	3,94 ± 0,01 ^{cB}	7,95 ± 0,01 ^{bA}	12,59 ± 0,04 ^{aA}
<i>SU₂</i>	3,28 ± 0,01 ^{cC}	3,44 ± 0,01 ^{cC}	5,26 ± 0,01 ^{bC}	9,11 ± 0,01 ^{aB}

S: soja, U: uva, *SU₁*:75:25 p/p, *SU₂*: 50:50 p/p.
Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

Valor da oxidação total (Totox)

O valor de oxidação total (Totox) é a medida do total dos compostos de primeiro estágio de oxidação e dos produtos finais resultantes da oxidação secundária (Stauffer, 1999).

Os óleos tiveram seus valores totox aumentados conforme o tempo de estocagem, como mostrado na Tabela 5. Berset e Cuvelier (1996) propõem que o limite máximo para os cálculos de totox seja 10, portanto, inicialmente, os óleos encontram-se abaixo desse limite. Aos 21 dias, o óleo *S* e os compostos *SU₁* e *SU₂* apresentaram maiores variações nos valores de totox, devido as elevadas quantidades de peróxidos e, posterior decomposição destes em compostos secundários. Por outro lado, o óleo de uva, apesar de obter aumento linear ao longo da estocagem, conseguiu impedir a formação de compostos primários e secundários em 25,57% quando comparado ao óleo de soja.

Tabela 5 - Valor totox para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>S</i>	8,30 ± 0,16 ^{dA}	29,34 ± 0,22 ^{cA}	95,84 ± 2,02 ^{bA}	156,44 ± 6,18 ^{aA}
<i>U</i>	4,24 ± 0,01 ^{dA}	13,08 ± 0,13 ^{cB}	34,06 ± 0,08 ^{bC}	116,44 ± 0,08 ^{aB}
<i>SU₁</i>	5,38 ± 0,01 ^{dA}	16,49 ± 0,87 ^{cB}	99,69 ± 4,96 ^{bA}	158,40 ± 4,92 ^{aA}
<i>SU₂</i>	5,30 ± 0,07 ^{dA}	13,77 ± 0,32 ^{cB}	83,84 ± 1,94 ^{bB}	153,49 ± 2,97 ^{aA}

S: soja, U: uva, *SU₁*:75:25 p/p, *SU₂*: 50:50 p/p.
Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

Estabilidade oxidativa

Inicialmente, conforme Tabela 6, o óleo de uva e o composto *SU₂* apresentaram maior estabilidade oxidativa. Apesar do óleo de sementes de uva ser altamente insaturado, especialmente pelo teor do ácido linoleico, a sua estabilidade pode estar atribuída à presença de antioxidantes naturais como tocoferóis (169,28 mg/kg) e compostos fenólicos totais (131,93 mg EAG/g) que podem contribuir para proteção dos ácidos graxos mono e

poli-insaturados, contra a oxidação. Ao longo da estocagem houve uma redução significativa da estabilidade nos óleos, equivalendo de 70 a 75%.

Tabela 6 - Estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>S</i>	7,58 ± 0,01 ^{aC}	4,37 ± 0,01 ^{bC}	2,97 ± 0,01 ^{cC}	2,27 ± 0,03 ^{dB}
<i>U</i>	9,52 ± 0,03 ^{aA}	7,02 ± 0,03 ^{bA}	4,76 ± 0,02 ^{cA}	2,72 ± 0,01 ^{dA}
<i>SU₁</i>	8,54 ± 0,01 ^{aB}	5,36 ± 0,01 ^{bB}	3,14 ± 0,01 ^{cBC}	2,31 ± 0,01 ^{dB}
<i>SU₂</i>	9,40 ± 0,04 ^{aA}	5,70 ± 0,01 ^{bB}	3,35 ± 0,01 ^{cB}	2,38 ± 0,01 ^{dAB}

S: soja, U: uva, *SU₁*: 75:25 p/p, *SU₂*: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

Compostos bioativos e atividade antioxidante

Perfil de tocoferóis

Em relação aos teores de tocoferóis totais, o óleo de uva apresenta maior quantidade de α -tocopherol (86,42 mg/kg), enquanto no de soja, o γ -tocopherol (135,39 mg/kg) é majoritário (Tabela 7). Corroborando com Xue et al. (2023) ao estudarem diferentes óleos comestíveis, o de uva apresentou elevada quantidade de α -tocopherol (150,05 mg/kg) quando comparada aos isômeros γ - e δ -tocopheróis.

Inicialmente, o composto *SU₁* apresentou maior quantidade de tocoferóis totais (240,98 mg/kg). Por outro lado, aos 21 dias o óleo de soja se destacou com 164,13 mg/kg (80%). Logo, é possível inferir que, inicialmente, o óleo de uva contribuiu com o teor de tocoferóis no *SU₁*. Porém, como o isômero α -tocopherol é menos resistente ao longo da estocagem a 60°C, em 21 dias sobressaiu o óleo de soja.

Quanto à vitamina E, o óleo de uva mostrou maior quantidade, devido à presença elevada de α -tocopherol (86,42 mg/kg), influenciando no tratamento *SU₂*, que também apresentou grande quantidade se comparado ao *SU₁* e óleo de soja. Com o decorrer da estocagem, a vitamina E diminuiu em todos os óleos, porém o óleo de soja manteve-se constante até 7 dias, provavelmente devido a elevada quantidade de γ -tocopherol (135,39 mg/kg). Shinagawa (2015), avaliando óleos refinados de uva provenientes de várias localidades brasileiras, encontrou de 88,1-481,2 mg/kg de vitamina E, expressa como equivalente de α -tocopherol.

O conteúdo de vitamina E dos óleos está amplamente condicionado ao genótipo da matéria-prima, tecnologia de extração e outros parâmetros, como práticas agrícolas e ambientais (G'orna's et al., 2019).

Compostos fenólicos totais

Quanto aos compostos fenólicos totais, o óleo de uva e o *SU₂* também mostraram maiores quantidades iniciais (Tabela 8). Com o decorrer da estocagem, houve uma diminuição dos teores de fenólicos, embora, os óleos de uva e *SU₁* apresentaram valores constantes até 7 dias. Por outro lado, aos 21 dias, esses mesmos óleos apresentaram maiores perdas de fenólicos (81 e 82%, respectivamente), quando comparados com o óleo de soja (61%).

Tabela 7 - Perfil de tocoferóis e vitamina E (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>α-tocoferol</i>				
S	37,62 $\pm$ 0,01 ^{aD}	37,45 $\pm$ 0,02 ^{aD}	23,36 $\pm$ 0,13 ^{bD}	8,42 $\pm$ 0,01 ^{cD}
U	86,42 $\pm$ 0,01 ^{aA}	82,15 $\pm$ 0,01 ^{bA}	82,16 $\pm$ 0,01 ^{bA}	62,07 $\pm$ 0,01 ^{cA}
SU ₁	59,95 $\pm$ 0,01 ^{aC}	55,23 $\pm$ 0,01 ^{bC}	38,71 $\pm$ 0,01 ^{cC}	12,01 $\pm$ 0,01 ^{dC}
SU ₂	66,39 $\pm$ 0,02 ^{aB}	60,79 $\pm$ 0,06 ^{bB}	54,4 $\pm$ 0,05 ^{cB}	21,61 $\pm$ 0,05 ^{dB}
<i>γ-tocoferol</i>				
S	135,39 $\pm$ 0,01 ^{aB}	133,86 $\pm$ 0,01 ^{bA}	133,19 $\pm$ 0,01 ^{cA}	124,17 $\pm$ 0,01 ^{dA}
U	64,48 $\pm$ 0,03 ^{aD}	64,19 $\pm$ 0,09 ^{aD}	63,62 $\pm$ 0,01 ^{bD}	63,31 $\pm$ 0,08 ^{bD}
SU ₁	142,77 $\pm$ 0,01 ^{aA}	131,76 $\pm$ 0,01 ^{bB}	129,53 $\pm$ 0,01 ^{cB}	101,27 $\pm$ 0,01 ^{dB}
SU ₂	109,90 $\pm$ 0,01 ^{aC}	98,67 $\pm$ 0,04 ^{bC}	97,36 $\pm$ 0,01 ^{cC}	86,70 $\pm$ 0,01 ^{dC}
<i>δ-tocoferol</i>				
S	31,32 $\pm$ 0,01 ^{aC}	31,43 $\pm$ 0,12 ^{aB}	31,74 $\pm$ 0,03 ^{aB}	31,53 $\pm$ 0,07 ^{aA}
U	18,37 $\pm$ 0,01 ^{aD}	17,70 $\pm$ 0,02 ^{bD}	17,77 $\pm$ 0,01 ^{bC}	17,79 $\pm$ 0,01 ^{bC}
SU ₁	38,25 $\pm$ 0,01 ^{aA}	36,65 $\pm$ 0,02 ^{bA}	36,60 $\pm$ 0,04 ^{bA}	31,50 $\pm$ 0,01 ^{cA}
SU ₂	31,92 $\pm$ 0,01 ^{aB}	29,32 $\pm$ 0,12 ^{bC}	28,57 $\pm$ 0,01 ^{cC}	27,36 $\pm$ 0,02 ^{dB}
<i>Totais</i>				
S	204,34 $\pm$ 0,01 ^{aC}	202,74 $\pm$ 0,01 ^{bB}	188,29 $\pm$ 0,01 ^{cB}	164,13 $\pm$ 0,02 ^{dA}
U	169,28 $\pm$ 0,03 ^{aD}	164,05 $\pm$ 0,21 ^{bD}	163,55 $\pm$ 0,01 ^{bD}	143,18 $\pm$ 0,06 ^{cC}
SU ₁	240,98 $\pm$ 0,11 ^{aA}	223,65 $\pm$ 0,05 ^{bA}	204,84 $\pm$ 0,04 ^{cA}	144,79 $\pm$ 0,13 ^{dB}
SU ₂	208,21 $\pm$ 0,04 ^{aB}	188,79 $\pm$ 0,15 ^{bC}	180,34 $\pm$ 0,10 ^{cC}	135,67 $\pm$ 0,11 ^{dD}
<i>Vitamina E*</i>				
S	56,37 $\pm$ 0,01 ^{aD}	55,99 $\pm$ 0,02 ^{aD}	41,81 $\pm$ 0,12 ^{bD}	25,64 $\pm$ 0,01 ^{cD}
U	95,38 $\pm$ 0,01 ^{aA}	91,06 $\pm$ 0,01 ^{bA}	91,00 $\pm$ 0,01 ^{bA}	70,86 $\pm$ 0,01 ^{cA}
SU ₁	79,77 $\pm$ 0,02 ^{aC}	73,53 $\pm$ 0,01 ^{bC}	56,70 $\pm$ 0,01 ^{cC}	26,11 $\pm$ 0,02 ^{dC}
SU ₂	81,66 $\pm$ 0,02 ^{aB}	74,51 $\pm$ 0,05 ^{bB}	67,94 $\pm$ 0,05 ^{cB}	33,69 $\pm$ 0,05 ^{dB}

S: soja, U: uva, SU₁:75:25 p/p, SU₂: 50:50 p/p. *Expressa em equivalente de α -tocoferol.

Médias $\pm$ desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Tabela 8 - Compostos fenólicos totais (mg EAG/g) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	118,93 $\pm$ 4,24 ^{aC}	99,93 $\pm$ 0,88 ^{bD}	86,60 $\pm$ 8,00 ^{cB}	46,26 $\pm$ 3,30 ^{dA}
U	131,93 $\pm$ 3,56 ^{aA}	131,60 $\pm$ 2,00 ^{aA}	97,93 $\pm$ 0,88 ^{bA}	24,93 $\pm$ 5,54 ^{cC}
SU ₁	124,6 $\pm$ 8,00 ^{aBC}	123,26 $\pm$ 0,88 ^{aB}	26,93 $\pm$ 2,00 ^{bD}	21,93 $\pm$ 0,88 ^{bC}
SU ₂	129,93 $\pm$ 0,88 ^{aAB}	106,93 $\pm$ 5,54 ^{bC}	45,93 $\pm$ 3,56 ^{cC}	38,6 $\pm$ 3,86 ^{dB}

S: soja, U: uva, SU₁:75:25 p/p, SU₂: 50:50 p/p.

Médias $\pm$ desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Segundo Ianni e Martino (2020) e Blackford et al. (2021), os principais compostos fenólicos encontrados em uvas são quercetina, astilbina, engeletina, catequina e

epicatequina. Esses compostos, de acordo com Trošt et al. (2016), têm a capacidade de se unir aos radicais livres gerados, promovendo a diminuição tanto dos radicais quanto dos fenólicos presentes.

Curko et al. (2023), analisando os compostos fenólicos em óleos de uva extraídos por prensagem a frio e extração supercrítica com CO₂, observaram que o composto fenólico mais encontrado, do ponto de vista quantitativo, pertencia ao grupo dos flavan-3-óis e a quantidade destes compostos foi superior quando a extração foi feita por prensagem a frio.

DPPH e FRAP

No início da estocagem, os valores de atividade antioxidante (AA%) obtidos pelo método do radical livre DPPH[•] foram, em média, 90,74%, para os óleos estudados, apresentando poder antioxidante elevado, não diferindo entre si pelo teste de *Tukey*, ao nível de 5% de significância (Tabela 9). Ao longo da estocagem, observa-se que houve redução significativa da atividade antioxidante. Aos 21 dias de estocagem, verifica-se, ainda, que os óleos mantiveram elevada atividade antioxidante, sobretudo o óleo composto SU₁ que apresentou atividade antioxidante acima de 85%.

Tabela 9 - Atividade antioxidante por DPPH (%) e FRAP (μMol Trolox/100 g) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>DPPH</i>				
S	89,26 ± 0,10 ^{aB}	88,24 ± 0,01 ^{aAB}	79,00 ± 0,29 ^{bC}	75,19 ± 0,22 ^{cD}
U	91,10 ± 0,01 ^{aA}	87,78 ± 0,01 ^{bB}	84,24 ± 0,04 ^{cB}	76,69 ± 0,66 ^{dC}
SU ₁	91,29 ± 0,52 ^{aA}	89,49 ± 0,06 ^{bA}	87,23 ± 0,55 ^{cA}	85,45 ± 1,18 ^{dA}
SU ₂	91,29 ± 0,01 ^{aA}	87,19 ± 0,01 ^{bB}	86,70 ± 0,29 ^{cA}	79,86 ± 0,01 ^{dB}
<i>FRAP</i>				
S	51,01 ± 8,32 ^{aA}	50,05 ± 8,97 ^{aA}	40,8 ± 0,05 ^{bB}	45,31 ± 0,01 ^{abB}
U	41,38 ± 0,05 ^{aB}	43,3 ± 0,67 ^{aB}	40,17 ± 6,44 ^{aB}	38,19 ± 0,58 ^{aC}
SU ₁	52,17 ± 2,53 ^{bA}	41,3 ± 0,89 ^{cB}	58,63 ± 0,05 ^{aA}	49,81 ± 3,36 ^{bAB}
SU ₂	37,55 ± 1,37 ^{cB}	43,63 ± 9,37 ^{bB}	55,55 ± 1,37 ^{aA}	51,48 ± 0,01 ^{aA}

S: soja, U: uva, SU₁:75:25 p/p, SU₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* (p > 0,05).

Inicialmente, o óleo de soja e o composto SU₁ apresentaram maior poder redutor, 51,01 e 52,17 μMol Trolox/100 g, respectivamente, pelo método FRAP, em relação aos óleos de uva (41,38 μMol Trolox/100 g) e SU₂ (37,55 μMol Trolox/100 g). Ao final da estocagem, os óleos compostos se destacaram com maiores atividade antioxidante FRAP, devido a contribuição do óleo de soja.

Conforme Ferreira-Santos et al. (2023), os extratos de bagaço de uvas têm moléculas antioxidantes de elevada atividade de eliminação de radicais e poder de redução de antioxidante, porém os valores variam de acordo com o ensaio utilizado, devido a estrutura química dos radicais, moléculas e mecanismos de ação, bem como o tipo de compostos fenólicos presente.

CONCLUSÕES

As análises físico-químicas realizadas na caracterização dos óleos demonstraram que o óleo de uva obteve menor oxidação, sobretudo, maior estabilidade oxidativa. Após estocagem de 21 dias a 60°C, o óleo de uva conseguiu impedir a formação de compostos primários e secundários em 25% quando comparado ao óleo de soja, evidenciada pelo valor Totox, e, apesar de apresentar perda significativa de compostos fenólicos (81%), por outro lado, obteve maior retenção de tocoferóis totais (84,5%). Dessa forma, o óleo de uva, nas condições estudadas, pode contribuir para aumentar os compostos bioativos e estabilidade oxidativa do óleo de soja.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

AL-ASHMAWY, G. M.; LABAH, D. A.; WAHBA, O. M.; GHAFAR, M. T. A.; EL-FEKY, O. A. Cancer chemo-preventive role of grape seed oil and cisplatin as a combination adjuvant therapy in the treatment of tongue squamous cell carcinoma: A biological in-vitro study. **Archives of Oral Biology**, v. 151, p. 1-7, 2023.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 3. ed. Champaign, 2009.

ARAGÃO, V. C.; MAXIMO, G. J. Thermophysical properties of blends composed of Amazonian fats and soybean oil. **Food Research International**, v. 177, p. 1-11, 2024.

BERSET, C.; CUVELIER, M. E. Methods of estimating the degree of lipid oxidation and of measuring antioxidizing power. **Sciences des Aliments**, v. 16, n. 3, p. 219-245, 1996.

BLACKFORD, M.; COMBY, M.; ZENG, L.; DIENES-NAGY, A.; BOURDIN, G.; LORENZINI, F.; BACH, B. A review on stems composition and their impact on wine quality. **Molecules**, v. 26, n. 5, 2021, p. 1240.

BOHN, V. F.; SCHAPPO, F. B.; ALVES, A. S. B.; RIBEIRO, C. D. F.; NUNES, I. L. Polyphenol antioxidants in vegetable oils: A scientific and technological prospecting. **Studies in Natural Products Chemistry**, v. 80, p. 407-436, 2024.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 481, 15 de março de 2021. “Dispõe sobre regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 249, 2021. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de mar. de 2025

BURDGE, G. C.; CALDER, P. C. Introduction to fatty acids and lipids. **World Review of Nutrition and Dietetics**, v. 112, p. 1-16, 2015.

CISNEROS-YUPANQUI, M.; ZAGOTTO, A.; ALBERTON, A.; LANTE, A.; ZAGOTTO, G.; RIBAUDO, G.; RIZZI, C. Study of the phenolic profile of a grape pomace powder and its impact on delaying corn oil oxidation. **Natural Product Research**, v. 36, n. 1, p. 455-459, 2022.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: Codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

CURKO, N.; LUKIĆ, K.; TUŠEK, A. J.; BALBINO, S.; PAVIĆIĆ, T. V.; TOMAŠEVIĆ, M.; REDOVNIKOVIĆ, I. R.; GANI, K. K. Effect of cold pressing and supercritical CO₂ extraction assisted with pulsed electric fields pretreatment on grape seed oil yield, composition and antioxidant characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 184, p. 1-11, 2023.

DA SILVA, J. B. M. D. **Extração do óleo de semente de uva por diferentes métodos e sua alteração durante o armazenamento**, 2019. 50 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia em Alimentos) – Departamento acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.

DO, P. T.; NGUYEN, C. X.; BUI, H. T.; TRAN, L. T. N.; STACEY, G.; GILLMAN, J. D.; ZHANG, Z. J.; STACEY, M. G. Demonstration of highly efficient dual gRNA CRISPR/Cas9 editing of the homeologous GmFAD2-1A and GmFAD2-1B genes to yield a high oleic, low linoleic and α -linolenic acid phenotype in soybean. **BMC Plant Biology**, v. 19, n. 1, p. 311, 2019.

DUAN, M.; HUANG, G.; LI, Y.; HUANG, Y. Impact of red wine polyphenol carbon dots on the oxidative stability of oils. **Food Bioscience**, v. 61, p. 1-6, 2024.

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

FERREIRA-SANTOS, P.; NOBRE, C.; RODRIGUES, R. M.; GENISHEVA, Z.; BOTELHO, C.; TEIXEIRA, J. A. Extraction of phenolic compounds from grape pomace using ohmic heating: Chemical composition, bioactivity and bioaccessibility. **Food Chemistry**, v. 436, p. 1-10, 2024.

GÓRNA'S, P.; RUDZIŃSKA, M.; GRYGIER, A.; LĀCIS, G. Diversity of oil yield, fatty acids, tocopherols, tocotrienols, and sterols in the seeds of 19 interspecific grapes crosses. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 5 p. 2078-2087, 2019.

GIOIELLI, L. A. Interesterificação de óleos e gorduras. **Revista Engenharia de Alimentos**, v. 4, n. 21, p. 22-24, 1998.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 503-510, 2002.

HUYAN, Z.; DING, S.; MAO, X.; WU, C.; YU, X. Effects of packaging materials on oxidative product formation in vegetable oils: Hydroperoxides and volatiles. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 2214-2222, 2019.

IANNI, A.; MARTINO, G. Dietary grape pomace supplementation in dairy cows: effect on nutritional quality of milk and its derived dairy products. **Foods**, v. 9, p.1-20, 2020.

JORGE, N. **Química e tecnologia dos óleos vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2009.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KARUNARATHNA, N. B.; FERNANDO, C. J.; MUNASINGHE, D. M. S.; FERNANDO, R. Occurrence of aflatoxins in edible vegetable oils in Sri Lanka. **Food Control**, v. 101, p. 97-103, 2019.

LACHMAN, J.; HEJTMANKOVA, A.; TABORSKÝ, J.; KOTÍKOVA, Z.; PIVEC, V.; STRALKOVA, R.; VOLLMANNOVÁ, A.; BOJNANSKÁ, T.; DEDINA, M. Evaluation of oil content and fatty acid composition in the seed of grapevine varieties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 620-625, 2015.

MAHAN, L. K.; ESCOTT-STUMP, S. (Ed.). **Alimentos, nutrição & dietoterapia**. 13. ed. São Paulo: Roca; 2013. p. 35-71.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food Chemistry**. 4. ed. New York: M. Dekker, 2007. p. 225-319.

PITARO, S.; FIORANI, L.; JORGE, N. Antioxidant activity of basil and oregano extracts added to soybean oil for accelerated storage test. **Journal of Food Biochemistry**, v. 37, n. 4, p. 485-490, 2013.

PULIDO, R.; BRAVO, L.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of dietary as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3396-3402, 2000.

QUENTIN, J. F. Os lipídios e suas principais funções. **Food Ingredients Brasil**, v. 37, p. 55-61, 2016.

SANTOS, L. R. **Efeito da atividade antioxidante de extratos de bagaços de uvas na estabilidade oxidativa de óleos vegetais**, 2021. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2021.

SAVVA, S. C.; KAFATOS, A. **Vegetable oils: dietary importance**. 1. ed. Elsevier Ltd., 2015.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

SHINAGAWA, F. B. **Avaliação da composição química de óleos brasileiros de semente de uva (*Vitis vinífera* L.) e seu efeito sobre parâmetros bioquímicos e inflamatórios em ratos**, 2015. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Bioactive compounds of oils extracted from fruits seeds obtained from agroindustrial waste. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 4, 2017.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p. 144-158, 1965.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

TROŠT, K.; KLANČNIK, A.; VODOPIVEC, B. M.; LEMUT, M. S.; NOVŠAK, K. J.; RASPOR, P.; MOŽINA, S. Polyphenol, antioxidant and antimicrobial potential of six different white and red wine grape processing leftovers. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 14, p. 4809-4820, 2016.

WANG, N.; DUAN, C.; GENG, X.; LI, S.; DING, K.; GUAN, Y. One-step rapid dispersive liquid-liquid micro-extraction with in-situ derivatization for determination of aflatoxins in vegetable oils based on high performance liquid chromatography fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 287, p. 333-337, 2019.

XUE, L.; YANG, R.; WANG, X.; MA, F.; YU, L.; ZHANG, L.; LI, P. Comparative advantages of chemical compositions of specific edible vegetable oils. **Oil Crop Science**, v. 8, p. 1-6, 2023.

YANG, C.; SHANG, K.; LIN, C.; WANG, C.; SHI, X.; WANG, H.; LI, H. Processing technologies, phytochemical constituents, and biological activities of grape seed oil (GSO): A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 116, p. 1074-1083, 2021.

ZHANG, N.; HOADLEY, A.; PATEL, J.; LIM, S.; LI, C. Sustainable options for the utilization of solid residues from wine production. **Waste Management**, v. 60, p. 173-183, 2017.

Capítulo 9

ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS COMPOSTOS DE SOJA (*Glycine max* L.) E ARROZ (*Oryza sativa* L.) SOB TERMOXIDAÇÃO

Maria Paula Fortuna Clara¹; Carolina Médici Veronezi²; Neuza Jorge^{3*}

¹Doutoranda em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

³Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: Quando utilizados em altas temperaturas, os óleos vegetais podem sofrer degradação oxidativa, resultando na formação de compostos nocivos e na perda de propriedades sensoriais e nutricionais. Para mitigar esses efeitos, os óleos compostos têm se mostrado uma estratégia promissora, combinando diferentes óleos vegetais para melhorar a estabilidade oxidativa. Este estudo teve como objetivo avaliar a estabilidade oxidativa de óleos compostos de soja e arroz nas proporções de 75:25 (p/p) e 50:50 (p/p) sob condições de termoxidação a 180°C por 20 horas. Amostras foram tomadas em 0, 10 e 20 horas de aquecimento e submetidas às análises físico-químicas, que incluíram ácidos graxos livres, índices de peróxidos, ρ -anisidina, compostos polares totais, valor Totox, estabilidade oxidativa, compostos fenólicos totais, carotenoides totais, tocoferóis, além da atividade antioxidante por DPPH e FRAP. Ao final do ensaio de termoxidação, os resultados demonstraram que o óleo de arroz (A) obteve menores índices de peróxidos, compostos polares totais, estabilidade oxidativa e Totox, indicando maior resistência à formação de produtos primários e secundários da oxidação; e apresentou maiores retenções de carotenoides totais, tocoferóis totais e, ainda, conseguiu cerca de 40% de atividade antioxidante por DPPH. Os óleos compostos, SA₁ e SA₂, minimizaram os níveis de compostos da degradação, e quando comparados ao óleo de soja (S), conseguiram reduzir em 23% a formação de compostos polares totais ao final do processo. Apesar de ambos os óleos apresentarem comportamento bastante similar, o SA₂ apresentou maior índice de estabilidade oxidativa e teor de tocoferóis totais, enquanto o SA₁ apresentou menor índice de peróxidos ao final de 20 horas de termoxidação. Portanto, é viável a aplicação de óleos compostos como SC e GC em processos que envolvam elevadas temperaturas.

Palavras-chave: atividade antioxidante, óleos vegetais, propriedades físico-químicas, tocoferóis.

INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais desempenham um papel crucial na indústria alimentícia devido à sua versatilidade, propriedades sensoriais e valor nutricional. No entanto, quando submetidos a altas temperaturas, como em processos de fritura, enfrentam desafios relacionados à degradação oxidativa. A termoxidação é um processo amplamente utilizado para avaliar as características dos óleos vegetais sob elevadas temperaturas, simulando condições semelhantes às de fritura contínua, mas sem a interferência de alimentos no processo. Durante este processo ocorre reação de hidrólise com formação de ácidos graxos livres e outros compostos de degradação, comprometendo a qualidade sensorial, nutricional e funcional do óleo (Al Amin et al., 2023; Barani; Bonetti; Parker, 2023). Estudos têm demonstrado que a termoxidação também leva à degradação de compostos bioativos, como tocoferóis e fitoesteróis, além de promover o acúmulo de produtos tóxicos, como aldeídos e cetonas, que podem ter impactos na saúde humana (França et al., 2019; Kasprzak et al., 2020).

Uma abordagem promissora para mitigar esses efeitos é a formulação de óleos compostos, que consiste em misturas de diferentes óleos vegetais para combinar perfis lipídicos e antioxidantes complementares. Essa estratégia tem demonstrado resultados positivos ao prolongar a vida útil e melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos sob condições de aquecimento intenso. Estudos Recentes indicam que o uso de antioxidantes naturais, presentes em óleos como o de arroz e o de soja, pode proporcionar proteção sinérgica contra os efeitos da termoxidação, além de melhorar a qualidade funcional dos óleos compostos (Hussain et al., 2018; Ramroudi et al., 2022; Wang et al., 2022).

O óleo de soja, amplamente utilizado na indústria alimentícia, apresenta boa composição nutricional, mas é altamente suscetível à oxidação devido ao seu elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados (Vali Zade et al., 2024). Por outro lado, o óleo de arroz contém compostos antioxidantes como γ -orizanol, tocoferóis e compostos fenólicos, que aumentam sua resistência à oxidação e tornam a sua combinação com óleo de soja uma estratégia interessante para formulações mais estáveis (Huang et al., 2022; Liu et al., 2023).

Com base nesse cenário, o presente estudo teve como objetivo avaliar a estabilidade oxidativa de óleos compostos de soja e arroz, formulados nas proporções de 75:25 e 50:50 (p/p), sob condições de termoxidação a 180°C por 20 horas. Foram analisadas propriedades físico-químicas e a atividade antioxidante das formulações, buscando compreender os efeitos sinérgicos das combinações de óleos e suas implicações para aplicações na indústria alimentícia.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção dos óleos

Os óleos utilizados foram adquiridos no comércio local de São José do Rio Preto-SP, sendo o óleo de soja do tipo 1 e refinado, enquanto o de arroz, óleo bruto obtido por extração a frio, sem processamento adicional. Os óleos de soja (S), arroz (A) e compostos, SA₁ (75:25 p/p) e SA₂ (50:50 p/p) foram analisados quanto às propriedades físico-químicas e antioxidantes quando submetidos ao ensaio de termoxidação.

Termoxidação

Os óleos (160 mL) foram submetidos à termoxidação de modo descontínuo em dois dias, empregando em cada dia de aquecimento 10 horas contínuas. A termoxidação foi conduzida em chapa aquecida a $180 \pm 5^\circ\text{C}$ com 0,4/cm de superfície/volume. Amostras foram tomadas em 0, 10 e 20 horas de aquecimento, armazenadas em frascos de vidro âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e acondicionadas à temperatura de -18°C até o momento das análises (ácidos graxos livres, peróxidos, *p*-anisidina, compostos polares totais, estabilidade oxidativa, compostos fenólicos totais, carotenoides totais e teor de tocoferóis, além da atividade antioxidante por DPPH e FRAP).

Métodos

Propriedades físico-químicas

Ácidos graxos livres, expressos em % de ácido oleico, pelo método Ca 5a-40 proposto pela AOCS (2009);

Índice de peróxidos (IP), expressos em milequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo, conforme o método Cd 8-53 proposto pela AOCS (2009);

Índice de p-anisidina (IpA), determinado por espectrofotometria a 350 nm, conforme o método Cd 18-90 da AOCS (2009);

Valor total de oxidação (valor Totox), obtido por meio de uma equação matemática que integra os resultados dos índices de peróxidos e *p*-anisidina ($VT = 2 IP + IpA$). Este parâmetro indica a quantidade total de compostos formados durante o processo de autooxidação dos óleos (Shahidi, 2005).

Compostos polares totais, determinação realizada utilizando o sensor do instrumento Testo (270, Testo, Campinas, Brasil), que foi inserido nas amostras dos óleos previamente aquecidos a $90 \pm 5^\circ\text{C}$. A leitura do teor de compostos polares foi exibida no display do aparelho, com o resultado em porcentagem sendo apresentado após 30 segundos de imersão, conforme o indicativo luminoso do dispositivo (Osawa; Gonçalves; Mendes, 2010). Antes da análise, o sensor foi calibrado utilizando óleo fornecido pelo fabricante. Após cada medição, o equipamento foi higienizado com água morna, detergente neutro e devidamente seco.

Índice de estabilidade oxidativa, expresso em horas, determinado utilizando o equipamento Rancimat a 110°C , com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009);

Compostos fenólicos totais, extraídos pelo método proposto por Parry et al. (2005) e quantificados por espectrofotometria utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico conforme método descrito por Singleton e Rossi (1965), sendo expresso em mg/kg;

Carotenoides totais, segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001) e para a quantificação será utilizado o espectro de absorção UV-visível (350 - 550 nm, expressos em $\mu\text{g } \beta\text{-caroteno/g de óleo}$;

Teores de tocoferóis, pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector de fluorescência. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e

expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de tocoferóis foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg;

Vitamina E, calculada de acordo com o método descrito por McLaughlin e Weihrauch (1979), sendo os fatores de conversão os seguintes: α -tocoferol x 1,0; β -tocoferol x 0,40; γ -tocoferol x 0,10 e δ -tocoferol x 0,01, e o resultado expresso como equivalentes de α -tocoferol (mg/kg).

Atividade antioxidante

*Capacidade de eliminação do radical DPPH**, determinada conforme a metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v) e 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH (40 μ g/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vortex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso à 25°C no escuro por 30 min. Então, foi medida a absorvância a $\lambda = 517$ nm em espectrofotômetro. Além, disso, foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH nas mesmas condições. A capacidade em sequestrar o radical DPPH foi determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[(A_0 - A_1)/A_0] \times 100$, onde A_0 representa a absorvância da amostra controle e A_1 a absorvância da amostra. Os resultados foram expressos em percentual de inibição do radical DPPH (%).

Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), realizado pela metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), que é baseada na capacidade dos fenóis em reduzir o complexo Fe^{+3} -TPTZ (férrico tripiridiltriázina) ao complexo Fe^{+2} -TPTZ (ferroso tripiridiltriázina) em pH 3,6. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 μ L de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 μ L do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 Mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mMol do complexo Fe^{+3} -TPTZ em 40 mMol HCl mais 2,5 mL de $FeCl_3 \cdot H_2O$ a 20 mMol) foram misturados com 90 μ L da amostra e 270 μ L de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em μ Mol Trolox/100 g.

Análise estatística

Foi empregado o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (óleos x tempos de aquecimento). Os resultados obtidos das determinações analíticas, em duplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias, testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey*, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (Banzato; Kronka, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físico-químicas

Os ácidos graxos livres são importantes indicadores de degradação lipídica em óleos vegetais, sendo mais suscetíveis ao processo de oxidação que os ácidos esterificados ao glicerol (Jorge, 2009). De acordo com a Tabela 1, os óleos apresentaram aumento

significativo dos índices de ácidos graxos livres com o decorrer da termoxidação. Independentemente do tempo de aquecimento, não houve diferença significativa entre os óleos.

A legislação vigente (Brasil, 2021; *Codex Alimentarius*, 2023) estabelece limites máximos de 0,6 mg KOH/g (0,3% de acidez) para óleos e gorduras refinados, e 4,0 mg KOH/g (2% de acidez) para óleos prensados a frio e não refinados. Apesar da degradação observada na Tabela 1, os óleos puros e os compostos permaneceram dentro destes limites ao longo do período de estocagem, garantindo segurança para consumo.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas para os óleos sob aquecimento a 180°C.

Óleos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	20
<i>Ácidos graxos livres (%)</i>			
S	0,17 ± 0,01 ^{cA}	0,19 ± 0,01 ^{bA}	0,33 ± 0,01 ^{aA}
A	0,20 ± 0,01 ^{bA}	0,20 ± 0,01 ^{bA}	0,25 ± 0,01 ^{aA}
SA ₁	0,17 ± 0,01 ^{cA}	0,28 ± 0,01 ^{bA}	0,33 ± 0,01 ^{aA}
SA ₂	0,19 ± 0,01 ^{cA}	0,25 ± 0,01 ^{bA}	0,31 ± 0,01 ^{aA}
<i>Índice de peróxidos (meq/kg)</i>			
S	2,78 ± 0,17 ^{bB}	4,99 ± 0,34 ^{aA}	5,31 ± 0,17 ^{aAB}
A	7,56 ± 0,17 ^{aA}	5,34 ± 0,16 ^{bA}	3,16 ± 0,01 ^{cC}
SA ₁	3,38 ± 0,02 ^{bB}	5,69 ± 0,01 ^{aA}	3,98 ± 0,5 ^{bBC}
SA ₂	7,43 ± 0,37 ^{aA}	6,13 ± 0,20 ^{bA}	5,45 ± 0,31 ^{bA}
<i>Anisidina</i>			
S	3,58 ± 0,01 ^{cB}	44,85 ± 3,46 ^{bB}	55,78 ± 4,36 ^{aA}
A	7,93 ± 0,01 ^{cA}	40,53 ± 1,60 ^{bC}	52,81 ± 2,46 ^{aA}
SA ₁	3,44 ± 0,01 ^{cB}	46,88 ± 0,01 ^{bA}	54,72 ± 0,01 ^{aA}
SA ₂	4,77 ± 0,01 ^{bAB}	52,69 ± 0,01 ^{aA}	54,68 ± 0,01 ^{aA}
<i>Compostos polares totais (%)</i>			
S	7,00 ± 0,01 ^{cA}	24,50 ± 0,01 ^{bA}	39,00 ± 0,01 ^{aA}
A	6,00 ± 0,01 ^{cA}	14,00 ± 0,01 ^{bC}	21,00 ± 0,01 ^{aC}
SA ₁	7,00 ± 0,01 ^{cA}	21,50 ± 0,01 ^{bB}	30,25 ± 0,12 ^{aB}
SA ₂	7,50 ± 0,01 ^{cA}	21,50 ± 0,01 ^{bB}	29,50 ± 0,01 ^{aB}
<i>Estabilidade oxidativa (h)</i>			
S	7,14 ± 0,01 ^{aA}	2,18 ± 0,02 ^{bC}	1,49 ± 0,01 ^{cC}
A	5,64 ± 0,01 ^{aD}	3,37 ± 0,01 ^{bA}	2,3 ± 0,01 ^{cA}
SA ₁	6,64 ± 0,01 ^{aB}	2,8 ± 0,01 ^{bB}	1,45 ± 0,01 ^{cC}
SA ₂	6,34 ± 0,04 ^{aC}	2,61 ± 0,01 ^{bB}	1,73 ± 0,01 ^{cB}

S: soja, A: arroz, SA₁: 75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

De acordo com o *Codex Alimentarius* (2009), limites são estabelecidos para índices de peróxidos de 10 e 15 meq O₂/kg para óleos refinados e brutos, respectivamente. Conforme a Tabela 1, os óleos puros e compostos atenderam a esses limites ao longo de todo o período de aquecimento, com destaque para SA₁, que apresentou redução de 25% no índice de peróxidos em relação ao óleo de soja puro após 20 horas, evidenciando maior resistência à oxidação primária. A formulação SA₂, embora tenha apresentado valores mais

elevados, também permaneceu dentro dos limites aceitáveis, indicando o papel protetor dos antioxidantes naturais presentes, como tocoferóis e compostos fenólicos, que são reconhecidos por sua capacidade de inibir a formação de hidroperóxidos (Ghosh et al., 2019; Aly; Ali; Abdeldaiem, 2021). Esses resultados reforçam o potencial das formulações compostas, especialmente SA₁, como estratégias eficazes para prolongar a estabilidade oxidativa e atender às exigências de processos industriais.

Os produtos oriundos da oxidação inicial podem ser degradados ou polimerizados, formando produtos secundários de oxidação. Quando o valor do índice de *p*-anisidina - que mede os produtos secundários - for inferior a 10, O óleo pode ser considerado de boa qualidade (Guillén; Cabo, 2002). No presente estudo, todos os óleos ultrapassaram esse limite já às 10 horas de aquecimento, evidenciando a rápida formação de compostos secundários em condições de termoxidação. O óleo de arroz apresentou os maiores valores iniciais, indicando que os produtos secundários já estavam presentes em maior quantidade no início do processo. Os óleos compostos SA₁ e SA₂ apresentaram índices de *p*-anisidina estatisticamente superiores aos óleos puros no estágio intermediário (10 horas), sugerindo maior formação de aldeídos e cetonas nesse período. Contudo, ao final de 20 horas, os índices se estabilizaram e não diferiram estatisticamente entre os tratamentos, indicando que os antioxidantes naturais presentes nas misturas compostas, como tocoferóis e compostos fenólicos, ajudaram a retardar o avanço da oxidação secundária ao longo do tempo (Hussain et al., 2018; Maszewska et al., 2018). Esses resultados mostram que, embora os compostos secundários tenham se acumulado mais rapidamente nos óleos compostos em estágios intermediários, as formulações foram eficazes em limitar o avanço oxidativo em períodos prolongados, sendo promissoras para aplicações industriais.

O valor Totox (Valor Total de Oxidação) é a combinação entre o valor de índices de peróxidos e *p*-anisidina. Esta combinação permite correlacionar o nível de peróxidos, que representa o potencial de degradação da qualidade organoléptica, e os aldeídos, representativos do estado de deterioração efetivo. Considera-se que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar valor tottox inferior a 10 (Metzner Ungureanu et al., 2020). Como ilustrado na Figura 1, houve aumento significativo nos valores tottox, onde, desde o início do processo, os óleos já apresentaram valores acima do recomendado, excetuando o óleo de soja (S). Em 10 horas de aquecimento, o óleo de arroz (A) também se destacou como o mais estável, possivelmente devido à presença de antioxidantes naturais, como γ -orizanol e tocoferóis, que retardam a formação de produtos oxidativos (Zaunschirm et al., 2018).

Os compostos polares totais são indicadores importantes da degradação dos óleos durante o aquecimento, sendo diretamente relacionados à formação de produtos de oxidação (Wei et al., 2023). Observa-se que os óleos estudados apresentaram aumento significativo nos teores de compostos polares com o decorrer do tempo de aquecimento, refletindo a degradação oxidativa dos óleos.

Segundo Informe Técnico nº 11 de 5 de outubro de 2004 da ANVISA, o limite máximo recomendado para compostos polares totais em óleos aquecidos é de 25% (Brasil, 2004). Inicialmente, os óleos não diferiram significativamente quanto aos teores de compostos polares totais. Até 10 horas de aquecimento, os óleos não ultrapassaram o limite de 25%, destacando-se com o maior acúmulo o de soja (S), com 24,5%, diferindo

significativamente dos demais. Este aumento significativo está de acordo com a literatura, que constata elevação nos teores de compostos polares totais em óleos submetidos a altas temperaturas, evidenciando a degradação dos ácidos graxos e a formação de compostos polares (Pop; Semeniuc, 2022). Ao final das 20 horas de termoxidação, o óleo de soja e os compostos ultrapassaram o limite de 25%, evidenciando níveis de degradação que comprometem sua qualidade e segurança para o consumo (Brasil, 2004), enquanto o óleo de arroz (A) atingiu valor abaixo do recomendado, ou seja, 21%.

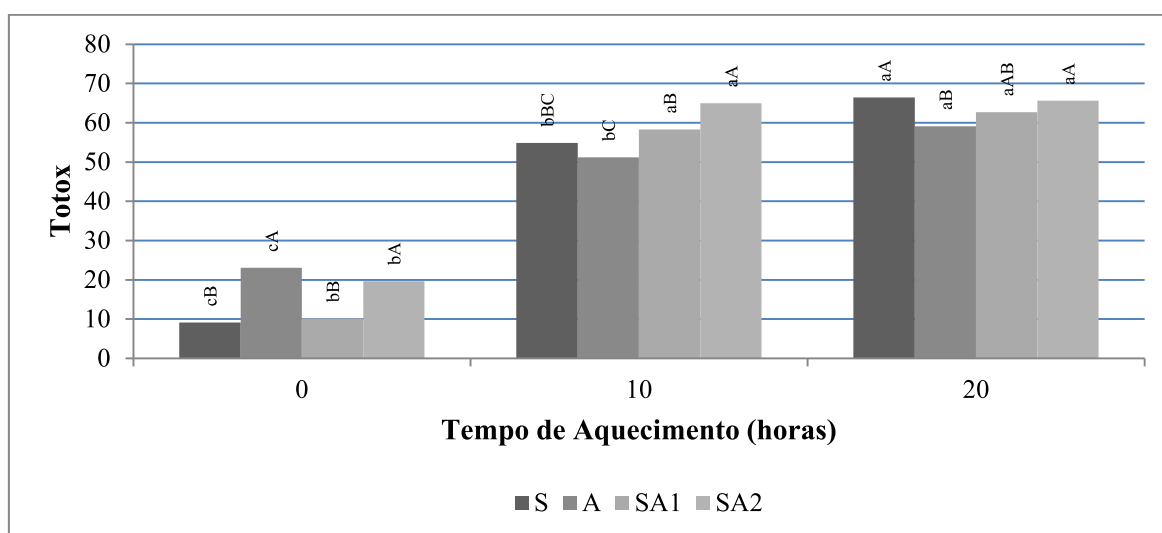


Figura 1 - Valor total de oxidação (Totox) dos óleos submetidos à termoxidação a 180°C. Para cada tratamento, médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$). Para cada tempo de estocagem, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$). S: soja, A: arroz, SA₁: 75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Independentemente do óleo, observa-se na Tabela 1, redução significativa dos índices de estabilidade oxidativa com o decorrer do aquecimento. Entre os óleos puros analisados, destacou-se o óleo de soja (S), que inicialmente apresentou o maior índice de estabilidade oxidativa (7,14 h), corroborando com os estudos de Zufarov e Serkayev (2023), que atribuíram essa resistência à presença de antioxidantes naturais. Em contrapartida, inicialmente, o óleo de arroz (A) apresentou o menor índice, 5,64 h. Porém, a partir de 10 horas, se destacou com maiores índices, diferindo significativamente, conseguindo ao final de 20 horas, maior estabilidade oxidativa (2,3 h).

Apesar da redução observada ao longo do aquecimento para os óleos compostos, destaca-se que SA₂ apresentou o melhor desempenho em 20 horas, mantendo um índice de estabilidade 42% maior que SA₁. Esse comportamento destaca o papel dos compostos fenólicos e tocoferóis presentes no óleo de arroz na melhoria da estabilidade oxidativa (Zhao et al., 2019).

Compostos bioativos e atividade antioxidante

No início do processo, verifica-se que os óleos SA₂ e S se destacaram com maiores quantidades, 224,25 e 122,69 mg/kg, respectivamente, diferindo estatisticamente dos demais óleos (Tabela 2). Observa-se que ao longo do processo de termoxidação, os óleos apresentaram aumento predominante nos teores de compostos fenólicos totais,

possivelmente devido à reação do reagente de Folin-Ciocalteu com grupos fenólicos provindos da degradação de tocoferóis, visto que a presença destes compostos, facilmente oxidáveis resulta na formação de complexos azuis, causando uma superestimação dos compostos fenólicos totais (Chen; Cheng; Liang, 2015).

Tabela 2 - Teores de compostos fenólicos totais e carotenoides totais dos óleos sob aquecimento a 180°C.

Óleos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	20
<i>Compostos fenólicos totais (mg/kg)</i>			
S	122,69 ± 2,50 ^{cB}	162,37 ± 7,45 ^{bB}	189,56 ± 9,53 ^{aA}
A	89,56 ± 0,78 ^{cD}	127,06 ± 0,78 ^{bC}	155,50 ± 4,87 ^{aC}
SA ₁	110,18 ± 7,03 ^{bC}	173,00 ± 9,59 ^{aA}	175,50 ± 1,77 ^{aB}
SA ₂	224,25 ± 4,87 ^{aA}	158,94 ± 3,12 ^{cB}	178,93 ± 7,03 ^{bB}
<i>Carotenoides (µg β-caroteno/g)</i>			
S	5,60 ± 0,01 ^{aB}	5,74 ± 0,01 ^{aB}	8,47 ± 0,01 ^{aC}
A	49,88 ± 3,48 ^{aA}	5,99 ± 0,01 ^{cB}	31,08 ± 3,82 ^{bB}
SA ₁	61,37 ± 8,42 ^{aA}	56,98 ± 3,73 ^{aA}	56,11 ± 0,01 ^{aA}
SA ₂	58,43 ± 2,94 ^{aA}	60,50 ± 9,79 ^{aA}	57,89 ± 9,02 ^{aA}

S: soja, A: arroz, SA₁: 75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Estudos anteriores corroboram essas mesmas observações, indicando que, durante a termoxidação, pode ocorrer aumento nos compostos fenólicos totais devido à decomposição de antioxidantes como tocoferóis, resultando em maiores concentrações de compostos fenólicos detectáveis (Corbu; Rotaru; Nour, 2020). Michiu et al. (2022) observaram que os compostos fenólicos atuam como antioxidantes, e sua concentração pode aumentar sob certas condições durante o aquecimento. Özcan e Köse (2023) também relataram aumento nos compostos fenólicos totais em óleos de girassol durante o processo de termoxidação.

Observa-se na Tabela 2 que os teores de carotenoides mantiveram-se constantes ao longo do processo de termoxidação, excetuando o óleo de arroz que passou por oscilações. Geralmente, o que acontece é que a degradação térmica ocorre porque carotenoides, como o β-caroteno, são compostos sensíveis ao calor e ao oxigênio. Estudos mostram que a degradação desses compostos segue um padrão previsível durante o aquecimento a altas temperaturas (Gheonea et al., 2020), podendo resultar em perdas consideráveis nas concentrações de carotenoides, comprometendo suas propriedades antioxidantes e sua estabilidade.

Em relação aos óleos puros, no final da termoxidação, o óleo de arroz (A) se destacou com o maior teor de carotenoides, com retenção de aproximadamente 62%, enquanto o óleo de soja (S) apresentou o menor teor, com retenção de apenas 13%. Essa diferença reflete a maior estabilidade do óleo de arroz em comparação ao óleo de soja, indicando perdas mais acentuadas de carotenoides (Symoniuk et al., 2022a).

Entre os óleos compostos, os valores foram estatisticamente semelhantes, indicando comportamento consistente entre as formulações. O óleo composto SA₂ demonstrou

elevada retenção (99%), evidenciando a eficácia das formulações na preservação de carotenoides durante o aquecimento. Esses dados ressaltam o papel dos óleos compostos na preservação dos carotenoides, sugerindo sua eficácia em prolongar a estabilidade oxidativa, evidenciando que combinações específicas podem ampliar o potencial antioxidante dos óleos, reforçando sua estabilidade durante o aquecimento.

Estudos sugerem que a adição de carotenoides naturais, provenientes de extratos de tomate ou algas, pode melhorar a estabilidade antioxidante e a coloração dos óleos submetidos ao aquecimento, ampliando seu potencial para aplicações industriais e alimentícias (Nour et al., 2018; Murillo et al., 2022).

Os tocoferóis são compostos que agem como antioxidantes, aumentando a estabilidade oxidativa de óleos vegetais, reduzindo a peroxidação de ácidos graxos poli-insaturados e, conseqüentemente, os danos causados pelo radical peroxila ($\text{ROO}^\bullet$) ao endotélio vascular e tecido cardíaco (Clarkson; Thompson, 2000). Porém, de acordo com Jung e Min (1990), essa ação é dependente da concentração, sendo consideradas ótimas 100 mg/kg para α -, 250 mg/kg para γ - e 500 mg/kg para δ -tocoferol à temperatura de 55°C. Conforme Tabela 3, foram detectados os isômeros α -, γ - e δ -tocoferol nos óleos termoxidados, cujos cromatogramas encontram-se ilustrados na Figura 2.

Tabela 3 - Perfil de tocoferóis e vitamina E para os óleos sob aquecimento a 180°C.

Óleos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	20
<i>α-tocoferol (mg/kg)</i>			
S	47,00 $\pm$ 0,01 ^{aD}	10,07 $\pm$ 0,01 ^{bD}	1,15 $\pm$ 0,05 ^{cD}
A	96,73 $\pm$ 0,01 ^{aA}	60,14 $\pm$ 0,01 ^{bA}	20,18 $\pm$ 0,01 ^{cA}
SA ₁	60,46 $\pm$ 0,04 ^{aC}	19,54 $\pm$ 0,12 ^{bC}	2,35 $\pm$ 0,04 ^{cC}
SA ₂	66,35 $\pm$ 0,02 ^{aB}	22,21 $\pm$ 0,01 ^{bB}	5,60 $\pm$ 0,01 ^{cB}
<i>γ-tocoferol</i>			
S	186,95 $\pm$ 0,45 ^{aA}	33,60 $\pm$ 0,01 ^{bD}	3,99 $\pm$ 0,01 ^{cD}
A	111,28 $\pm$ 0,01 ^{aD}	52,70 $\pm$ 0,01 ^{bA}	12,23 $\pm$ 0,03 ^{cA}
SA ₁	161,96 $\pm$ 0,03 ^{aB}	50,77 $\pm$ 0,03 ^{bB}	7,48 $\pm$ 0,01 ^{cC}
SA ₂	132,47 $\pm$ 0,19 ^{aC}	42,83 $\pm$ 0,01 ^{bC}	11,30 $\pm$ 0,01 ^{cB}
<i>δ-tocoferol</i>			
S	52,23 $\pm$ 0,01 ^{aA}	33,04 $\pm$ 0,01 ^{bB}	21,30 $\pm$ 0,01 ^{cC}
A	37,19 $\pm$ 0,01 ^{aD}	31,86 $\pm$ 0,01 ^{bD}	23,37 $\pm$ 0,01 ^{cB}
SA ₁	48,92 $\pm$ 0,01 ^{aB}	34,22 $\pm$ 0,01 ^{bA}	15,60 $\pm$ 0,05 ^{cD}
SA ₂	40,34 $\pm$ 0,02 ^{aC}	32,66 $\pm$ 0,02 ^{bC}	27,13 $\pm$ 0,01 ^{cA}
<i>Totais</i>			
S	286,19 $\pm$ 0,67 ^{aA}	76,72 $\pm$ 0,01 ^{bD}	26,45 $\pm$ 0,04 ^{cC}
A	245,20 $\pm$ 0,01 ^{aC}	144,71 $\pm$ 0,01 ^{bA}	55,78 $\pm$ 0,11 ^{cA}
SA ₁	271,35 $\pm$ 0,01 ^{aB}	104,53 $\pm$ 0,24 ^{bB}	25,44 $\pm$ 0,15 ^{cC}
SA ₂	239,16 $\pm$ 0,17 ^{aD}	97,70 $\pm$ 0,01 ^{bC}	44,03 $\pm$ 0,01 ^{cB}
<i>Vitamina E*</i>			
S	72,97 $\pm$ 0,04 ^{aD}	14,95 $\pm$ 0,01 ^{bD}	0,73 $\pm$ 0,01 ^{cC}
A	112,24 $\pm$ 0,01 ^{aA}	67,62 $\pm$ 0,01 ^{bA}	22,06 $\pm$ 0,02 ^{cA}
SA ₁	82,99 $\pm$ 0,04 ^{aC}	26,77 $\pm$ 0,14 ^{bC}	0,14 $\pm$ 0,01 ^{cD}
SA ₂	84,78 $\pm$ 0,04 ^{aB}	28,35 $\pm$ 0,01 ^{bB}	1,79 $\pm$ 0,01 ^{cB}

S: soja, A: arroz, SA₁: 75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

*expressa como alfa tocol.

Médias $\pm$ desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

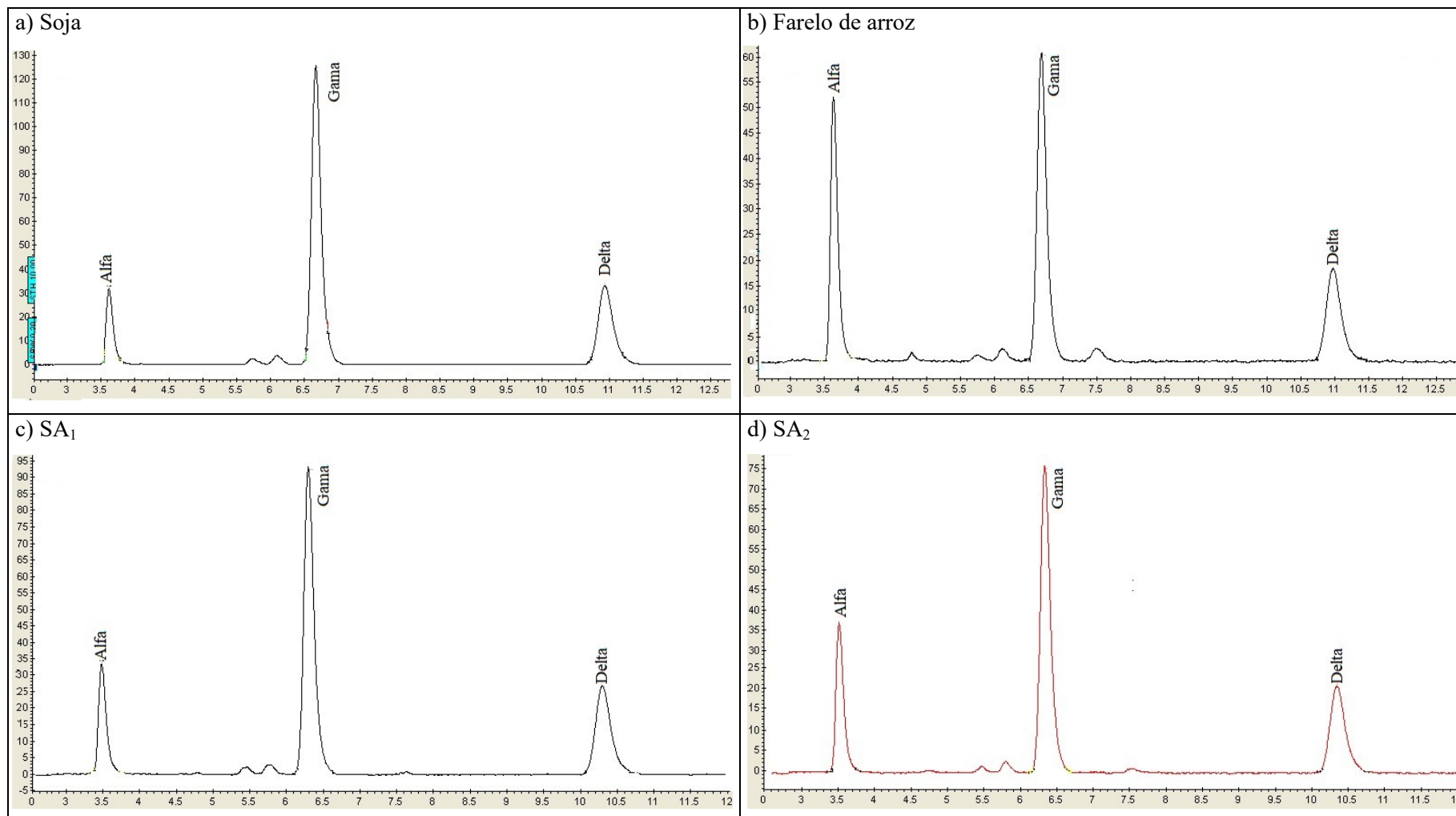


Figura 2 – Cromatogramas dos perfis de tocoferóis dos óleos de soja (a), farelo de arroz (b), SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

O α -tocoferol, conhecido por sua baixa estabilidade térmica, foi rapidamente degradado em todos os óleos. O óleo de soja apresentou perda superior a 95% desse isômero em 20 horas de aquecimento, corroborando com estudos prévios que apontam a rápida degradação do α -tocoferol em temperaturas mais elevadas (Kmiecik et al., 2019). Este comportamento reflete sua menor capacidade antioxidante em condições de aquecimento prolongado (Schmidt; Pokorný, 2005). Segundo Martins (2006), sua estabilidade diminui pela metade a cada 10°C, quando acima de 40°C. No presente estudo, o aquecimento a 180°C intensificou demasiadamente sua degradação, evidenciando sua alta sensibilidade térmica.

De acordo com a Figura 3a, os resultados indicam que o óleo de arroz (A) foi o mais eficiente na retenção de α -tocoferol, com 20,86%. Em contraste, o óleo de soja (S) apresentou baixa retenção (2,45%), refletindo a baixa capacidade das formulações em preservar o isômero durante a termoxidação.

Por outro lado, o γ -tocoferol foi o isômero majoritário em todos os óleos, sobressaindo, inicialmente, o óleo de soja (S) com 186,95 mg/kg. Apesar disso, os óleos apresentaram baixa resistência térmica, sobretudo o de soja (A) com apenas 2,13% de retenção em 20 horas de termoxidação (Figura 3b).

Apesar do δ -tocoferol estar presente em menores concentrações, suas perdas foram progressivas ao longo do aquecimento (Figura 3c). Porém, foi o isômero que apresentou maiores taxas de retenção (40,78-67,25%), sobressaindo o óleo de arroz (A) e o óleo composto SA₂, com 62,84 e 67,25%, respectivamente, o que evidencia a sua maior estabilidade térmica. Estudos como os de Szydłowska-Czerniak et al. (2022) reforçam que a composição do perfil lipídico, incluindo o grau de insaturação e a presença de outros compostos bioativos, desempenha um papel fundamental na retenção ou ausência de determinados tocoferóis.

Os teores totais de tocoferóis diminuíram significativamente em todos os óleos ao longo do aquecimento (Figura 3d). Inicialmente, destacam-se com maiores teores o óleo de soja (S) e a mistura SA₁, com 286,19 e 271,35 mg/kg, respectivamente. Porém, ao final de 20 horas de termoxidação, suas retenções foram as mais baixas, equivalentes ao redor de somente 9%, sugerindo que a adição de óleo de arroz não proporcionou proteção adicional significativa aos tocoferóis totais durante o aquecimento.

A vitamina E, amplamente reconhecida por seu papel antioxidante na proteção contra a peroxidação lipídica (Schmidt; Pokorný, 2005), apresentou reduções significativas em todos os óleos após 20 horas de termoxidação. Inicialmente, o óleo de arroz (A) apresentou quantidade mais expressiva de vitamina E, e, ainda, foi o que obteve maior retenção, 19,65%, em 20 horas de aquecimento. Contudo, os demais óleos apresentaram perdas superiores a 97%, refletindo sua menor estabilidade térmica.

DPPH e FRAP

No método de DPPH* mede-se a captação de um radical através da diminuição da absorbância, que acontece devido à redução de um antioxidante ou por reação com radicais. Pode-se observar na Tabela 4 que, a atividade antioxidante dos óleos reduziu de forma significativa ao longo do aquecimento.

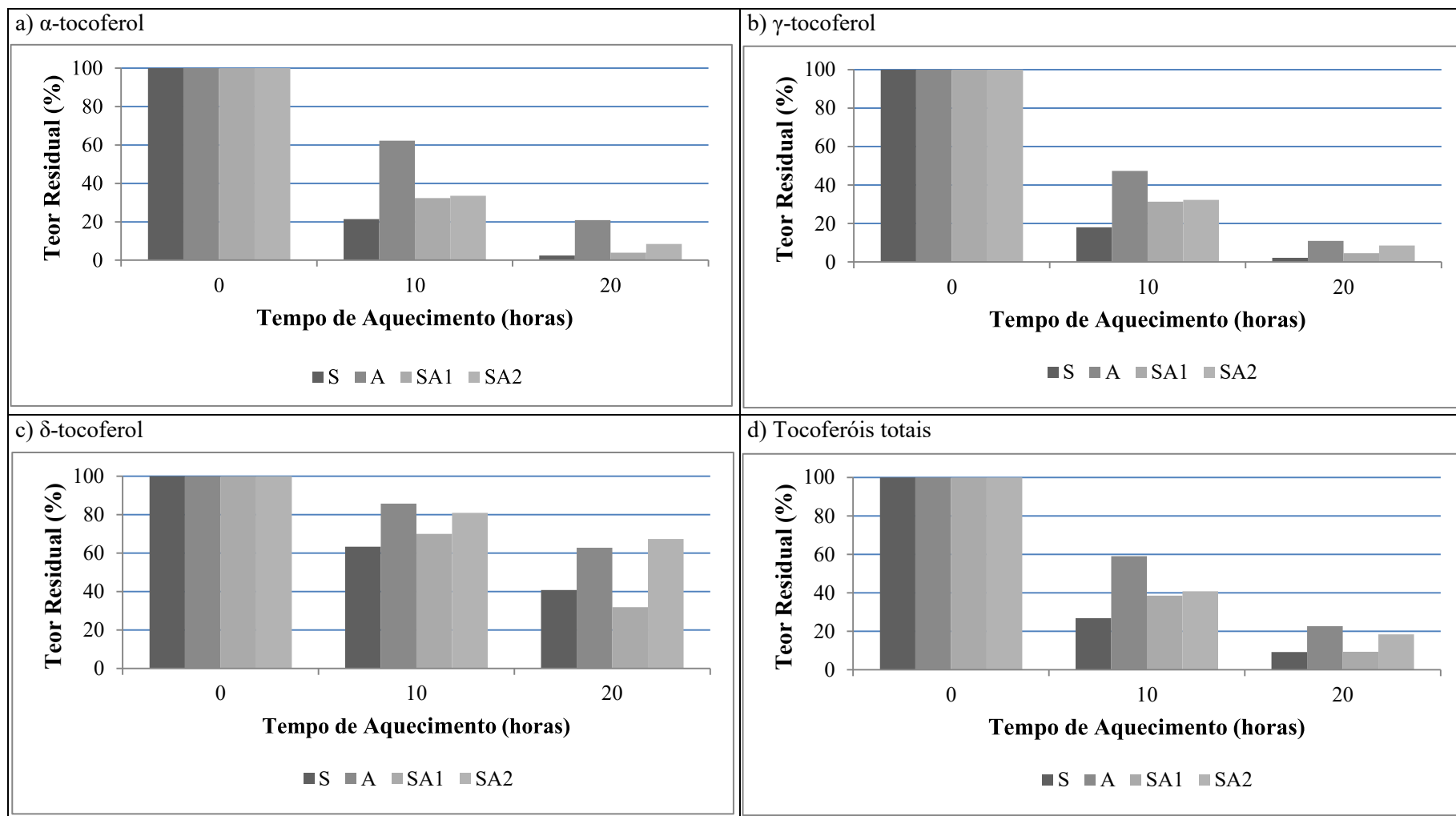


Figura 3 - Retenções de tocoferóis e seus homólogos dos óleos ao final da termoxidação a 180°C. S: soja, A: arroz, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Tabela 4 - Atividade antioxidante por DPPH e FRAP para os óleos sob aquecimento a 180°C.

Óleos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	20
<i>DPPH (%)</i>			
S	82,39 ± 2,02 ^{aAB}	52,13 ± 0,15 ^{bC}	31,17 ± 0,02 ^{cB}
A	84,25 ± 0,86 ^{aA}	68,38 ± 0,39 ^{bA}	39,80 ± 0,09 ^{cA}
SA ₁	63,73 ± 0,01 ^{aC}	60,55 ± 0,01 ^{bB}	27,45 ± 3,07 ^{cC}
SA ₂	80,58 ± 1,64 ^{aB}	60,17 ± 0,86 ^{bB}	30,36 ± 2,58 ^{cBC}
<i>FRAP (μMol Trolox/100 g)</i>			
S	113,99 ± 1,44 ^{cC}	125,24 ± 3,38 ^{bC}	164,69 ± 6,84 ^{aA}
A	95,04 ± 0,50 ^{cD}	181,29 ± 2,64 ^{aA}	116,09 ± 3,80 ^{bC}
SA ₁	171,54 ± 0,01 ^{aA}	154,19 ± 0,40 ^{bB}	130,94 ± 0,98 ^{cB}
SA ₂	165,89 ± 1,80 ^{aB}	149,54 ± 0,18 ^{bB}	126,64 ± 0,01 ^{cB}

S: soja, A: arroz, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

Inicialmente, o óleo de arroz, seguidos por soja e SA₂ sobressaíram com maiores teores de DPPH* (> 80%). Além do mais, o óleo de arroz destacou-se por manter uma elevada capacidade antioxidante ao longo de todo o período de aquecimento. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de compostos como γ -orizanol e tocoferóis, conhecidos por sua eficiência na neutralização de radicais livres. Estudos prévios corroboram essa observação, destacando o farelo de arroz como uma fonte rica em antioxidantes que promovem resistência significativa à degradação térmica (Li et al., 2014; Sharma; Chakkaravarthi; Bhattacharya, 2023).

A Tabela 4 apresenta a capacidade antioxidante dos óleos, medida pelo método FRAP, ao longo do aquecimento. Inicialmente, observa-se que os óleos SA₁ e SA₂ destacaram-se por exibirem as maiores capacidades antioxidantes, atribuídas à presença de compostos bioativos, como tocoferóis e carotenoides, conhecidos por suas propriedades antioxidantes robustas.

Com o decorrer do aquecimento, notou-se uma diminuição na capacidade antioxidante dos óleos, especialmente em SA₁ e SA₂, que apresentaram os menores valores finais. Esta diminuição pode ser atribuída à degradação térmica dos compostos antioxidantes presentes nos óleos, como observado em estudos recentes. Melchior et al. (2023) relataram que a atividade antioxidante medida pelo FRAP em óleos essenciais diminui significativamente com o tempo de aquecimento, refletindo a degradação dos antioxidantes naturais.

CONCLUSÕES

As análises físico-químicas realizadas nos óleos puros demonstraram que o óleo de arroz (A), ao final do ensaio de termoxidação, obteve menores índices de peróxidos, compostos polares totais, estabilidade oxidativa e Totox, indicando maior resistência à formação de produtos primários e secundários da oxidação. Além disso, apresentou maiores

retenções de carotenoides totais, tocoferóis totais e, ainda, conseguiu cerca de 40% de atividade antioxidante por DPPH, em 20 horas de aquecimento.

Os óleos compostos, SA₁ e SA₂, minimizaram os índices de compostos primários e secundários de degradação, e quando comparados ao óleo de soja (S), conseguiram reduzir em 23% a formação de compostos polares totais ao final do processo. Apesar de ambos os óleos apresentarem comportamento bastante similar, ao comparar os óleos compostos, o SA₂ apresentou maior índice de estabilidade oxidativa e teor de tocoferóis totais, enquanto o SA₁ apresentou menor índice de peróxidos ao final de 20 horas de termoxidação.

Esses resultados evidenciam que os óleos compostos com arroz, em proporções adequadas, apresentam maior resistência à oxidação em altas temperaturas e que podem contribuir para melhorar suas características físico-químicas e provável melhoria na qualidade nutricional, uma vez que mais compostos bioativos poderão estar presentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

AL AMIN, M.; ALI, M. A.; ALAM, M. S.; NAHAR, A. Oxidative degradation of sunflower oil blended with roasted sesame oil during heating at frying temperature. **Grain & Oil Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 34–42, 2023.

ALY, A. A.; ALI, H. G. M.; ABDELDAIEM, M. Improvement of the sunflower oil stability by blending with moringa or sesame oils. **Food Chemistry**, v. 344, p. 128648, 2021.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 6. ed. Champaign: AOCS Press, 2009.

BANZATO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 2006.

BARANI, M.; BONETTI, R.; PARKER, W. O. Thermal oxidation of model molecules to reveal vegetable oil polymerization studied by NMR spectroscopy and self-diffusion. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 100, n. 7, p. 551–560, 2023.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Informe Técnico n.º 11, de 5 de outubro de 2004. Dispõe sobre os limites máximos permitidos para compostos polares totais em óleos aquecidos. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2004. Disponível em: <http://bit.ly/3VYUArI>. Acesso em: 22 mar. 2025.

CHEN, L. Y.; CHENG, C. W.; LIANG, J. Y. Effect of esterification condensation on the Folin-Ciocalteu method for the quantitative measurement of total phenols. **Food Chemistry**, v. 170, p. 10-15, 2015.

CLARKSON, P. M.; THOMPSON, H. S. Antioxidants: what role do they play in physical activity and health? **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 72, n. 2, p. 637S-646S, 2000.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: Codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

CORBU, A. R.; ROTARU, A.; NOUR, V. Edible vegetable oils enriched with carotenoids extracted from by-products of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* ssp. *sinensis*): the investigation of some characteristic properties, oxidative stability and the effect on thermal behaviour. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 2, p. 735-747, 2020.

GHEONEA (DIMA), I.; APRODU, I.; ENACHI, E.; HORINCAR, G.; BOLEA, C. A.; BAHRIM, G. E.; RÂPEANU, G.; STÂNCIUC, N. Investigations on thermostability of carotenoids from tomato peels in oils using a kinetic approach. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 44, n. 1, 2020.

GHOSH, M.; UPADHYAY, R.; MAHATO, D. K.; MISHRA, H. N. Thermal and oxidative stability assessment of synergistic blends of sunflower and sesame oils tailored for nutritionally stable composition of omega fatty acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2019.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v.77, n.4, p. 503-510, 2002.

HUANG, J.; CHEN, C.; ZHAO, Z.; LI, X.; WANG, X.; JIN, Q.; TANG, J. Inhibition effect of oryzanol on the degradation of tocopherol and the oxidation kinetic of rice bran oils with different content of oryzanol and tocopherol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 124, n. 5, 2022.

HUSSAIN, S. A.; HAMEED, A.; AJMAL, I.; NOSHEEN, S.; SULERIA, H. A. R.; SONG, Y. Effects of sesame seed extract as a natural antioxidant on the oxidative stability of sunflower oil. **Journal of Food Science and Technology**, 2018.

JORGE, N. **Química e tecnologia de óleos vegetais**. São Paulo: Cultura acadêmica, 2009. 163 p.

JUNG, M. Y.; MIN, D. B. Effects of α , γ , e δ tocopherols on oxidative stability of soybean oil. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 5, p. 1464-1465, 1990.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KMIECIK, D.; FEDKO, M.; SIGER, A.; KULCZYŃSKI, B. Degradation of tocopherol molecules and its impact on the polymerization of triacylglycerols during heat treatment of oil. **Molecules**, v. 24, n. 24, p. 4555, 2019.

LI, Y.; MA, W.-J.; QI, B.-K.; ROKAYYA, S.; LI, D.; WANG, J.; FENG, H.-X.; SUI, X.-N.; JIANG, L.-Z. Blending of soybean oil with selected vegetable oils: impact on oxidative

stability and radical scavenging activity. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v. 15, n. 6, p. 2583–2589, 2014.

LIU, X.-T.; YANG, C.; LIU, J.; LIU, Y.-X.; SHANG, S.; HUA, F.; LV, X.-X. The antioxidant and antisenescence activities of physically refined rice bran oil surpass those of the combination of γ -oryzanol, α -tocopherol and sitosterol. **CyTA - Journal of Food**, v. 21, n. 1, p. 410–417, 2023.

MARTINS, P. F. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitosteróis por meio da destilação molecular**. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MASZEWSKA, M.; FLOROWSKA, A.; DŁUŻEWSKA, E.; WRONIAK, M.; MARCINIAK-LUKASIAK, K.; ŻBIKOWSKA, A. Oxidative stability of selected edible oils. **Molecules**, v. 23, n. 7, p. 1746, 2018.

McLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

MELCHIOR, C.; FRANCISCATO, L. M. S. dos S.; BARBOSA, V. A.; SILVA, M. R. Da; BITTENCOURT, P. R. S.; BARROS, B. C. B.; PICOLLOTO, A. M.; MORITZ, C. M. F. Chemical composition and thermal properties of commercial essential oils and their antimicrobial and antioxidant activities. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 1, p. e15412139694, 2023.

METZNER-UNGUREANU, C. R.; POIANA, M. A.; COCAN, I.; LUPITU, A. I.; ALEXA, E.; MOIGRADEAN, D. Strategies to improve the thermo-oxidative stability of sunflower oil by exploiting the antioxidant potential of blueberries processing byproducts. **Molecules**, v. 25, n. 23, p. 56-88, 2020.

MICHIU, D.; SOCACIU, M.-I.; FOGARASI, M.; JIMBOREAN, A. M.; RANGA, F.; MUREŞAN, V.; SEMENIUC, C. A. Implementation of an analytical method for spectrophotometric evaluation of total phenolic content in essential oils. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1345, 2022.

MURILLO, M. C.; GARCÍA, A. B.; LAFARGA, T.; MELGOSA, M.; BERMEJO, R. Color of extra virgin olive oils enriched with carotenoids from microalgae: influence of ultraviolet exposure and heating. **Grasas y Aceites**, v. 73, n. 2, p. e455, 2022.

NOUR, V.; CORBU, A. R.; ROTARU, P.; KARAGEORGOU, I.; LALAS, S. Effect of carotenoids, extracted from dry tomato waste, on the stability and characteristics of various vegetable oils. **Grasas y Aceites**, v. 69, n. 1, p. 238, 2018.

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; MENDES, F. M. Avaliação dos óleos e gorduras de fritura de estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP. As boas práticas de fritura estão sendo atendidas? **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 1, p. 47-55, 2010.

ÖZCAN, M. M.; KÖSE, N. Monitoring of changes in physico-chemical properties, fatty acids and phenolic compounds of unroasted and roasted sunflower oils obtained by enzyme

and ultrasonic extraction systems. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 17, n. 1, p. 849–862, 2023.

PARRY, J. W.; SU, L.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

POP, F.; SEMENIUC, C. A. Oxidative stability of avocado and peanut oils under different heating temperatures. **Revista de Chimie**, v. 73, n. 1, p. 1–8, 2022.

RAMROUDI, F.; YASINI ARDAKANI, S. A.; DEGHANI-TAFTI, A.; KHALILI SADRAHABAD, E. Investigation of the physicochemical properties of vegetable oils blended with sesame oil and their oxidative stability during frying. **International Journal of Food Science**, v. 2022, p. 1–8, 2022.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. 1. ed. Washington: ILSI Press, 2001. 64 p.

SCHMIDT, S.; POKORNÝ, J. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids - a review. **Czech Journal of Food Science**, v. 23, n. 3, p. 93-102, 2005.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son, 2005. p. 3616.

SHARMA, S.; CHAKKARAVARTHI, S.; BHATTACHARYA, B. Enhancement of oxidative stability of soybean oil via nano-emulsification of eggplant peel extract: process development and application. **Food Chemistry**, v. 402, p. 134249, 2023.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZŁYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; MOMOT, M.; STAWICKA, B.; RABIEJ-KOZIOŁ, D. Effects of the chemical composition on the antioxidant and sensory characteristics and oxidative stability of cold-pressed black cumin oils. **Antioxidants**, v. 11, n. 8, p. 1556, 2022.

UGURU, H.; AKPOKODJE, O. I.; HEMDAN, D. I.; SAMI, R.; HELAL, M.; ALJAHANI, A. H.; ASHOUR, A. A.; ALGEHAINY, N. A. Effectiveness of plant oil in stabilizing the antioxidants, phenolic compounds and antimicrobial effects of groundnut (*Arachis hypogaea* L.) oil. **Materials Express**, v. 13, n. 4, p. 704-716, 2023.

VALI ZADE, S.; FOROOGHI, E.; RANJBAR, M.; JANNAT, B.; RASTEGAR, H.; ABDOLLAHI, H. Unveiling the oxidative degradation profiles of vegetable oils under

thermal stress via Raman spectroscopy and machine learning methods. **Microchemical Journal**, v. 204, p. 111028, 2024.

WANG, Y.; DIMKPA, C.; DENG, C.; ELMER, W. H.; GARDEA-TORRESDEY, J.; WHITE, J. C. Impact of engineered nanomaterials on rice (*Oryza sativa* L.): A critical review of current knowledge. **Environmental Pollution**, v. 297, p. 118738, 2022.

WEI, C.; WANG, X.; AI, Y.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; ZHOU, Y.; LU, S.; GU, H.; ZHANG, X.; LUO, X.; XU, G.; LI, X. Effect of oleic/linoleic acid ratio on simultaneous formation of epoxy fatty acids and polar compounds in deep frying oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 187, p. 115389, 2023.

WEN, Y.; XU, L.; XUE, C.; JIANG, X.; WEI, Z. Assessing the impact of oil types and grades on tocopherol and tocotrienol contents in vegetable oils with chemometric methods. **Molecules**, v. 25, n. 21, p. 5076, 2020.

ZAUNSCHIRM, M.; PIGNITTER, M.; KIENESBERGER, J.; HERNLER, N.; RIEGGER, C.; EGGERSDORFER, M.; SOMOZA, V. Contribution of the ratio of tocopherol homologs to the oxidative stability of commercial vegetable oils. **Molecules**, v. 23, n. 1, p. 206, 2018.

ZHAO, Q.; WANG, M.; ZHANG, W.; ZHAO, W.; YANG, R. Impact of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine on the oxidative stability of stripped peanut oil and bulk peanut oil. **Food Chemistry**, v. 301, p. 125962, 2019.

ZUFAROV, O.; SERKAYEV, K. Determination of oxidative stability of crude and refined vegetable oils by Rancimat. **Chemical Technology, Control and Management**, v. 2023, n. 5, p. 11-16, 2023.

Capítulo 10

AVALIAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SEMENTES DE *Hibiscus sabdariffa* L.

Patricia Joho Hiromoto¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: O interesse atual por antioxidantes naturais de fontes vegetais vem crescendo no Brasil, principalmente por antioxidantes bioativos. O *Hibiscus sabdariffa* L. (hibisco) é rico em compostos bioativos, além de possuir propriedades antioxidantes e antimicrobianas. O cálice é a parte da planta mais utilizada, devido seu elevado teor de compostos fenólicos, e suas sementes são ricas em ácidos graxos poli-insaturados, sendo consideradas como subproduto da indústria. Este trabalho teve como objetivo caracterizar os compostos bioativos do óleo extraído das sementes de *H. sabdariffa*. O óleo das sementes de *H. sabdariffa* foi extraído por meio do método proposto por Bligh & Dyer. Para tanto, o óleo foi avaliado quanto ao teor de clorofila, perfil de ácidos graxos, teores de fitosteróis e tocoferóis. As sementes de *H. sabdariffa* são uma boa fonte de lipídios. O óleo de *H. sabdariffa* demonstrou valores relevantes de clorofila e foi classificado como do tipo insaturado (> 60%), constituído essencialmente pelos ácidos graxos oleico C18:1 (26,10 %) e linoléico C18:2 (35,04 %). Embora o óleo de *H. sabdariffa* não tenha apresentado valores significativos de fitosteróis, apresentou teores expressivos de tocoferóis totais (465,78 mg/kg), sobretudo de α -tocoferol (356,55 mg/kg), o que pode garantir sua aplicação nas indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética.

Palavras-chave: Ácidos graxos, fitosteróis, tocoferóis.

INTRODUÇÃO

O *Hibiscus sabdariffa* L. (hibisco) também conhecido popularmente como vinagreira, Roselle, azedinha, groselheira, é uma espécie vegetal pertencente à família *Malvaceae* e cultivada em regiões tropicais e subtropicais (Ismail; Ikram; Nazri, 2008). A planta é rica em compostos bioativos, vitaminas e minerais tem poder antioxidante, diurético e antimicrobiano (Borrás-Linares et al., 2015). É utilizado em diferentes preparações culinárias como chás, vinhos, geleias, sorvetes e sucos (Duarte; Botelho; Akutsu, 2019). No Maranhão, as folhas do hibisco também são muito utilizadas na culinária tradicional como ingrediente base para preparação do arroz de cuxá. Além disso, são utilizadas pela indústria farmacêutica para fabricação de produtos para aliviar sintomas de bronquite e tosse (Riaz; Chopra, 2018).

As partes da planta mais utilizadas são as folhas e os cálices, caracterizadas por uma coloração avermelhada e um sabor adstringente, o que chama a atenção das indústrias farmacêutica e alimentícia. Os cálices de *H. sabdariffa* apresentam elevado teor de compostos fenólicos, ácidos orgânicos, vitamina C e antocianinas, responsáveis pela capacidade antioxidante e pela coloração vermelha dos cálices, conforme Figura 1a (Sellappan; Akoh; Krewer, 2002; Arroyo et al., 2011; Borrás-Linares et al., 2015). Estudos mostram que os cálices de hibisco apresentam diversos benefícios para a saúde atuando como antioxidante (Al-Hashimi, 2012; Hiromoto; Umeda; Jorge, 2021), hepatoprotetor (Ezzat et al., 2016), anti-inflamatório (Shen et al., 2016), antibacteriano, antifúngico, anti-hipertensivo (Wahabi et al., 2010) e antitumoral (Malacrida et al., 2016).

As sementes apresentam formato de rim, coloração marrom-clara, 3 a 5 mm de comprimento e pesam aproximadamente 5 g (Figura 1b). São ricas em ácidos graxos poli-insaturados e antioxidantes lipossolúveis, em especial o δ -tocoferol (Mohamed et al., 2007; Mahadevan; Shivali; Kamboj, 2009). São compostas de 18,8-22,3% de proteínas, 19,1-22,8% de lipídios e 39,45-42,6% de fibras, e ricas em minerais como cálcio, ferro, fósforo e magnésio (Mahadevan; Shivali; Kamboj, 2009). Além disso, o óleo de sementes de hibisco é rico em clorofila (Figura 1c), um grupo de diferentes pigmentos verdes típicos em organismos que realizam fotossíntese, com propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e antimutagênicas presentes nos vegetais (Cruz; Casal, 2018).

Por isso, o conteúdo de clorofila é considerado um parâmetro de qualidade, devendo ser removida durante o processo de refino para aumentar a estabilidade oxidativa do óleo. Esses pigmentos promovem a autooxidação do óleo quando expostos à luz, devido às suas características fotossensibilizantes do anel porfirina dessas moléculas facilitando a formação de oxigênio *singlete* (Gomes et al., 2003).

As sementes de hibisco muitas vezes são removidas e descartadas como subproduto concomitante ao cultivo em larga escala. Por isso, a importância em realizar estudos com as sementes, a fim de utilizar o óleo como ingrediente para consumo na gastronomia.

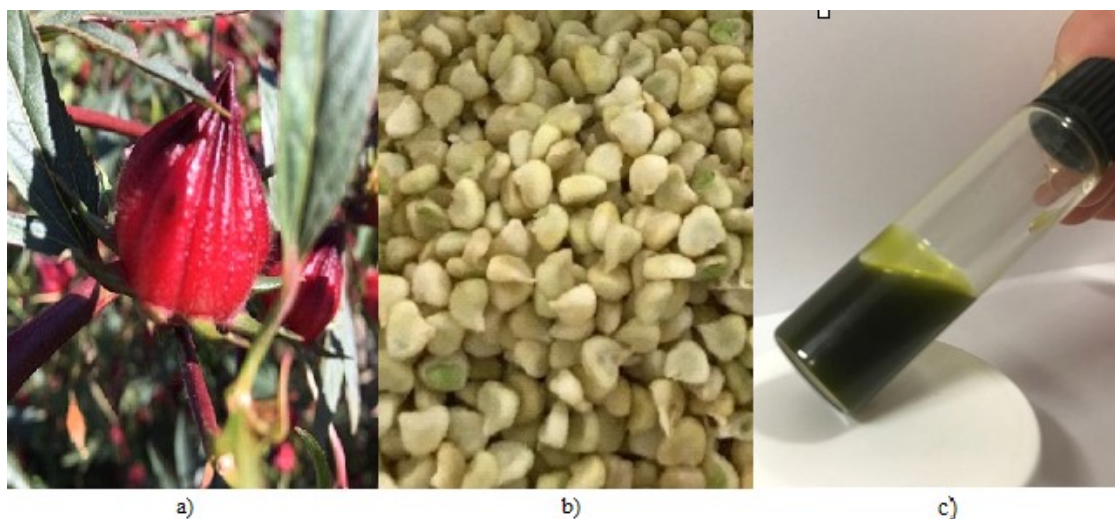


Figura 1 - Hibisco: planta (a), sementes (b) e óleo (c).

MATERIAL E MÉTODOS

Sementes

As sementes de *H. sabdariffa* foram provenientes de plantas cultivadas no sítio São Bom Jesus, localizado na cidade de Barretos, SP, Brasil (latitude 20°51'50'' S e longitude 48°63'64'' O), safra 2017.

Após higienização com água corrente, os frutos com sementes foram separados e cortados em pequenos pedaços de 3 cm e as sementes foram separadas dos frutos, lavadas com água corrente e secas em estufa (modelo MA-035, Marconi, Piracicaba, Brasil) a 40°C durante 48 horas. Em seguida, as sementes foram trituradas em mini processador de alimentos (modelo MPR514, Cadence, Balneário Piçarras, Brasil) até a obtenção de um pó homogêneo.

Extração do óleo

O óleo das sementes de *H. sabdariffa* foi extraído por meio do método proposto por Bligh e Dyer (1959). Dez gramas de sementes secas e trituradas foram pesados e adicionados de 40 mL de clorofórmio, 80 mL de metanol e 32 mL de água destilada. Essa mistura foi colocada em mesa agitadora orbital (modelo TE-141, Tecnal, Piracicaba, Brasil) por 30 minutos. Novamente foram adicionados 40 mL de clorofórmio e 40 mL de sulfato de sódio, sob agitação por 2 minutos.

Após o processo de extração, a mistura de solvente e óleo foi filtrada empregando filtro de papel contendo sulfato de sódio anidro. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida a 40°C e o óleo bruto obtido foi acondicionado em vidro âmbar, inertizado com nitrogênio gasoso e armazenado a -18°C para posterior realização das análises.

Análise de clorofila

A análise de clorofila foi feita de acordo com o método da AOCS Ch 4-91 (2009) por meio da leitura por espectrofotômetro (modelo UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão), nos comprimentos de onda de 630, 670 e 710 nm. O resultado foi expresso em

mg/kg pelo seguinte cálculo: $C = [A_{670} - (A_{630} + A_{710})/2]/0,1016 \times L$, onde, C é a concentração de pigmentos em mg/kg de óleo, A é a absorvância em seus respectivos comprimentos de onda e L é a espessura da cubeta em cm.

Perfil de ácidos graxos

Foi determinada pelo método da AOCS Ce 2-66 (2009) por meio de cromatografia em fase gasosa com esterificação prévia das amostras. O método consiste em metilação alcalina da amostra, seguida por metilação ácida e extração com n-hexano. Para a análise cromatográfica de ácidos graxos utilizou-se cromatógrafo gasoso, (modelo GC 3900, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), equipado com detector de ionização de chama, injetor e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,20 µm. A temperatura inicial da coluna foi 90°C por 4 minutos, aquecida a 10°C/min até 195°C e mantida em isoterma durante 16 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 230 e 250°C, respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação dos tempos de retenção de padrões puros de ésteres metílicos de ácidos graxos com os componentes separados das amostras e a quantificação foi feita por normalização de área (%). Utilizando-se como padrão ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), com pureza entre 99,1 e 99,9%.

Perfil de fitosteróis

Determinada por cromatografia gasosa, a partir da matéria insaponificável, realizada conforme Duchateau et al. (2002). Foi utilizado cromatógrafo a gás (modelo GC-2010 Plus, Shimadzu, Tóquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, injetor e amostrador automático. Os compostos foram separados em coluna capilar de sílica fundida Restek RTX 5, de 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 µm. A temperatura da coluna inicializou-se em 100°C por 2 min, aquecida a 15°C/min até 260°C e mantida em isoterma durante 35 minutos. As temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram 280 e 320°C, respectivamente. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 40 mL/min. Os fitosteróis foram identificados por comparação dos tempos de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi feita por padronização interna (β -colestanol = 5α -cholestano-3 β -ol, grau de pureza de 95%) com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de campesterol, estigmasterol, β -sitosterol e estigmastanol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), com grau de pureza de 99, 95, 98 e 97,4%, respectivamente. Os teores de fitosteróis individuais foram expressos como mg/kg de óleo.

Perfil de tocoferóis

A análise de determinação de tocoferóis foi feita pelo método AOCS Ce 8-89 (2009) utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo ProStar 210, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) equipado com detector de fluorescência. Foi utilizada

coluna de aço inox, empacotada com sílica (marca Microsorb 100 Si, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) de 250 x 4,6 mm x 5 µm, fluxo de 1,2 mL/min e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm e como fase móvel foi utilizado o n-hexano/álcool isopropílico (95,5:0,5 v/v). A identificação de tocoferóis foi feita por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), com grau de pureza de 99,9, 98, 99,4, e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis foram expressos em mg/kg de óleo.

Análise estatística

Os resultados das determinações analíticas, em triplicata, foram expressos em média $\pm$ DP (desvio padrão).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Tabela 1, o teor de óleo obtido nas sementes de *H. sabdariffa* foi de 20%, similar aos estudos de Nzikou et al. (2011) e Mohamed et al. (2007) que encontraram rendimentos de 20 e 19% para o óleo de *H. sabdariffa*, respectivamente. Por outro lado, segundo Porto, Porretto e Decorti (2013), as sementes de uva possuem menor teor de óleo (14%) quando comparadas com as sementes de *H. sabdariffa*.

Tabela 1 - Médias de teores lipídico, clorofila e ácidos graxos para o óleo de *H. sabdariffa*.

Determinações	Valores obtidos*	Nzikou et al. (2011)
Teor lipídico (%)	20	20,43
Teor de clorofila (mg/kg)	21,24	-
Ácidos graxos (%)		
Mirístico (C14:0)	-	0,31 $\pm$ 0,42
Palmítico (16:0)	33,37 $\pm$ 0,13	21,15 $\pm$ 0,15
Esteárico (18:0)	5,10 $\pm$ 0,01	5,97 $\pm$ 0,21
Oleico (C18:1n9c)	26,10 $\pm$ 0,08	31,84 $\pm$ 0,12
Linoleico (C18:2n6c)	35,04 $\pm$ 0,06	39,16 $\pm$ 0,34
α -linolênico (C18:3n3)	0,41 $\pm$ 0,01	1,57 $\pm$ 0,28
n-9/n-6	0,74	0,81
n-6/n-3	85,46	24,94
Saturados	38,46 $\pm$ 0,13	27,43
Insaturados	61,54 $\pm$ 0,13	72,57
Sat/Ins	1/1,60	1/2,65

*Médias $\pm$ desvios padrões das análises em triplicata.

O óleo de sementes de *H. sabdariffa* é líquido em temperatura ambiente, apresenta coloração esverdeada e é considerado um alimento valioso já que são compostos predominantemente de ácidos oleico e linoleico, além dos fitosteróis, responsáveis pela redução do colesterol dietético (Nyam et al., 2009).

O teor de clorofila presente no óleo de *H. sabdariffa* foi de 21,24 mg/kg, elevado quando comparado ao óleo de abacate (18,96 mg/kg) e ao azeite de oliva (13,53 mg/kg),

ambos com coloração esverdeada (Jorge et al., 2015; Nora; Lynda; Henchiri, 2016).

A quantidade de clorofila presente no óleo de *H. sabdariffa* é considerada alta, tendo em vista que o óleo apresenta coloração esverdeada, porém isso pode influenciar na qualidade do óleo já que a clorofila em grandes concentrações pode atuar como pró-oxidante, reduzindo a estabilidade oxidativa e, conseqüentemente, sua vida útil.

A porcentagem de ácidos graxos insaturados totais no óleo de *H. sabdariffa* foi de 1,6 vezes maior que os saturados. O óleo de sementes de *H. sabdariffa* é constituído por 38,46% de ácidos graxos saturados e 61,54% de insaturados (Tabela 1). Os principais ácidos graxos saturados encontrados no óleo de *H. sabdariffa* foram palmítico (33,37%) e esteárico (5,10%). Este resultado é coerente, já que o palmítico é o ácido graxo saturado mais abundante em óleos vegetais (Orsavova et al., 2015).

A qualidade dos óleos vegetais comestíveis é determinada pela quantidade e composição em ácidos graxos insaturados. Dentre os ácidos graxos insaturados presentes, os majoritários foram o ácido linoleico (35,04%) e oleico (26,10%). A presença de ácidos graxos essenciais é muito importante do ponto de vista nutricional, uma vez que são responsáveis por várias funções no organismo, como a manutenção da membrana celular, função cerebral, síntese de hemoglobina e na divisão celular. Os ácidos graxos essenciais não são sintetizados pelo organismo, sendo necessário serem adquiridos pela dieta (Meinhart et al., 2017).

E quanto maior a quantidade de ácido oleico em relação ao linoleico, melhor a qualidade do óleo, contribuindo nutricionalmente para redução do colesterol total, LDL e triglicérides (Rastogi et al., 2004). No presente estudo, o valor da relação oleico/linoleico (n-9/n-6) foi de 0,74, maior quando comparado ao óleo de feijão preto, que foi de 0,58 (Umeda; Luzia; Jorge, 2018) e muito inferior ao óleo de abacate, 45,6 (Jorge et al., 2015). A relação entre o teor de ácido oleico e linoleico é indicativo de qualidade do óleo, pois quanto maior a quantidade de ácido poli-insaturado em relação ao mono-insaturado, menor é sua vida útil.

Dentre os ácidos graxos essenciais, existem dois tipos: a série dos ácidos graxos n-6, derivada do ácido cis-linoleico (C18:2), e a série dos n-3, derivada do ácido α -linolênico (C18:3) (Undurti; Das, 2006). A relação n-6/n-3 do óleo de *H. sabdariffa* foi de 85,5, valor superior em comparação aos estudos de Nzikou et al. (2011) que obtiveram 24,94 e Martin et al. (2006) que encontraram para os óleos vegetais valores que variaram de 0,2 a 45,1 para os óleos de canola (0,2), soja (7,5), oliva (12,8) e milho (45,1).

Mohamed et al. (2007) avaliaram a caracterização e a atividade antioxidante do óleo de *H. sabdariffa* extraído pelo método de Soxhlet e obtiveram maiores teores de ácidos oleico, 28,67%, e linoleico, 40,10%, quando comparados com este estudo, o que evidencia sobre a influência do método de extração. Nzikou et al. (2011) avaliaram o perfil de ácidos graxos de *H. sabdariffa* L. pelos métodos Blich & Dyer e Soxhlet e, também, encontraram maiores valores para os ácidos graxos oleico e linoleico, 32,06 e 39,31%, respectivamente.

O maior teor de ácidos graxos insaturados presentes no óleo de *H. sabdariffa* é consistente com a quantidade de antioxidantes presentes, evidenciada pela presença de fitosteróis e tocoferóis (Tabelas 2 e 3). É uma importante fonte de ácidos graxos poli-

insaturados, fibras e proteínas que são responsáveis pela redução na absorção do colesterol e do risco de doenças cardiovasculares (Hainida et al., 2008).

Comparando a relação entre o total de ácidos graxos saturados e insaturados (Sat/Ins) deste trabalho pode-se observar que foi inferior aos citados por Malacrida, Kimura e Jorge (2012) para os óleos de sementes de laranja (1/2,08), limão (1/2,96) e tangerina (1/2,40), valores estes mais próximos ao encontrado por Nzikou et al. (2011), ou seja, 1/2,65 (Tabela 1).

Os fitosteróis exercem diversas funções como, por exemplo, a redução de colesterol e propriedades anti-inflamatórias, antibacterianas, antifúngicas, antiulcerativas e antitumorais (Mohamed et al., 2007).

De fato, cerca de 95% dos fitosteróis totais encontrados nos alimentos são compostos de β -sitosterol, campesterol e estigmasterol. Dentre os isômeros de fitosteróis detectados no óleo de *H. sabdariffa*, o β -sitosterol foi o mais abundante (27,71 mg/kg), representando 60,9%, assim como na maioria dos óleos vegetais (Tabela 2). Yang (2009) avaliou o teor de fitosteróis em diversos tipos de castanhas e o β -sitosterol também foi o isômero em maior concentração, seguidos pelo campesterol e estigmasterol.

Tabela 2 - Médias de fitosteróis para o óleo de *H. sabdariffa*.

Fitosteróis	mg/kg	%
<i>Campesterol</i>	8,29 $\pm$ 0,13	18,22
<i>Estigmasterol</i>	3,78 $\pm$ 0,59	8,31
<i>β-sitosterol</i>	27,71 $\pm$ 0,30	60,90
<i>Estigmastanol</i>	5,72 $\pm$ 0,25	12,57
<i>Totais</i>	45,50 $\pm$ 0,67	100

Médias $\pm$ desvios padrões das análises em triplicata.

O isômero β -tocoferol não foi identificado no óleo de *H. sabdariffa* como pode ser observado na Tabela 3. Em contrapartida, o α -tocoferol foi o isômero que apresentou maior quantidade (356,55 mg/kg), seguido pelo γ -tocoferol (109,23 mg/kg). Semelhante ao estudo de Yang (2009) que avaliou o teor de tocoferóis de diferentes tipos de castanhas (amêndoa, castanha do Brasil, nozes, macadâmia, amendoim, pistache) também não encontrou β -tocoferol, e apenas dois isômeros foram detectados, o α - e γ -tocoferol.

Tabela 3 - Médias de tocoferóis para o óleo de *H. sabdariffa*.

Tocoferóis	mg/kg	%
<i>α-tocoferol</i>	356,55 $\pm$ 0,49	76,55
<i>γ-tocoferol</i>	109,23 $\pm$ 0,87	23,45
<i>Totais</i>	465,78 $\pm$ 0,37	100
<i>Vitamina E*</i>	371,44 $\pm$ 0,38	79,74

Médias $\pm$ desvios padrões das análises em triplicata.

*Vitamina E (mg/kg) = α -tocoferol + (β -tocoferol + γ -tocoferol) x 0,25 + δ -tocoferol x 0,01 (Kornsteiner; Wagner; Elmadfa, 2006).

Esta classe de isômeros, além de atuar como antioxidante para proteger o alimento da oxidação e consequentemente conferir estabilidade, ainda é capaz de promover inúmeros benefícios à saúde humana, por meio de sua atividade de vitamina E. A vitamina

E é uma vitamina lipossolúvel responsável pelo combate ao envelhecimento celular, já que retarda os danos causados pelos radicais livres, além de prevenir doenças cardiovasculares e degenerativas (Peh et al., 2016).

O teor de tocoferóis evidenciado pelo óleo de *H. sabdariffa* pode ser convertido para 371,44 mg/kg de vitamina E, expressa em α -tocoferol, por ser o isômero que apresenta a maior atividade de vitamina E em organismos vivos. Conforme *Institute of Medicine* (2000), a ingestão diária recomendada (IDR) de vitamina E para adultos varia de 11 a 15 mg/dia de α -tocoferol. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, o óleo de *H. sabdariffa* pode ser considerado fonte dessa vitamina.

CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que as sementes de *Hibiscus sabdariffa* L. são uma boa fonte de lipídios. O óleo de *H. sabdariffa* demonstrou valores relevantes de clorofila e foi classificado como do tipo insaturado (> 60%), constituído essencialmente pelos ácidos graxos oleico C18:1 (26,10%) e linoléico C18:2 (35,04%). Embora o óleo de *H. sabdariffa* não tenha apresentado valores significativos de fitosteróis, apresentou teores expressivos de tocoferóis, sobretudo de α -tocoferol, o que pode garantir sua aplicação nas indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas de mestrado e produtividade em pesquisa, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- AL-HASHIMI, A. G. Antioxidant and antibacterial activities of *Hibiscus sabdariffa* L. extracts. **African Journal of Food Science**, v. 6, n. 21, p. 506-511, 2012.
- AOCS Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society (2009), American Oil Chemists' Society Press (6th Ed.), Champaign.
- ARROYO, S. F.; MEDINA, I. C. R.; DEBÓN, R. B.; PASINI, F.; JOVEN, J.; MICOL, V.; CARRETERO, A. S.; GUTIÉRREZ, A. F. Quantification of the polyphenolic fraction and *in vitro* antioxidant and *in vivo* anti-hyperlipemic activities of *Hibiscus sabdariffa* aqueous extract. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1490-1495, 2011.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method for total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.
- BORRÁS-LINARES, I.; FERNÁNDEZ-ARROYO, S.; ARRÁEZ-ROMAN, D.; PALMEROS-SUÁREZ, P. A.; DEL VAL-DÍAZ, R.; ANDRADE-GONZÁLES, I.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A.; GÓMEZ-LEYVA, J. F.; SEGURA-CARRETERO, A. Characterization of phenolic compounds, anthocyanidin, antioxidant and antimicrobial activity of 25 varieties of Mexican Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). **Industrial Crops and**

Products, 69, 385-394, 2015.

CRUZ, R.; CASAL, S. Direct analysis of vitamin A, vitamin E, carotenoids, chlorophylls and free sterols in animal and vegetable fats in a single normal-phase liquid chromatographic run. **Journal of Chromatography A**, v. 1565, p. 81-88, 2018.

DUARTE, I. A. E.; BOTELHO, R. B. A.; AKUTSU, R. C. Regional food consumption in the Northeast of Brazil by the low-income population. **Journal of Culinary Science & Technology**, v. 17, n. 2, p. 155-169, 2019.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANCK, C. G.; LOUWER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-bleeds, and raw materials. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

EZZAT, S. M.; SALAMA, M. M.; EL-DIN, S. H. S.; SALEH, S.; EL-LAKKANY, N. M.; HAMMAM, O. A.; SALEM, M. B.; BOTROS, S. S. Metabolic profile and hepatoprotective activity of the anthocyanin-rich extract of *Hibiscus sabdariffa* calyces. **Pharmaceutical Biology**, v. 54, n. 12, p. 3172-3181, 2016.

GOMES, M. S. O.; SINNECKER, P.; TANAKA, R. T.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Effect of harvesting and drying conditions on chlorophyll levels of soybean (*Glycine max* L. Merr). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 1634-1639, 2003.

HAINIDA, K. I. E.; AIMIN, I.; NORMAH, H.; MOHD-ESA, N. Nutritional and amino acid contents of differently treated Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) seeds. **Food Chemistry**, v. 111, n. 4, p. 906-911, 2008.

HIROMOTO, P. J.; UMEDA, W. M.; JORGE, N. Antioxidant activity of phenolic compounds in ethanolic extract of *Hibiscus sabdariffa* L. on oxidative stability of soybean oil. **Current Bioactive Compounds**, v. 17, n. 10, p. 15-21, 2021.

INSTITUTE OF MEDICINE. Dietary Reference Intakes for vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids. Washington (DC): National Academies Press; 2000.

ISMAIL, A.; IKRAM, E. H. K.; NAZRI, H. S. M. Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) seeds: nutritional composition, protein quality and health benefits. **Food – Global Science Books**, v. 2, n. 1, p. 1-16, 2008.

JORGE, T. S.; POLACHINI, T. C.; DIAS, L. S.; JORGE, N.; ROMERO, J. T. Physicochemical and rheological characterization of avocado oils. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 39, n. 4, p. 390-400, 2015.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K. H.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 381-387, 2006.

MAHADEVAN, N.; SHIVALI; KAMBOJ, P. *Hibiscus sabdariffa* Linn. – an overview. **Natural Product Radiance**, v. 8, n. 1, p. 77-83, 2009.

MALACRIDA, C. R.; KIMURA, M.; JORGE, N. Phytochemicals and antioxidant activity of citrus seed oils. **Food Science and Technology Research**, v. 18, n. 3, p. 399-404, 2012.

MALACRIDA, A.; MAGGIONI, D.; CASSETTI, A.; NICOLINI, G.; CAVALETTI, G.; MILOSO, M. Antitumoral effect of *Hibiscus sabdariffa* on human squamous cell carcinoma and multiple myeloma cells. **Nutrition and Cancer**, v. 68, n. 7, p. 1161-1170, 2016.

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

MEINHART, A. D.; SILVEIRA, T. F. F.; MORAES, M. R.; PETRARCA, M. H.; SILVA, L. H.; OLIVEIRA, W. S.; WAGNER, R.; BOLINI, H. M. A.; BRUNS, R. E.; TEIXEIRA FILHO, J.; GODOY, H. T. Optimization of frying oil composition rich in essential fatty acids by mixture design. **LWT - Food Science and Technology**, v. 84, p. 795-803, 2017.

MOHAMED, R.; FERNANDEZ, J.; PINEDA, M.; AGUILAR, M. Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) seed oil is a rich source of gamma-tocopherol. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, p. 207-211, 2007.

NORA, B.; IYNDA, R.; HENCHIRI, C. Analysis of bioactive minor compounds in three olive oils from varieties of olive tree Eastern Algerian (Bouricha, Limli and Blanquette). **Journal of Natural Remedies**, v. 16, n. 4, p. 153-164, 2016.

NYAM, K. L.; TAN, C. P.; LAI, O. M.; LONG, K.; CHE MAN, Y. B. Physicochemical properties and biactive compounds of selected seed oils. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 8, p. 1396-1403, 2009.

NZIKOU, J. M.; BOUANGA-KALOU, G.; MATOS, L.; GANONGO-PO, F. B.; MBOUNGOU-MBOUSSI, P. S.; MOUTOULA, F. E.; PANYOO-AKDOWA, E.; SILOU, T. H.; DESOBRY, S. Characteristics and nutritional evaluation of seed oil from Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) in Congo-Brazzaville. **Current Research Journal of Biological Sciences**, v. 3, n. 2, p. 141-146, 2011.

ORSAVOVA, J.; MISURCOVA, L.; AMBROZOVA, J. V.; VICHA, R.; MLCEK, J. Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 6, p. 12871-12890, 2015.

PEH, H. Y.; TAN, W. S. D.; LIAO, W.; WONG, W. S. F. Vitamin E therapy beyond cancer: tocopherol *versus* tocotrienol. **Pharmacology and Therapeutics**, v. 162, p. 152-169, 2016.

PORTO, C.; PORRETTO, E.; DECORTI, D. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. **Ultrason Sonochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1076-1080, 2013.

RASTOGI, T.; REDDY, K. S.; SPIEGELMAN, D.; PRABHAKARAN, D.; WILLET, W. C.; STAMPFER, M. J.; ASCHERIO, A. Diet and risk of ischemic heart disease in India. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, n. 4, p. 582-592, 2004.

RIAZ, G.; CHOPRA, R. A review on phytochemistry and therapeutic uses of *Hibiscus sabdariffa* L. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 102, p. 575-586, 2018.

SELLAPPAN, S.; AKOH, C. C.; KREWER, G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-Grown blueberries and blackberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 2432-2438, 2002.

SHEN, C. Y.; ZHANG, T. T.; ZHANG, W. L.; JIANG, J. G. Anti-inflammatory activities of essential oil isolated from the calyx of *Hibiscus sabdariffa* L. **Food & Function**, v. 7, n. 10, p. 4451-4459, 2016.

UMEDA, W. M.; LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Evaluation of bioactive compounds in bean oils (*Phaseolus vulgaris* L.) Pérola and BRS Valente varieties. **Current Nutrition & Food Science**, v. 14, n. 1, p. 40-46, 2018.

UNDURTI, N.; DAS, D. Essential fatty acids: biochemistry, physiology and pathology. **Biotechnology Journal**, v. 1, n. 4, p. 420-439, 2006.

WAHABI, H. A.; ALANSARY, L. A.; AL-SABBAN, A. H.; GLASZIUO, P. The effectiveness of *Hibiscus sabdariffa* in the treatment of hypertension: a systematic review. **Phytomedicine**, v. 17, n. 2, p. 83-86, 2010.

YANG, J. Brazil nuts and associated health benefits: a review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 10, p. 1573-1580, 2009.

Capítulo 11

ÓLEOS COMPOSTOS DE *Carica papaya* L. E *Cucumis melo* L.: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE SOB ESTOCAGEM A TEMPERATURA AMBIENTE

Carolina Médici Veronezi¹; Neuza Jorge^{2*}

¹Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br

Resumo: Os óleos vegetais são susceptíveis à oxidação lipídica, devido a sua composição química, em particular a presença de compostos bioativos que podem sofrer reações de degradação. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas e antioxidantes dos óleos de soja (S), mamão (Ma) e melão (Me) para a obtenção dos óleos compostos SMa (80:20 p/p), SMe (80:20 p/p) e SMaMe (60:20:20 p/p/p) submetidos a estocagem à temperatura ambiente por 12 meses. Os óleos passaram por uma leve deterioração, visto que os teores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina e valor tottox aumentaram ao longo dos 12 meses de estocagem. Todavia, esse aumento foi menor nos óleos compostos, sobretudo no SMaMe. Com o decorrer da estocagem, os teores de carotenoides e fitosteróis totais diminuíram, no entanto, o óleo SMaMe reteve 82% dos carotenoides e SMa manteve 84% de estigmasterol, no final do processo. Dos isômeros de tocoferóis encontrados nos óleos estudados, destacou-se a presença de γ -tocoferol, exceto no de mamão, que apresentou maior quantidade de α -tocoferol. Ao final da estocagem, observaram-se maiores retenções de tocoferóis totais nos óleos compostos SMa (97%) e SMaMe (98%). Os óleos estocados à temperatura ambiente mostraram significativa atividade antioxidante, embora com oscilações, possivelmente devido à presença de alguns compostos, como carotenoides e tocoferóis que agem como pró-oxidantes em elevada concentração. Pode-se concluir que os óleos compostos apresentaram boa qualidade físico-química e se mostraram estáveis sob estocagem à temperatura ambiente até 12 meses. Além do mais, o uso das sementes de mamão e melão para a extração de óleos minimiza o impacto ambiental causado por estes resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: atividade antioxidante; mamão; melão; propriedades físico-químicas

INTRODUÇÃO

Os óleos comestíveis são produtos obtidos de espécies vegetais constituídos, principalmente de glicerídios de ácidos graxos, podendo conter pequenas quantidades de fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres (Brasil, 2005). São fontes energéticas para os seres humanos, contribuindo com 30-40% do total de energia consumida. Além disso, fornecem ácidos graxos essenciais e transportam vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenoides e esteróis (O'Brien, 2008).

Porém, os óleos vegetais são bastante susceptíveis a oxidação lipídica, devido a sua composição, em particular a presença de moléculas insaturadas, que podem sofrer reações de degradação, levando a perdas nutricionais e formação de compostos tóxicos para a saúde humana. Essa degradação, embora de maneira relativamente lenta, pode ocorrer durante a estocagem do produto final, afetando a sua vida de prateleira (Casal et al., 2010).

A estocagem à temperatura ambiente pode ser influenciada por agentes catalisadores e cromóforos, que desencadeiam as reações de autooxidação e fotoxidação. Os mecanismos dessas reações se diferenciam, sendo que a autooxidação se inicia na fase de indução, em que os radicais livres são formados pela retirada de um átomo de hidrogênio do carbono adjacente à dupla ligação do ácido graxo insaturado, enquanto que a fotoxidação é a reação direta da luz ativada e do oxigênio *singlete* com ácidos graxos insaturados formando hidroperóxidos (Pokorny; Yanishlieva; Gordon, 2001). Para evitar tais problemas e aumentar a estabilidade dos óleos, é necessário excluir a presença de traços de metais como ferro, cobre e cromo; impedir o contato com oxigênio e elevadas temperaturas; eliminar as substâncias pró-oxidantes e bloquear a formação de radicais livres por meio de antioxidantes, os quais, em pequenas quantidades, atuam inibindo ou retardando o processo de oxidação dos lipídios (Choe; Lee; Min, 2005).

A formulação de óleos compostos também surgiu como uma alternativa para aumentar a estabilidade, além de elevar o valor nutricional dos óleos vegetais. Porém, esta área de pesquisa emergente, ainda é pouco explorada. Visto que, alguns resíduos agroindustriais, como as sementes de mamão e melão, possuem um excelente perfil nutricional, este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento dos óleos de soja, mamão, melão e os óleos compostos (soja + mamão, soja + melão, soja + mamão + melão) estocados à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C/12 meses) quanto às propriedades físico-químicas e atividade antioxidante, a fim de verificar a contribuição dos óleos de mamão e melão no aumento da vida de prateleira do óleo de soja estocado.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizadas sementes de mamão (*Carica papaya* L.), variedade *Formosa* (cultivar Mamão-formosa) e melão (*Cucumis melo* L.), variedade *Inodorus* (cultivar amarelo) oriundas da região Nordeste brasileira. As sementes foram secas em estufa com circulação de ar forçado (Marconi, modelo MA 035) a $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ /48 horas e armazenadas ao abrigo de luz em recipientes de vidro vedados com tampas de rosca até a extração dos óleos.

As sementes, aproximadamente 10 kg de cada, foram encaminhadas ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (Campinas, São Paulo, Brasil) e, então foi realizado o processo de laminação e extração dos óleos. As sementes foram laminadas em mini prensa (MPE 40, Ecirtec, Bauru, São Paulo, Brasil). Após a laminação, a extração dos óleos foi realizada por meio de circulação de hexano (20 L) em temperatura de 45-50°C. Este processo foi dividido em quatro etapas, havendo diferença no tempo de circulação do hexano sobre a amostra (10 a 20 minutos). Depois da extração, o solvente foi removido com aplicação de vapor e de vácuo de 200 mmHg/3 horas. As porcentagens de óleos extraídos das sementes de mamão e melão foram 11,7 e 15,3%, respectivamente. Foi utilizado também, óleo de soja refinado sem adição de antioxidantes sintéticos para a formulação dos óleos compostos, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação dos óleos compostos.

Abreviações	Óleos	Proporções
<i>S</i>	Soja	100
<i>Ma</i>	Mamão	100
<i>Me</i>	Melão	100
<i>SMa</i>	Soja:mamão	80:20 p/p
<i>SMe</i>	Soja:melão	80:20 p/p
<i>SMaMe</i>	Soja:mamão:melão	60:20:20 p/p/p

Estocagem à temperatura ambiente

Cem gramas de cada óleo foram colocados em recipientes de vidro âmbar, inertizados com nitrogênio gasoso e analisado em 0, 6 e 12 meses de estocagem em temperatura ambiente ($\pm 25,2^{\circ}\text{C}$).

Métodos

Propriedades físico-químicas

Para as determinações de ácidos graxos livres, índices de peróxidos, *p*-anisidina, ácidos dienólicos conjugados e estabilidade oxidativa foram utilizados os métodos da AOCS (2009). O valor total da oxidação (totox) foi calculado pela relação existente entre o valor do índice de peróxidos (IP) e *p*-anisidina (*I pA*), por meio da equação: $\text{Totox} = 2 \text{ IP} + \text{I pA}$ (Shahidi, 2005)

O perfil de ácidos foi realizado por cromatografia em fase gasosa a partir dos óleos esterificados pelo método descrito por Hartman e Lago (1973). Foi utilizado um cromatógrafo a gás (modelo CG 3900, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) com coluna capilar de sílica fundida (CP-Sil 88 de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,20 μm), detector de ionização de chama, injetor split e amostrador automático. O gás de arraste foi o hidrogênio com velocidade linear de 30 mL/min., a temperatura da coluna iniciada em 90°C/10 min., com aumento de 10°C/min. até 195°C e mantida em isoterma por 16 min. As temperaturas utilizadas no injetor e detector foram 230 e 250°C, respectivamente, e razão de divisão de 1:30. A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras teste

com o tempo de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos. Utilizou-se como padrão uma mistura composta de 37 ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos), de C4:0 a C24:1, com pureza entre 99,1 e 99,9%. Por meio de uma distribuição randômica, que leva em consideração o perfil de ácidos graxos, foi determinada a composição provável de triacilgliceróis utilizando o programa computacional desenvolvido por Antoniosi Filho, Mendes e Lanças (1995). Grupos com concentração total de triacilgliceróis menor que 0,5% não foram considerados.

Carotenoides totais foram determinados utilizando um espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2004). A quantificação foi calculada por meio da absorção no comprimento de onda de absorção máxima e valor de absorvância de 2592 em éter de petróleo, utilizando a equação: $\mu\text{g/g de óleo} = [(Abs \times 25 \times 1000)/2592 \times P]$, onde Abs representa a absorvância da amostra em $\lambda = 450-477 \text{ nm}$, e P é o peso da amostra de óleo.

Os compostos fenólicos totais foram extraídos de acordo com o método proposto por Parry et al. (2005) e analisados conforme metodologia descrita por Singleton e Rossi (1965), utilizando um espectrofotômetro (Modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tokyo, Japão) com detecção 765 nm, reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico ($R^2 = 0,998$). Os resultados foram expressos em mg EAG/kg.

Os fitosteróis foram analisados por cromatografia em fase gasosa a partir da matéria insaponificável. A saponificação foi realizada conforme metodologia descrita por Duchateau et al. (2002). Os teores de fitosteróis foram determinados conforme AOCS (2009), em cromatógrafo a gás (modelo Plus-2010, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão) equipado com detector de ionização de chama, sistema de injeção split e coluna capilar de sílica fundida (Restek RTX 5, Shimadzu, Chiyoda-ku, Toquio, Japão). A temperatura do forno foi mantida em isoterma a $300^\circ\text{C}/12 \text{ min}$. e as temperaturas utilizadas no injetor e no detector foram de 280 e 320°C , respectivamente. Os fitosteróis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões com grau de pureza de 95-99% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO), analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de cada um dos isômeros foi efetuada por normalização interna (5α -cholestano- 3β -ol), com base nas áreas dos picos e os resultados expressos em mg/100 g.

A composição de tocoferóis, utilizando o método da AOCS (2009) foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo 210-263, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), com detector de fluorescência, coluna de aço inox, empacotada com sílica (100 Si, Microsorb, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) e comprimentos de ondas de excitação e emissão de 290 e 330 nm, respectivamente. Os valores das concentrações foram calculados com base nas áreas dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com elevado grau de pureza foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg.

Atividade antioxidante

A capacidade antioxidante foi realizada em espectrofotômetro (modelo UV-VIS mini 1240, Shimadzu, Chiyoda-ku, Tóquio, Japão). A análise de DPPH[•] foi realizada

conforme metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v) e 1 mL desta solução foi adicionado 4 mL da solução de DPPH (40 µg/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vortex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso à 25°C no escuro por 30 min. Após, foi medida a absorvância a 517 nm e os resultados expressos em porcentagem.

O método de captura do radical livre ABTS^{•+} foi realizado segundo Re et al. (1999). O radical ABTS^{•+} foi preparado pela reação de 10 mL da solução de ABTS (7 mM) com 176 µL de solução de persulfato de potássio (140 mM). Essa mistura foi mantida a temperatura ambiente (25°C) no escuro por 12-16 h. A solução de ABTS foi diluída com álcool etílico até uma absorvância de $0,70 \pm 0,05$ a 734 nm. Então, 30 µL de cada óleo foi misturado com 3 mL da solução de ABTS. A mistura foi agitada em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) colocada no escuro e após 6 min a absorvância foi medida a 734 nm em espectrofotômetro, sendo os resultados expressos em µMol Trolox/100 g.

O método FRAP empregado foi o descrito por Szydlowska-Czerniak et al. (2008), cujos resultados foram expressos em µMol Trolox/100 g. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 µL de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 µL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 Mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mMol do complexo Fe⁺³-TPTZ em 40 mMol HCl mais 2,5 mL de FeCl₃·xH₂O a 20 mMol) foi misturado com 90 µL da amostra e 270 µL de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro

Análise estatística

O experimento foi realizado no delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (tratamentos x tempos). Os resultados obtidos das determinações analíticas foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey*, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (Banzatto; Kronka, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A oxidação lipídica à temperatura ambiente ocorre de forma relativamente lenta, porém também provoca modificações na qualidade e perdas nutricionais nos óleos. Com exceção do óleo de soja, no qual não foram detectados ácidos graxos livres em 0 e 12 meses, o óleo composto SMe foi o que apresentou menor valor ao longo do processo, variando de 0,23 a 0,33% (Tabela 2). Porém, tanto o óleo de soja quanto o SMe mostraram elevados valores de índice de peróxidos, podendo concluir que embora apresentem baixa degradação hidrolítica, são bastante propensos à degradação oxidativa. Analisando os óleos compostos SMa e SMeMe, constatou-se uma variação na quantidade de ácidos graxos livres, porém em 12 meses, atingiram baixos índices de peróxidos, 0,75 e 0,70 meq O₂/kg, respectivamente. Possivelmente, os baixos índices de peróxidos, sejam devido a formação de outros compostos secundários.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos óleos.

Determinações analíticas	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>Ácidos graxos livres (% oleico)</i>	0	nd	5,52 ± 0,44 ^{aA}	1,42 ± 0,05 ^{bA}	0,68 ± 0,01 ^{dAB}	0,23 ± 0,02 ^{cA}	1,11 ± 0,07 ^{cA}
	6	0,82 ± 0,04	3,69 ± 0,05 ^{aB}	1,11 ± 0,01 ^{bB}	0,89 ± 0,04 ^{bA}	0,33 ± 0,01 ^{cA}	1,06 ± 0,02 ^{bA}
	12	nd	2,60 ± 0,03 ^{aC}	0,65 ± 0,03 ^{bC}	0,64 ± 0,01 ^{bB}	0,24 ± 0,01 ^{cA}	0,74 ± 0,01 ^{bB}
<i>Peróxidos (meq O₂/kg)</i>	0	3,15 ± 0,09 ^{aC}	nd	1,24 ± 0,02 ^{cB}	1,27 ± 0,04 ^{cA}	2,68 ± 0,03 ^{bC}	1,04 ± 0,04 ^{dB}
	6	5,59 ± 0,08 ^{aB}	nd	1,27 ± 0,02 ^{dB}	1,28 ± 0,05 ^{dA}	4,18 ± 0,07 ^{bB}	1,92 ± 0,05 ^{cA}
	12	9,21 ± 0,11 ^{aA}	nd	3,66 ± 0,02 ^{cA}	0,75 ± 0,01 ^{dB}	4,58 ± 0,10 ^{bA}	0,70 ± 0,02 ^{dC}
<i>ρ-anisidina</i>	0	3,91 ± 0,12 ^{aB}	1,42 ± 0,14 ^{cC}	0,85 ± 0,02 ^{dC}	0,11 ± 0,01 ^{cC}	2,61 ± 0,01 ^{bB}	0,11 ± 0,01 ^{cB}
	6	4,17 ± 0,16 ^{aA}	2,68 ± 0,07 ^{cA}	1,25 ± 0,02 ^{eB}	1,49 ± 0,08 ^{dA}	2,89 ± 0,07 ^{bA}	0,64 ± 0,08 ^{fA}
	12	4,02 ± 0,01 ^{aAB}	1,68 ± 0,08 ^{dB}	1,92 ± 0,10 ^{cA}	0,86 ± 0,08 ^{eB}	2,69 ± 0,13 ^{bB}	0,13 ± 0,01 ^{fB}
<i>Totox</i>	0	10,21 ± 0,24 ^{aC}	1,42 ± 0,14 ^{eB}	3,33 ± 0,05 ^{dB}	5,36 ± 0,19 ^{cA}	7,97 ± 0,07 ^{bB}	2,78 ± 0,04 ^{dB}
	6	15,35 ± 0,02 ^{aB}	2,68 ± 0,07 ^{dA}	3,79 ± 0,02 ^{cB}	4,05 ± 0,18 ^{cB}	11,25 ± 0,07 ^{bA}	4,48 ± 0,07 ^{cA}
	12	22,44 ± 0,21 ^{aA}	1,68 ± 0,08 ^{deB}	9,24 ± 0,09 ^{cA}	2,36 ± 0,08 ^{dC}	11,85 ± 0,34 ^{bA}	1,53 ± 0,05 ^{cC}
<i>Ácidos dienoicos conjugados (%)</i>	0	0,41 ± 0,01 ^{dC}	0,25 ± 0,01 ^{eB}	0,96 ± 0,01 ^{aC}	0,39 ± 0,01 ^{dB}	0,53 ± 0,01 ^{bC}	0,48 ± 0,01 ^{cB}
	6	0,45 ± 0,01 ^{cB}	0,29 ± 0,01 ^{dA}	1,19 ± 0,01 ^{aA}	0,45 ± 0,02 ^{cA}	0,57 ± 0,01 ^{bA}	0,56 ± 0,01 ^{bA}
	12	0,47 ± 0,01 ^{dA}	0,26 ± 0,01 ^{eB}	1,07 ± 0,01 ^{aB}	0,46 ± 0,01 ^{dA}	0,55 ± 0,01 ^{cB}	0,57 ± 0,01 ^{bA}
<i>Estabilidade oxidativa (h)</i>	0	6,65 ± 0,35 ^{dA}	17,33 ± 0,46 ^{aB}	13,70 ± 0,42 ^{bA}	9,29 ± 0,11 ^{cC}	8,82 ± 0,30 ^{cA}	9,55 ± 0,36 ^{cA}
	6	6,63 ± 0,21 ^{eA}	23,42 ± 0,78 ^{aA}	12,22 ± 0,47 ^{bB}	10,13 ± 0,25 ^{cBC}	7,88 ± 0,27 ^{dB}	9,71 ± 0,07 ^{cA}
	12	6,08 ± 0,08 ^{eA}	23,82 ± 0,26 ^{aA}	9,33 ± 0,16 ^{cC}	10,90 ± 0,50 ^{bA}	7,96 ± 0,14 ^{dB}	9,83 ± 0,20 ^{cA}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$).

nd: não detectado

De acordo com Guillén e Cabo (2002), o óleo é de boa qualidade quando apresenta índice de *p*-anisidina abaixo de 10. Pode-se inferir que todos os óleos analisados se mantiveram bom estado durante o período de estocagem, pois apresentaram valores inferiores a este patamar. Embora estejam dentro dos padrões considerados, o óleo composto SMaMe foi o que obteve os menores índices de *p*-anisidina (0,11-0,64) e o óleo de soja apresentou os teores mais elevados (3,91-4,17).

Considerando-se que uma matéria graxa bem conservada deve apresentar um valor Totox inferior a 10 (Berset; Cuvelier, 1996). Verificou-se que o óleo de soja não se encontrava nesta condição, pois apresentou valores Totox de 10,21-22,44. Foi possível observar também que o óleo de soja influenciou o óleo de melão, visto que o óleo composto SMe apresentou más condições de conservação aos 6 meses de estocagem. Este fato não ocorreu com os óleos compostos SMa e SMaMe, devido, supostamente, à presença do óleo de mamão que se apresentou com valores baixos.

Quanto aos ácidos dienólicos conjugados, os óleos apresentaram aumento com o decorrer da estocagem à temperatura ambiente, porém o óleo de melão, comparado aos óleos de soja e mamão, mostrou maior quantidade de ácidos dienólicos conjugados. Por isso, os óleos compostos SMe (0,53-0,57%) e SMaMe (0,48-0,57%) apresentaram maior degradação do que o óleo de soja (0,41-0,47%).

Como mostra a Tabela 2, os óleos de mamão e melão apresentaram no início da estocagem elevada estabilidade oxidativa, 17,33 e 13,70 h, respectivamente, enquanto o óleo de soja mostrou apenas 6,65 h. Como o óleo de soja é refinado, a tendência é apresentar menor estabilidade oxidativa, devido à ausência e/ou baixos valores de compostos, como o γ - e δ -tocoferol. Com o decorrer da estocagem, os óleos compostos SMe e SMaMe e óleo de soja mantiveram-se bastante estáveis, contudo, os compostos apresentaram valores superiores ao óleo de soja. O óleo de mamão e o óleo composto SMa apresentaram maior estabilidade ao final do processo de estocagem, 23,82 e 10,90 h, respectivamente. Este aumento ao longo do processo pode estar atribuído as propriedades antioxidantes. Pode-se inferir que os óleos de mamão e melão influenciaram na estabilidade oxidativa do óleo de soja.

Foram encontrados 11 diferentes tipos de ácidos graxos. Em relação aos ácidos graxos saturados totais (Tabela 3), o óleo de mamão apresentou maiores quantidades durante todo o processo. Por outro lado, este mesmo óleo apresentou baixa quantidade de ácido mirístico, e mesmo assim, influenciou o aparecimento desse ácido graxo nos óleos compostos, SMa e SMaMe. Durante a estocagem, a quantidade de ácidos saturados aumentou em todos os óleos, sobressaindo o palmítico, provavelmente devido à quebra das ligações duplas de outros ácidos graxos por oxidação. Os óleos compostos, SMa e SMaMe, apresentaram aumento de 1,36 e 1,84% na formação de ácido palmítico, respectivamente, aos 12 meses de estocagem. Provavelmente, essa pequena formação de ácido palmítico, quando comparado aos demais óleos, seja devido ao óleo de mamão, visto que mostrou menor aumento quando comparado ao óleo de soja. Logo, é possível verificar que o óleo de mamão minimizou a formação de ácidos graxos saturados no óleo de soja.

Tabela 3 - Perfil de ácidos graxos saturados dos óleos.

Ácidos graxos (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>Mirístico</i> (C14:0)	0	nd	0,25 ± 0,004 ^B	nd	nd	nd	nd
	6	nd	0,26 ± 0,004 ^A	nd	nd	nd	0,12 ± 0,004
	12	nd	0,28 ± 0,004 ^A	nd	0,11 ± 0,004	nd	0,12 ± 0,01
<i>Palmítico</i> (C16:0)	0	11,39 ± 0,05 ^{cC}	16,82 ± 0,03 ^{aC}	10,81 ± 0,01 ^{dB}	12,53 ± 0,04 ^{bB}	11,35 ± 0,01 ^{cC}	12,49 ± 0,02 ^{bB}
	6	11,56 ± 0,05 ^{dB}	17,02 ± 0,02 ^{aB}	10,94 ± 0,05 ^{eA}	12,70 ± 0,08 ^{bA}	11,53 ± 0,06 ^{dB}	12,54 ± 0,06 ^{cB}
	12	11,73 ± 0,02 ^{cA}	17,16 ± 0,02 ^{aA}	11,02 ± 0,02 ^{dA}	12,70 ± 0,02 ^{bA}	11,66 ± 0,03 ^{cA}	12,72 ± 0,01 ^{bA}
<i>Estearico</i> (C18:0)	0	4,29 ± 0,01 ^{tA}	4,72 ± 0,004 ^{bA}	4,87 ± 0,004 ^{aA}	4,40 ± 0,004 ^{dA}	4,34 ± 0,01 ^{eB}	4,45 ± 0,01 ^{cA}
	10	4,30 ± 0,01 ^{eA}	4,68 ± 0,01 ^{bA}	4,89 ± 0,01 ^{aA}	4,44 ± 0,004 ^{dA}	4,40 ± 0,004 ^{dA}	4,49 ± 0,01 ^{cA}
	20	4,28 ± 0,004 ^{dA}	4,50 ± 0,02 ^{Bb}	4,82 ± 0,004 ^{aB}	4,35 ± 0,004 ^{cA}	4,42 ± 0,01 ^{cA}	4,52 ± 0,03 ^{bA}
<i>Araquídico</i> (C20:0)	0	0,38 ± 0,01 ^{aB}	0,37 ± 0,01 ^{aA}	0,25 ± 0,01 ^{bA}	0,38 ± 0,01 ^{aB}	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,32 ± 0,02 ^{bB}
	6	0,22 ± 0,01 ^{bC}	0,36 ± 0,01 ^{aA}	0,23 ± 0,01 ^{bB}	0,42 ± 0,01 ^{aB}	0,14 ± 0,01 ^{cC}	0,12 ± 0,01 ^{cC}
	12	0,68 ± 0,01 ^{aA}	0,34 ± 0,01 ^{cB}	0,22 ± 0,01 ^{dB}	0,68 ± 0,01 ^{aA}	0,62 ± 0,01 ^{bA}	0,57 ± 0,01 ^{bA}
<i>Behênico</i> (C22:0)	0	0,42 ± 0,01 ^{aA}	0,24 ± 0,04 ^{eA}	nd	0,38 ± 0,04 ^{bA}	0,32 ± 0,01 ^{cA}	0,29 ± 0,04 ^{dB}
	6	0,40 ± 0,01 ^{aB}	0,24 ± 0,01 ^{eA}	nd	0,38 ± 0,04 ^{bA}	0,33 ± 0,04 ^{cA}	0,31 ± 0,01 ^{dA}
	12	0,39 ± 0,01 ^{aB}	0,23 ± 0,01 ^{dA}	nd	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,33 ± 0,01 ^{bA}	0,30 ± 0,04 ^{cAB}
<i>Saturados totais</i>	0	16,48 ± 0,04 ^{dB}	22,39 ± 0,05 ^{aB}	15,93 ± 0,01 ^{cB}	17,70 ± 0,03 ^{bC}	16,35 ± 0,01 ^{dB}	17,56 ± 0,02 ^{cB}
	6	16,48 ± 0,04 ^{dB}	22,33 ± 0,03 ^{aB}	16,06 ± 0,05 ^{eA}	17,95 ± 0,07 ^{bB}	16,41 ± 0,06 ^{dB}	17,59 ± 0,06 ^{cB}
	12	17,08 ± 0,02 ^{cA}	22,51 ± 0,03 ^{aA}	16,06 ± 0,02 ^{dA}	18,18 ± 0,02 ^{bA}	17,02 ± 0,03 ^{cA}	18,22 ± 0,03 ^{bA}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* (p > 0,05).

nd: não detectado

Quanto aos insaturados (Tabela 4), o óleo de mamão destacou-se com maiores quantidades de ácidos graxos monoinsaturados durante a estocagem, variando de 71,64-72,03%, prevalecendo o oleico. Pode-se verificar também que este mesmo óleo foi o responsável pelo aumento de ácido oleico nos óleos compostos, quando comparado ao óleo de soja, visto que os óleos compostos, SMa e SMaMe, apresentaram 41-43% e 41-44% de aumento de ácido oleico em relação ao óleo de soja, respectivamente, enquanto o óleo composto SMe apresentou valores mais baixos do que o óleo de soja durante o processo (22,07-22,15%).

O óleo de melão foi o que apresentou maior quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, 62,17-61,74%, sendo o ácido linoleico, o predominante. Em todos os óleos, os ácidos graxos poli-insaturados diminuíram com o decorrer da estocagem, porém essa diminuição foi, apenas, de 1-2%, possivelmente por ser um tratamento em que a degradação ocorre lentamente.

Com base nos ácidos graxos, foi traçado o perfil de triacilgliceróis, como consta na Tabela 5. Nota-se a presença de 9 diferentes tipos de triacilgliceróis. O LLnL aparece exclusivamente no óleo de soja, provavelmente por apresentar maior quantidade de α -linolênico em relação aos demais. POO, SOO e OOO surgiram apenas no óleo de mamão, por ser um óleo considerado alto oleico. Foi detectada maior presença do triacilglicerol OLL nos óleos, com exceção do óleo de mamão, que apresentou elevada quantidade de OOO (43,2-42,9%), pelo fato de ser um óleo bastante monoinsaturado e com baixa quantidade de ácido linoleico. Com o decorrer da estocagem, grande parte dos triacilgliceróis permaneceu constante nos óleos, havendo pouca redução e/ou aumento da quantidade ao final do processo.

Pela Tabela 6, verifica-se que no início da estocagem o óleo composto SMaMe apresentou maior quantidade de carotenoides totais (52,11 $\mu\text{g/g}$), o que pode ser atribuído, principalmente ao óleo de melão, visto que o óleo composto SMe apresentou maior quantidade de carotenoides totais (19,83 $\mu\text{g/g}$) em relação ao óleo de soja (14,43 $\mu\text{g/g}$) e o óleo composto SMa (13,92 $\mu\text{g/g}$).

Durante o período de estocagem, os carotenoides totais de todos os óleos diminuíram, porém, o óleo composto SMaMe mostrou maior quantidade em 12 meses em relação aos demais. O óleo de soja foi o único que não apresentou carotenoides totais ao final da estocagem. Isso demonstrou que os óleos de mamão e melão auxiliaram expressivamente nas retenções finais de 63,86; 42,26 e 82,49% de carotenoides totais nos óleos compostos SMa, SMe e SMaMe, respectivamente.

No início da estocagem, observa-se que o óleo de melão mostrou maior quantidade de compostos fenólicos totais, 145,3 mg/kg, seguidos pelos óleos de mamão (119,73 mg/kg) e SMe (102,84 mg/kg). Ao longo da estocagem, esperava-se que os compostos fenólicos diminuíssem, porém aumentaram, provavelmente devido à reação do reagente de Folin-Ciocalteu com grupos fenóis provindos da degradação de outros compostos, como os tocoferóis, fitosteróis e carotenoides. Sabe-se que a presença destes compostos, facilmente oxidáveis, resultam na formação de complexos azuis, podendo levar a uma superestimação dos compostos fenólicos totais (Prior; Wu; Schaich, 2005).

Tabela 4. - Perfil de ácidos graxos insaturados dos óleos.

Ácidos graxos (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>Palmitoleico (C16:1)</i>	0	nd	0,40 ± 0,01 ^B	nd	nd	nd	nd
	6	nd	0,41 ± 0,01 ^B	nd	nd	nd	0,16 ± 0,01
	12	nd	0,44 ± 0,01 ^A	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,01
<i>Oleico (C18:1n9c)</i>	0	22,32 ± 0,01 ^{dA}	70,90 ± 0,06 ^{aA}	21,90 ± 0,01 ^{fA}	31,45 ± 0,01 ^{cB}	22,14 ± 0,03 ^{eB}	32,04 ± 0,02 ^{bA}
	6	21,94 ± 0,02 ^{eB}	70,86 ± 0,02 ^{aA}	21,79 ± 0,01 ^{fB}	31,42 ± 0,01 ^{bB}	22,07 ± 0,06 ^{dB}	31,62 ± 0,02 ^{bB}
	12	22,26 ± 0,02 ^{cA}	70,84 ± 0,02 ^{aA}	21,74 ± 0,04 ^{cB}	31,60 ± 0,02 ^{bA}	22,15 ± 0,04 ^{dA}	31,65 ± 0,03 ^{bB}
<i>Eicosenoico (C20:1)</i>	0	0,71 ± 0,01 ^{aA}	0,38 ± 0,04 ^{cB}	nd	0,45 ± 0,03 ^{bA}	0,33 ± 0,01 ^{dA}	0,26 ± 0,01 ^{eA}
	6	0,43 ± 0,01 ^{bB}	0,76 ± 0,03 ^{aA}	nd	0,34 ± 0,01 ^{cB}	0,33 ± 0,04 ^{cdA}	0,28 ± 0,04 ^{dA}
	12	0,29 ± 0,04 ^{bC}	0,36 ± 0,01 ^{aB}	0,33 ± 0,01	0,37 ± 0,04 ^{aB}	0,34 ± 0,01 ^{aA}	0,25 ± 0,01 ^{bA}
<i>Σ Mono insaturados</i>	0	23,04 ± 0,02 ^{dA}	71,68 ± 0,05 ^{aB}	21,90 ± 0,01 ^{fB}	31,90 ± 0,05 ^{cB}	22,47 ± 0,03 ^{eB}	32,31 ± 0,01 ^{bA}
	6	22,37 ± 0,02 ^{dC}	72,03 ± 0,03 ^{aA}	21,79 ± 0,01 ^{eC}	31,76 ± 0,01 ^{cC}	22,39 ± 0,05 ^{dC}	32,07 ± 0,02 ^{bB}
	12	22,55 ± 0,02 ^{cB}	71,64 ± 0,02 ^{aB}	22,20 ± 0,01 ^{dA}	32,12 ± 0,02 ^{bA}	22,59 ± 0,04 ^{cA}	32,06 ± 0,03 ^{bB}
<i>Linoleico (C18:3n3)</i>	0	53,94 ± 0,03 ^{cB}	5,58 ± 0,01 ^{fA}	61,80 ± 0,02 ^{aA}	45,28 ± 0,05 ^{eA}	56,01 ± 0,02 ^{bB}	46,17 ± 0,03 ^{dC}
	6	54,65 ± 0,02 ^{cA}	5,64 ± 0,04 ^{fA}	61,80 ± 0,05 ^{aA}	45,27 ± 0,06 ^{eA}	56,32 ± 0,02 ^{bA}	46,73 ± 0,05 ^{dA}
	12	54,60 ± 0,02 ^{cA}	5,51 ± 0,01 ^{fB}	61,63 ± 0,01 ^{aB}	45,12 ± 0,01 ^{eB}	55,95 ± 0,03 ^{bB}	46,38 ± 0,06 ^{dB}
<i>α-linolênico (C18:3n3)</i>	0	5,97 ± 0,02 ^{aA}	0,34 ± 0,004 ^{dA}	0,38 ± 0,004 ^{dA}	4,67 ± 0,02 ^{bA}	4,71 ± 0,01 ^{bA}	3,63 ± 0,04 ^{cA}
	6	5,95 ± 0,01 ^{aA}	0,34 ± 0,004 ^{dA}	0,35 ± 0,004 ^{dA}	4,62 ± 0,01 ^{bB}	4,66 ± 0,01 ^{bA}	3,47 ± 0,02 ^{cB}
	12	5,77 ± 0,01 ^{aB}	0,34 ± 0,01 ^{cA}	0,11 ± 0,004 ^{fB}	4,57 ± 0,02 ^{bB}	4,45 ± 0,03 ^{cB}	3,34 ± 0,004 ^{dC}
<i>γ-linoleico (C18:3n6)</i>	0	0,57 ± 0,04	nd	nd	0,46 ± 0,04	0,46 ± 0,04	0,34 ± 0,04
	6	0,55 ± 0,04	nd	nd	0,39 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,15 ± 0,01
	12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<i>Σ Poli insaturados</i>	0	60,49 ± 0,02 ^{cB}	5,92 ± 0,02 ^{fA}	62,17 ± 0,02 ^{aA}	50,41 ± 0,03 ^{dA}	61,18 ± 0,02 ^{bA}	50,14 ± 0,02 ^{eB}
	6	61,15 ± 0,03 ^{bA}	5,64 ± 0,04 ^{dB}	62,15 ± 0,05 ^{aA}	50,29 ± 0,08 ^{cB}	61,20 ± 0,03 ^{bA}	50,35 ± 0,06 ^{cA}
	12	60,37 ± 0,03 ^{bC}	5,85 ± 0,01 ^{dA}	61,74 ± 0,02 ^{aB}	49,69 ± 0,02 ^{cC}	60,40 ± 0,04 ^{bB}	49,72 ± 0,06 ^{cC}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

nd: não detectado

Tabela 5 - Perfil de triacilgliceróis dos óleos.

Triacilglicerol (%)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>POO (52:2)</i>	0	-	30,7	-	-	-	-
	6	-	30,9	-	-	-	-
	12	-	31,3	-	-	-	-
<i>PLO (52:3)</i>	0	12,2	-	10,4	17,7	12,8	17,4
	6	12,2	-	10,5	17,9	12,9	17,3
	12	12,5	-	10,5	17,9	13,2	17,6
<i>PLL (52:4)</i>	0	14,8	-	14,7	12,7	16,2	12,6
	6	15,2	-	14,8	12,9	16,4	12,8
	12	15,3	-	14,9	12,8	16,6	12,8
<i>SOO (54:2)</i>	0	-	8,6	-	-	-	-
	6	-	8,5	-	-	-	-
	12	-	8,2	-	-	-	-
<i>OOO (54:3)</i>	0	-	43,2	-	-	-	-
	6	-	42,9	-	-	-	-
	12	-	42,9	-	-	-	-
<i>OLO (54:4)</i>	0	11,9	10,2	10,5	22,2	12,5	22,3
	6	11,5	10,2	10,5	22,1	12,4	21,8
	12	11,9	10,0	10,4	22,3	12,5	21,9
<i>OLL (54:5)</i>	0	28,9	-	29,7	32,0	31,7	32,2
	6	28,7	-	29,6	31,8	31,5	32,3
	12	29,1	-	29,5	31,8	31,4	32,1
<i>LLL (54:6)</i>	0	23,4	-	27,9	15,4	26,8	15,5
	6	23,9	-	27,9	15,3	26,8	15,9
	12	23,7	-	27,9	15,1	26,4	15,6
<i>LLnL (54:7)</i>	0	8,6	-	-	-	-	-
	6	8,5	-	-	-	-	-
	12	7,6	-	-	-	-	-

P palmítico, O oleico, L linoleico, S esteárico, Ln α -linolênico

Na Tabela 7, verifica-se a presença de quatro diferentes fitosteróis: campesterol, estigmasterol, estigmastanol e β -sitosterol. Dentre os óleos analisados no início da estocagem, o de soja apresentou maiores quantidades de campesterol (16,73 mg/100 g) e estigmasterol (22,82 mg/100 g), enquanto no óleo de melão se destacaram o estigmastanol (60,44 mg/100 g) e o β -sitosterol (797,10 mg/100 g). É possível observar que o óleo de melão e os óleos compostos SMe e SMaMe foram os únicos a apresentarem o estigmastanol. Este é um fitosterol saturado, que embora esteja menos sujeito à degradação oxidativa, possui carbonos terciários, que o torna propenso à degradação e formação de uma variedade de derivados oxidados com potencial efeito maléfico à saúde (Rudzinska; Przybylski; Wasowicz, 2014).

Durante a estocagem, os fitosteróis sofreram redução, independentemente do tipo de óleo. Porém, analisando entre os tipos de fitosteróis, verificou-se que o estigmastanol, foi o que sofreu menor redução, principalmente no óleo de melão, no qual se manteve constante durante o processo.

Tabela 6 - Carotenoides totais, retenção de carotenoides e compostos fenólicos totais dos óleos

Determinações analíticas	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>Carotenoides totais (µg/g)</i>	0	14,43 ± 1,05 ^A	33,51 ± 0,57 ^{bA}	31,33 ± 2,09 ^{cA}	13,92 ± 0,37 ^{cA}	19,83 ± 0,56 ^{dA}	52,11 ± 0,28 ^{aA}
	6	6,83 ± 0,28 ^B	22,10 ± 0,16 ^{bB}	11,79 ± 1,09 ^{cB}	8,78 ± 0,18 ^{dB}	12,74 ± 0,62 ^{cB}	46,22 ± 1,05 ^{aB}
	12	nd	21,95 ± 0,63 ^{bB}	11,34 ± 0,27 ^{cB}	8,75 ± 0,37 ^{dB}	8,38 ± 0,54 ^{dC}	42,99 ± 0,22 ^{aC}
<i>Retenção (%)</i>	0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	6	47,33	65,95	37,63	63,07	64,24	88,69
	12	0,00	65,50	36,19	63,86	42,26	82,49
<i>Fenólicos totais (mg /kg)</i>	0	81,73 ± 1,76 ^{deC}	119,73 ± 3,33 ^{bC}	145,29 ± 1,39 ^{aC}	73,73 ± 5,33 ^{cB}	102,84 ± 2,69 ^{cB}	90,40 ± 2,00 ^{dC}
	6	143,96 ± 3,67 ^{cA}	163,29 ± 2,04 ^{bB}	202,18 ± 1,02 ^{aB}	123,07 ± 1,33 ^{dA}	140,40 ± 4,37 ^{cA}	130,18 ± 3,01 ^{dB}
	12	102,84 ± 1,68 ^{eB}	186,18 ± 6,68 ^{bA}	403,96 ± 1,02 ^{aA}	125,51 ± 5,05 ^{dA}	141,73 ± 6,43 ^{cA}	150,40 ± 7,21 ^{cA}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$). nd: não detectado

Tabela 7 - Perfil de fitosteróis dos óleos.

Fitosteróis (mg/100 g)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>Campesterol</i>	0	16,73 ± 0,12 ^{aA}	15,28 ± 0,10 ^{bA}	nd	13,73 ± 0,10 ^{cA}	13,34 ± 0,18 ^{dA}	13,56 ± 0,14 ^{cdA}
	6	13,39 ± 0,37 ^{aB}	12,30 ± 0,08 ^{bB}	nd	11,53 ± 0,13 ^{cB}	11,12 ± 0,14 ^{dB}	9,49 ± 0,03 ^{eB}
	12	10,73 ± 0,09 ^{bC}	12,12 ± 0,08 ^{aB}	nd	10,78 ± 0,09 ^{bC}	8,42 ± 0,17 ^{dC}	9,26 ± 0,05 ^{cB}
<i>Estgmasterol</i>	0	22,82 ± 0,07 ^{aA}	9,38 ± 0,13 ^{dA}	nd	15,15 ± 0,12 ^{bA}	12,86 ± 0,16 ^{cA}	13,00 ± 0,03 ^{cA}
	6	20,34 ± 0,31 ^{aB}	6,50 ± 0,24 ^{dB}	nd	12,63 ± 0,17 ^{bB}	12,41 ± 0,22 ^{bB}	10,15 ± 0,20 ^{cB}
	12	19,11 ± 0,05 ^{aC}	5,89 ± 0,07 ^{cC}	nd	11,46 ± 0,41 ^{bC}	10,61 ± 0,16 ^{cC}	9,71 ± 0,03 ^{dC}
<i>Estigmastanol</i>	0	nd	nd	60,44 ± 0,06 ^{aA}	nd	14,40 ± 0,07 ^{cA}	15,80 ± 0,06 ^{bA}
	6	nd	nd	60,49 ± 0,32 ^{aA}	nd	14,09 ± 0,06 ^{bB}	13,22 ± 0,15 ^{cB}
	12	nd	nd	60,65 ± 0,11 ^{aA}	nd	14,06 ± 0,04 ^{bB}	12,99 ± 0,02 ^{cB}
<i>β-sitosterol</i>	0	334,72 ± 0,09 ^{cA}	634,36 ± 0,12 ^{bA}	797,10 ± 0,08 ^{aA}	310,50 ± 0,05 ^{tA}	350,75 ± 0,03 ^{dA}	423,84 ± 0,09 ^{cA}
	6	312,55 ± 0,22 ^{eB}	605,23 ± 0,19 ^{bB}	776,46 ± 0,45 ^{aB}	285,20 ± 0,14 ^{tB}	319,34 ± 0,07 ^{dB}	394,54 ± 0,27 ^{cB}
	12	308,13 ± 0,06 ^{cC}	603,39 ± 0,18 ^{bC}	758,31 ± 0,26 ^{aC}	280,37 ± 0,43 ^{tC}	318,16 ± 0,07 ^{dC}	389,60 ± 0,17 ^{cC}
<i>Totais</i>	0	374,27 ± 0,07 ^{cA}	659,02 ± 0,13 ^{bA}	857,53 ± 0,11 ^{aA}	339,38 ± 0,12 ^{tA}	391,36 ± 0,13 ^{dA}	466,19 ± 0,27 ^{cA}
	6	346,28 ± 0,21 ^{eB}	624,09 ± 0,38 ^{bB}	836,95 ± 0,56 ^{aB}	309,37 ± 0,22 ^{tB}	356,96 ± 0,22 ^{dB}	427,40 ± 0,33 ^{cB}
	12	337,97 ± 0,08 ^{cC}	621,40 ± 0,16 ^{bC}	818,96 ± 0,17 ^{aC}	302,61 ± 0,36 ^{tC}	351,25 ± 0,38 ^{dC}	421,56 ± 0,19 ^{cC}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$). nd: não detectado

Segundo Ferrari et al. (1996), a susceptibilidade dos fitosteróis à oxidação por espécies reativas de oxigênio, luz, íons metálicos e elevadas temperaturas depende do grau de insaturação dos mesmos. Quanto aos fitosteróis totais, houve redução de 5 a 10% ao longo da estocagem. No entanto, no final do processo, o óleo de melão se sobressaiu com 818,96 mg/100 g de fitosteróis totais, correspondendo a 95% de retenção.

Quanto ao perfil de tocoferóis (Tabela 8), com exceção do óleo de mamão, os demais óleos apresentaram predominantemente γ -tocoferol, com quantidades superiores a 250 mg/kg ao longo de todo o processo. O isômero δ -tocoferol não foi detectado no óleo de melão; e no óleo de mamão, somente no início da estocagem. Durante o processo de estocagem, os óleos mostraram oscilações nos teores de tocoferóis, porém, os óleos compostos apresentaram maiores quantidades, em 6 meses de estocagem, independentemente do tipo de isômero. Uma possível explicação para esta oscilação é que, inicialmente, os tocoferóis podem ter participado de reações laterais, iniciando uma reação oxidativa em cadeia. Porém, ao longo dos 6 meses, podem ter sido regenerados, devido a presença de substâncias, como vitamina C, ascorbato, ácido úrico e/ou glutatona (Freedberg et al., 2003).

Ao final do processo de estocagem, observaram-se maiores retenções de tocoferóis totais nos óleos compostos SMa (97%) e SMaMe (98%), provavelmente pelo efeito sinérgico entre os tocoferóis dos óleos de soja e mamão. Quanto a proteção de óleos contra a oxidação, estudos sugerem que na presença de luz, os óleos são mais protegidos devido aos tocoferóis e carotenoides. Porém, na ausência de luz, a principal reação é a auto-oxidação e as substâncias fenólicas parecem estar envolvidas mais do que os outros antioxidantes existentes (Caponio et al., 2005).

A atividade antioxidante dos óleos vegetais comestíveis pode estar associada a atributos de qualidade dos óleos, especialmente a sua bioatividade e possivelmente a sua estabilidade oxidativa. Diversas técnicas têm sido utilizadas para se determinar a atividade antioxidante *in vitro*, devido à grande variedade de antioxidantes naturais e/ou sintéticos, que podem agir por meio de transferência de átomos de hidrogênio e/ou de um elétron. Além disso, os compostos antioxidantes presentes nos óleos vegetais podem produzir sinergismo ou inibição entre si (Castelo-Branco; Torres, 2011).

No teste de redução do radical DPPH[•], que se baseia na capacidade do DPPH[•] reagir com os doadores de hidrogênio, no início da estocagem sobressaiu-se o óleo de soja (94,60%), seguido pelo óleo composto SMe (85,47%), conforme Tabela 9. Durante o processo de estocagem foram detectadas oscilações, porém os óleos de melão e o óleo composto SMe foram os únicos a apresentarem aumento em 12 meses de estocagem, quando comparado ao início do processo. Este fato, possivelmente ocorreu pela existência de compostos, como os carotenoides, que podem ter agido como pró-oxidantes no início, porém, após à degradação e conseqüentemente, menor concentração dos carotenoides, a atividade antioxidante aumentou.

Tabela 8 - Perfil de tocoferóis dos óleos.

Tocoferóis (mg/kg)	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>α-tocoferol</i>	0	57,60 ± 0,10 ^{aA}	52,13 ± 0,70 ^{cA}	39,77 ± 0,21 ^{eA}	53,60 ± 0,61 ^{bB}	51,07 ± 0,51 ^{cB}	43,33 ± 0,32 ^{dB}
	6	48,30 ± 0,30 ^{dB}	25,53 ± 0,23 ^{fC}	30,25 ± 0,25 ^{bC}	62,17 ± 0,47 ^{aA}	52,10 ± 0,36 ^{cA}	53,67 ± 0,45 ^{bA}
	12	45,63 ± 0,06 ^{bC}	31,60 ± 0,35 ^{eB}	32,30 ± 0,69 ^{eB}	51,33 ± 0,74 ^{aC}	41,43 ± 0,46 ^{cC}	36,26 ± 0,58 ^{dC}
<i>γ-tocoferol</i>	0	383,47 ± 0,35 ^{bA}	29,83 ± 0,40	467,70 ± 0,40 ^{aA}	304,70 ± 0,44 ^{dB}	363,10 ± 0,82 ^{cB}	278,67 ± 0,31 ^{eB}
	6	320,30 ± 0,53 ^{eC}	nd	355,80 ± 0,40 ^{bC}	343,20 ± 0,17 ^{dA}	367,47 ± 0,12 ^{aA}	344,63 ± 0,29 ^{cA}
	12	363,37 ± 0,06 ^{bB}	nd	371,37 ± 0,29 ^{aB}	293,33 ± 0,40 ^{dC}	318,03 ± 0,12 ^{cC}	277,23 ± 0,45 ^{eC}
<i>δ-tocoferol</i>	0	109,90 ± 0,30 ^{aA}	10,60 ± 0,60	nd	90,87 ± 0,35 ^{bB}	83,70 ± 0,17 ^{cB}	61,33 ± 0,65 ^{dC}
	6	100,90 ± 0,87 ^{aB}	nd	nd	101,73 ± 0,21 ^{aA}	88,53 ± 0,06 ^{bA}	75,20 ± 0,70 ^{cA}
	12	109,27 ± 0,75 ^{aA}	nd	nd	91,77 ± 0,49 ^{bB}	78,20 ± 0,35 ^{cC}	62,60 ± 0,66 ^{dB}
<i>Totais</i>	0	550,97 ± 0,47 ^{aA}	92,57 ± 1,66 ^{fA}	507,47 ± 0,49 ^{bA}	449,17 ± 0,74 ^{dB}	497,87 ± 0,83 ^{cB}	383,33 ± 1,27 ^{eB}
	6	469,50 ± 1,01 ^{cC}	25,53 ± 0,23 ^{eC}	386,05 ± 0,65 ^{dC}	507,10 ± 0,44 ^{aA}	508,10 ± 0,26 ^{aA}	473,50 ± 1,18 ^{bA}
	12	518,27 ± 0,75 ^{aB}	31,60 ± 0,35 ^{eB}	403,67 ± 0,87 ^{cB}	436,43 ± 1,00 ^{bC}	437,67 ± 0,23 ^{bC}	376,07 ± 0,81 ^{dC}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). nd: não detectado

Tabela 9 - Atividade antioxidante dos óleos.

Determinações	Tempos (meses)	S	Ma	Me	SMa	SMe	SMaMe
<i>DPPH</i> (%)	0	94,60 ± 1,19 ^{aA}	67,25 ± 0,37 ^{dAB}	61,33 ± 0,19 ^{eB}	79,04 ± 0,63 ^{cA}	85,47 ± 0,41 ^{bB}	79,18 ± 0,41 ^{cA}
	6	93,90 ± 0,98 ^{aA}	68,83 ± 0,30 ^{dA}	46,64 ± 0,36 ^{eC}	73,15 ± 0,05 ^{cC}	85,52 ± 0,36 ^{bB}	72,07 ± 0,26 ^{cC}
	12	94,24 ± 1,16 ^{aA}	66,58 ± 2,05 ^{eB}	80,17 ± 0,65 ^{cA}	77,10 ± 0,57 ^{dB}	87,85 ± 1,19 ^{bA}	76,12 ± 1,17 ^{dB}
<i>ABTS</i> ^{•+} (μMol Trolox/100 g)	0	13,20 ± 0,33 ^{dC}	31,31 ± 0,51 ^{aA}	8,42 ± 0,51 ^{cB}	9,87 ± 0,58 ^{eC}	28,53 ± 1,33 ^{bA}	19,64 ± 1,68 ^{cA}
	6	16,27 ± 0,33 ^{aA}	9,27 ± 0,33 ^{dB}	10,60 ± 0,33 ^{dA}	14,60 ± 0,33 ^{bB}	12,71 ± 0,38 ^{cC}	12,27 ± 0,67 ^{eB}
	12	14,71 ± 0,38 ^{bB}	10,27 ± 0,33 ^{cB}	11,38 ± 0,51 ^{cA}	18,49 ± 0,19 ^{aA}	14,27 ± 1,00 ^{bB}	11,71 ± 0,19 ^{eB}
<i>FRAP</i> (μMol Trolox/100 g)	0	76,12 ± 3,47 ^{eA}	118,21 ± 3,89 ^{dC}	185,99 ± 4,92 ^{aA}	110,12 ± 0,32 ^{dB}	137,15 ± 3,28 ^{cA}	148,84 ± 1,61 ^{bA}
	6	68,04 ± 3,28 ^{eB}	127,51 ± 1,72 ^{aB}	118,90 ± 3,63 ^{abB}	83,18 ± 6,54 ^{dC}	93,13 ± 0,42 ^{cB}	113,01 ± 2,04 ^{bC}
	12	79,15 ± 0,86 ^{eA}	142,57 ± 2,00 ^{aA}	110,54 ± 8,83 ^{cC}	126,60 ± 2,13 ^{bA}	99,21 ± 0,75 ^{dB}	125,71 ± 0,75 ^{bB}

S: óleo de soja, Ma: óleo de mamão, Me: óleo de melão, SMa: óleo de soja:mamão, SMe: óleo de soja:melão, SMaMe: óleo de soja:mamão:melão.

Médias ± desvios padrões seguidas pelas mesmas letras nas linhas e letras maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Segundo Palozza (1998), existem evidências da atividade pró-oxidante do β -caroteno e de outros carotenoides, tanto *in vitro* como *in vivo*, sendo que o potencial pró-oxidante depende de vários fatores, como a concentração e a interação com outros antioxidantes (especialmente vitaminas C e E). Além disso, podem existir compostos interferentes, que superestimam o valor da porcentagem de remoção do DPPH $^{\bullet}$, visto que o DPPH $^{\bullet}$ apresenta absorvância máxima na mesma região espectral de outros compostos (Huang; Ou; Prior, 2005).

Dentre os métodos químicos utilizados, o ABTS é um dos mais rápidos, além de permitir a análise da atividade antioxidante de compostos tanto de natureza lipofílica, quanto hidrofílica, como os flavonóides (Kuskoski et al., 2005). O óleo de mamão apresentou 31,31 μ Mol Trolox/100 g no início da estocagem. Ao final do processo houve um decaimento da atividade antioxidante, apenas no óleo composto SMaMe, atingindo 11,71 μ Mol Trolox/100 g, cuja redução foi de 40%. Porém, os demais óleos apresentaram oscilações durante a estocagem. Essas oscilações podem ter ocorrido porque o radical ABTS $^{++}$ reage com os compostos fenólicos em duas etapas. Em primeiro lugar, uma molécula do radical retira um elétron ou átomo de hidrogênio a partir do composto fenólico, formando um radical semiquinona e regenerando-se em ABTS. Em segundo lugar, o radical semiquinona reage com outra molécula de radical ABTS $^{++}$, formando um produto instável que é facilmente degradado em outros compostos. Assim, é possível comprovar as alterações de concentração do radical ABTS $^{++}$ que desaparece no sistema de medição devido à sua redução e degradação (Osman; Wong; Fernyhough, 2006).

No método FRAP destacou-se o óleo de melão no início da estocagem com maior atividade antioxidante, 185,99 μ Mol Trolox/100 g. O óleo de melão e o óleo composto SMe apresentaram redução na atividade antioxidante durante a estocagem, atingindo 110,54 e 99,21 μ Mol Trolox/100 g em 12 meses de estocagem, respectivamente. Nos demais óleos estudados houve oscilações durante a estocagem, provavelmente devido à concentração e/ou interação de compostos pró-oxidantes, como os carotenoides e tocoferóis (> 250 mg/kg) (Castelo-Branco; Torres, 2011).

CONCLUSÕES

Na estocagem à temperatura ambiente os óleos se degradaram de forma lenta. Os valores de ácidos graxos livres, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina e valor tototox dos óleos aumentaram durante os 12 meses de estocagem, porém essa elevação foi menor nos óleos compostos, principalmente no óleo SMaMe. Em relação aos ácidos graxos, os saturados aumentaram durante a estocagem, porém o óleo composto SMa apresentou aumento de apenas 2,71%, enquanto os insaturados tiveram uma pequena diminuição, 1-2%.

Quanto aos carotenoides totais e fitosteróis Houve diminuição nas quantidades de carotenoides totais e fitosteróis totais com o decorrer da estocagem, sendo que o óleo composto SMaMe apresentou retenções de 82 e 90% desses compostos, respectivamente. Foram observadas maiores retenções de tocoferóis totais nos óleos compostos SMa (97%) e SMaMe (98%). Os óleos sob estocagem mostraram significativa atividade antioxidante, embora alguns compostos, como carotenoides e tocoferóis tenham agidos como pró-

oxidantes no início da estocagem.

Por meio deste estudo ficou evidenciado que os óleos de mamão e melão podem ser empregados em formulações de óleos compostos, valorizando esses resíduos agroindustriais. Sob condições de estocagem à temperatura ambiente, verificou-se que os óleos compostos apresentaram boa qualidade físico-química e estabilidade adequada para armazenamento por um período de 12 meses. Além do mais, os óleos de mamão e melão auxiliaram no aumento do valor nutricional do óleo de soja, contribuindo na retenção de carotenoides, fitosteróis e tocoferóis. Porém, ainda é necessário estudos a respeito da presença ou não de elementos tóxicos nesses óleos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), pela realização da extração dos óleos; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade.

REFERÊNCIAS

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 6. ed. Champaign, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N. R.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, n. 9/10, p. 557-562, 1995.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2006. 237 p. 180.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, 22 setembro 2005, Seção 5, p. 8.

CAPONIO, F.; BILANCIA, M.; PASQUALONE, A.; SIKORSKA, E.; GOMES, T. Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. **European Food Research and Technology**, v. 221, n. 1, p. 92-98, 2005.

CASAL, S.; MALHEIRO, R.; SENDAS, A.; OLIVEIRA, B. P. P.; PEREIRA, J. A. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2972-2979, 2010.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, v. 24, n. 1, p. 173-187, 2011.

CHOE, E. O.; LEE J.; MIN, D.B. Chemistry for oxidative stability of edible oils. In: AKOH, C.C.; LAI, O.M. (Eds.) **Healthful lipids**. Champaign: AOCS Press, 2005. p 569-574.

DAWIDOWICZ, A. L.; OLSZOWY, M. Influence of some experimental variables and matrix components in the determination of antioxidant properties by β -carotene bleaching assay: experiments with BHT used as standard antioxidant. **European Food Research and Technology**, v. 231, n. 6, p. 835-840, 2010.

DUCHATEAU, G. S. M. J. E.; BAUER-PLANK, C. G.; LOUWER, A. J. H.; VAN DER HAM, M.; BOERMA, J. A.; VAN ROOIJEN, J. J. M.; ZANDBELT, P. A. Fast and accurate method for total 4-desmethyl sterol(s) content in spreads, fat-blends a raw material. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

FERRARI, R. A.; SCHULTE, E.; ESTEVES, W.; BRIHL, L.; MUKHERJEE, K. D. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 5, p. 587-592, 1996.

FREEDBERG, I. M.; EISEN, A. Z.; WOLFF, K.; AUSTEN, K. F.; GOLDSMITH, L. A.; KATZ, S. I. (2003) **Fitzpatrick's dermatology in general medicine**. 6th ed., v. 1, New York: McGraw-Hill, 2003. 3328 p.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v.77, n.4, p. 503-510, 2002.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 1, p. 475-476, 1973.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

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

MARCO, G. J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 45, n. 9, p. 594-598, 1968.

MILLER, H. E. A simplified method for the evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 48, n. 2, p. 91, 1971.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 680 p.

OSMAN, A. M.; WONG, K. K. Y.; FERNYHOUGH, A. ABTS radical driven oxidation of polyphenols: isolation and structural elucidation of covalent adducts. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 346, n. 1, p. 321-329, 2006.

PALOZZA, P. Prooxidant actions of carotenoids in biologic systems. **Nutrition Reviews**, v. 56, p. 257-265, 1998.

PARRY, J.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in food: practical applications**. 1 ed. England: Woodhead publishing, 2001. 388 p.

PRIOR, R. L.; WU, X.; SCHAICH, K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4290-4302, 2005.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A. S.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. 1. ed. Washington: ILSI Press, 2001. 64 p.

RUDZINSKA, M.; PRZYBYLSKI, R.; WASOWICZ, E. Degradation of phytosterols during storage of enriched margarines. **Food Chemistry**, v. 142, n. 1, p. 294-298, 2014.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son 2005. 3616 p.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic and phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; DIANOCZKI, C.; RECSEG, K.; SZLYK, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 2, p. 141-149, 2008.

VON GADOW, A.; JOUBERT, E.; HANSMANN, C. F. Comparison of the antioxidant activity of aspalathin with that of other plant phenols of rooibos tea (*Aspalathus linearis*), α-tocopherol, BHT and BHA. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 632, 1997.

Capítulo 12

QUALIDADE DE ÓLEOS COMPOSTOS DE SOJA (*Glycine max* L.) E AMENDOIM (*Arachis hypogaea* L.) SOB ESTOCAGEM EM ESTUFA

Maria Paula Fortuna Clara¹; Carolina Médici Veronezi²; Neuza Jorge^{3*}

¹Doutoranda em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

²Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP.

³Docente do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP; *E-mail: neuza.jorge@unesp.br.

Resumo: O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento dos óleos de soja, amendoim e seus compostos, formulados nas proporções 75:25 e 50:50 (p/p), em condições de estocagem acelerada em estufa a 60°C por 21 dias. Amostras foram tomadas a 0, 7, 14 e 21 dias e submetidas às análises físico-químicas que incluíram ácidos graxos livres, índices de peróxidos, dienos conjugados, *p*-anisidina, estabilidade oxidativa, valor Totox, compostos fenólicos totais, carotenoides totais, tocoferóis, além da atividade antioxidante por DPPH e FRAP. Ao final de 21 dias de estocagem em estufa, o óleo de amendoim (A) se sobressaiu com menores formações de compostos primários e secundários da oxidação, enquanto o óleo de soja (S) se destacou com maiores concentração de tocoferóis (93%) totais e atividade antioxidante. Ao final da estocagem, o SA₂ apresentou menores alterações oxidativas e, maior índice de estabilidade oxidativa, teores de carotenoides totais e vitamina E; enquanto o SA₁ apresentou maiores teores de tocoferóis e atividade antioxidante por DPPH. Ambos os óleos mantiveram retenções finais significativas de cerca de 80% para tocoferóis totais. Conclui-se que a formulação de óleos compostos é uma alternativa eficaz para aumentar a estabilidade e a funcionalidade do óleo de soja, apresentando potencial para diversas aplicações industriais.

Palavras-chave: atividade antioxidante, óleos vegetais, propriedades físico-químicas, tocoferóis.

INTRODUÇÃO

A produção e o consumo mundial de óleos vegetais têm crescido continuamente devido à sua importância como componentes essenciais na dieta humana, sendo fontes significativas de ácidos graxos essenciais, como $\omega 3$ e $\omega 6$. Além de fornecerem energia, desempenham funções vitais, como transporte de vitaminas lipossolúveis e manutenção da temperatura corporal (Yang et al., 2018). Óleos como os de soja (*Glycine max* L.) e amendoim (*Arachis hypogaea* L.), apresentam propriedades nutricionais e funcionais que promovem a saúde.

O óleo de soja, por exemplo, supre as necessidades de ácidos graxos poli-insaturados, fornecendo quantidades recomendadas de $\omega 3$ e $\omega 6$, essenciais para a saúde cardiovascular (Gerde et al., 2020; Telle-Hansen et al., 2022). Já o óleo de amendoim, com alto teor de vitamina E, contribui para a redução do colesterol de lipoproteína de baixa densidade (LDLc) (Wien; Oda; Sabaté, 2014; Tan; Tan; Tan, 2020).

Óleos ricos em ácidos graxos monoinsaturados, como o de amendoim, destacam-se por sua maior resistência às reações oxidativas quando comparados ao óleo de soja, predominantemente poli-insaturado. Essa característica proporciona maior estabilidade oxidativa, preservação de propriedades sensoriais e valor nutricional, mesmo em condições adversas de temperatura e oxigênio (Ananth et al., 2019; Dun et al., 2019). Nesse contexto, a combinação desses óleos com o óleo de soja tem se mostrado uma solução eficaz para superar os desafios associados à degradação oxidativa.

Além de seus benefícios nutricionais, os óleos vegetais são amplamente utilizados na culinária, influenciando textura, cor e sabor dos alimentos. No entanto, sob condições adversas de temperaturas, esses óleos estão sujeitos à degradação, resultando na formação de compostos tóxicos e comprometendo suas propriedades sensoriais (Kaseke; Opara; Fawole, 2021; Machado et al., 2023). Para mitigar esses efeitos, a formulação de óleos compostos, unindo características complementares de óleos monoinsaturados e poli-insaturados, apresenta-se como uma abordagem tecnológica vantajosa, promovendo maior resistência à oxidação, preservação de compostos bioativos e vida útil prolongada.

A formulação de óleos compostos tem sido amplamente aplicada em alimentos para atender requisitos tecnológicos e nutricionais, sem comprometer a saúde. Dado o elevado potencial de valor agregado dos óleos de soja e amendoim, este estudo explorou suas propriedades para a formulação de óleos compostos, visando aprimorar a estabilidade oxidativa e ampliar suas possibilidades de aplicação. Dessa forma, ressalta-se a necessidade de realizar estudos sobre a formulação de óleos compostos, focando nos efeitos das misturas em condições de estocagem acelerada em estufa, que simulam cenários reais de uso e armazenamento. Essa abordagem busca fornecer subsídios científicos para o desenvolvimento de produtos alimentícios mais estáveis, funcionais e alinhados às demandas tecnológicas e nutricionais do mercado.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção dos óleos

Os óleos utilizados foram adquiridos no comércio local de São José do Rio Preto-SP, sendo o óleo de soja do tipo 1 e refinado, enquanto o de amendoim, óleo bruto obtido por extração a frio, sem processamento adicional. Os óleos de soja (S), amendoim (A) e os compostos, formulados nas proporções SA₁ (75:25 p/p) e SA₂ (50:50 p/p) foram analisados quanto às propriedades físico-químicas e antioxidantes quando submetidos ao ensaio de termoxidação.

Estocagem acelerada em estufa

Os óleos (200 mL) foram colocados em frascos de vidro âmbar, estocados em estufa com circulação de ar a 60°C e analisados em 0, 7, 14 e 21 dias de estocagem quanto aos índices de ácidos graxos livres, peróxidos, ácidos dienoicos conjugados, *p*-anisidina, valor tototox, estabilidade oxidativa, compostos fenólicos totais, carotenoides totais e teor de tocoferóis, além da atividade antioxidante por DPPH e FRAP.

Métodos

Propriedades físico-químicas

Ácidos graxos livres, expressos em % de ácido oleico, determinados pelo método Ca 5a-40 proposto pela AOCS (2009);

Índice de peróxidos (IP), expressos em milequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo, conforme o método Cd 8-53 proposto pela AOCS (2009);

Dienos conjugados, de acordo com o método Ti 1a-64 proposto pela AOCS (2009);

Índice de p-anisidina (IpA), determinado por espectrofotometria a 350 nm, conforme o método Cd 18-90 da AOCS (2009);

Valor total de oxidação (valor Tototox), obtido por meio de uma equação matemática que integra os resultados dos índices de peróxidos e *p*-anisidina ($VT = 2 IP + IpA$). Este parâmetro indica a quantidade total de compostos formados durante o processo de autooxidação dos óleos (Shahidi, 2005).

Índice de estabilidade oxidativa, expresso em horas, determinado utilizando o equipamento Rancimat a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, segundo o método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009);

Compostos fenólicos totais, extraídos pelo método proposto por Parry et al. (2005) e quantificados por espectrofotometria utilizando reagente de Folin-Ciocalteu e curva padrão de ácido gálico conforme método descrito por Singleton e Rossi (1965), sendo expresso em mg/kg;

Carotenoides totais, segundo metodologia descrita por Rodriguez-Amaya (2001) e para a quantificação será utilizado o espectro de absorção UV-visível (350 - 550 nm, expressos em µg β-caroteno/g de óleo;

Teores de tocoferóis, determinados pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). A análise foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector de fluorescência. Os valores das concentrações foram calculados em base da área dos picos de excitação da leitura e expressos em valores de cada isômero separadamente. Uma curva padrão de tocoferóis foi elaborada para expressar o teor de tocoferóis em mg/kg. Vitamina E foi calculada de acordo com o método descrito por McLaughlin e Weihrauch (1979),

sendo os fatores de conversão os seguintes: α -tocoferol x 1,0; β -tocoferol x 0,40; γ -tocoferol x 0,10 e δ -tocoferol x 0,01, e o resultado expresso como equivalentes de α -tocoferol (mg/kg).

Atividade antioxidante

*Capacidade de eliminação do radical DPPH**, determinada conforme a metodologia descrita por Kalantzakis et al. (2006). O óleo foi diluído em acetato de etila (1:10 v/v) e 1 mL desta solução foi adicionado a 4 mL da solução de DPPH (40 μ g/mL). A mistura foi agitada imediatamente em agitador de tubos (Vortex, QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China) e deixada em repouso à 25°C no escuro por 30 min. Então, foi medida a absorvância a $\lambda = 517$ nm em espectrofotômetro. Além, disso, foi feita uma amostra controle, com acetato de etila e DPPH nas mesmas condições. A capacidade em sequestrar o radical DPPH foi determinada usando a seguinte equação: atividade antioxidante (%) = $[(A_0 - A_1)/A_0] \times 100$, onde A_0 representa a absorvância da amostra controle e A_1 a absorvância da amostra. Os resultados foram expressos em percentual de inibição do radical DPPH (%).

Poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), realizado pela metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak et al. (2008), que é baseada na capacidade dos fenóis em reduzir o complexo Fe^{+3} -TPTZ (férrico tripiridiltriázina) ao complexo Fe^{+2} -TPTZ (ferroso tripiridiltriázina) em pH 3,6. Primeiramente, 20 mg do óleo foram misturados com 1000 μ L de álcool etílico e agitado em agitador de tubos (QL 901, Qilinbei instruments manufacture, China). Então, 2700 μ L do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 Mol/L, pH 3,6; 2,5 mL de solução de 10 mMol do complexo Fe^{+3} -TPTZ em 40 mMol HCl mais 2,5 mL de $FeCl_3 \cdot H_2O$ a 20 mMol) foram misturados com 90 μ L da amostra e 270 μ L de água destilada. Essa mistura foi mantida por 30 min em banho maria a 37°C e a absorvância foi medida a $\lambda = 595$ nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em μ Mol Trolox/100 g.

Análise estatística

Foi empregado o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial (óleos x tempos de aquecimento). Os resultados obtidos das determinações analíticas, em duplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias, testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey*, por meio do programa ESTAT, versão 2.0 (Banzato; Kronka, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físico-químicas

A legislação brasileira (Brasil, 2021) e as diretrizes do *Codex Alimentarius* (2023) estabelecem limites máximos de 0,6 mg KOH/g (0,3% de acidez) para óleos e gorduras refinados, e 4,0 mg KOH/g (2% de acidez) para óleos prensados a frio e não refinados. Apesar da degradação observada na Tabela 1, os óleos puros e os compostos

permaneceram dentro destes limites ao longo do período de estocagem, garantindo segurança para consumo.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas para os óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>Ácidos graxos livres (%)</i>				
S	0,17 ± 0,01 ^{bC}	0,31 ± 0,01 ^{aC}	0,31 ± 0,01 ^{aC}	0,34 ± 0,01 ^{aB}
A	0,48 ± 0,01 ^{bA}	0,79 ± 0,01 ^{aA}	0,79 ± 0,01 ^{aA}	0,84 ± 0,01 ^{aA}
SA ₁	0,31 ± 0,01 ^{aB}	0,37 ± 0,01 ^{aBC}	0,34 ± 0,01 ^{aC}	0,37 ± 0,01 ^{aB}
SA ₂	0,36 ± 0,01 ^{aAB}	0,44 ± 0,01 ^{aB}	0,47 ± 0,01 ^{aB}	0,47 ± 0,01 ^{aB}
<i>Índice de Peróxidos (meq/kg)</i>				
S	2,78 ± 0,17 ^{dAB}	6,74 ± 0,22 ^{cA}	41,04 ± 0,56 ^{bA}	59,21 ± 0,36 ^{aA}
A	3,98 ± 0,18 ^{dA}	5,67 ± 0,09 ^{cA}	15,82 ± 0,27 ^{bD}	24,06 ± 0,19 ^{aD}
SA ₁	1,49 ± 0,08 ^{dB}	6,46 ± 0,10 ^{cA}	30,33 ± 0,53 ^{bB}	37,31 ± 0,15 ^{aB}
SA ₂	2,09 ± 0,32 ^{dB}	5,97 ± 0,19 ^{cA}	21,72 ± 0,19 ^{bC}	32,66 ± 0,35 ^{aC}
<i>Dienos conjugados (%)</i>				
S	0,28 ± 0,01 ^{dA}	0,32 ± 0,01 ^{cA}	0,52 ± 0,01 ^{bA}	0,63 ± 0,01 ^{aB}
A	0,19 ± 0,01 ^{dC}	0,26 ± 0,01 ^{cD}	0,39 ± 0,01 ^{bD}	0,51 ± 0,01 ^{aD}
SA ₁	0,28 ± 0,01 ^{cA}	0,30 ± 0,01 ^{cB}	0,47 ± 0,01 ^{bB}	0,84 ± 0,01 ^{aA}
SA ₂	0,26 ± 0,01 ^{dB}	0,27 ± 0,01 ^{cC}	0,43 ± 0,01 ^{bC}	0,54 ± 0,01 ^{aC}
<i>Anisidina</i>				
S	3,58 ± 0,01 ^{aA}	1,03 ± 0,02 ^{dA}	2,29 ± 0,01 ^{cA}	3,16 ± 0,01 ^{bBC}
A	2,56 ± 0,01 ^{bC}	0,14 ± 0,01 ^{dC}	1,34 ± 0,01 ^{cC}	3,06 ± 0,01 ^{aC}
SA ₁	2,85 ± 0,01 ^{bC}	1,13 ± 0,01 ^{dA}	1,73 ± 0,01 ^{cB}	3,63 ± 0,01 ^{aA}
SA ₂	3,20 ± 0,01 ^{aB}	0,53 ± 0,09 ^{cB}	1,96 ± 0,01 ^{bB}	3,39 ± 0,05 ^{aAB}
<i>Estabilidade oxidativa (h)</i>				
S	7,14 ± 0,01 ^{aD}	5,06 ± 0,01 ^{bC}	4,09 ± 0,01 ^{cBC}	3,73 ± 0,01 ^{cB}
A	10,20 ± 0,12 ^{aA}	7,92 ± 0,09 ^{bA}	5,80 ± 0,01 ^{cA}	4,75 ± 0,09 ^{dA}
SA ₁	8,12 ± 0,01 ^{aC}	5,42 ± 0,01 ^{bC}	4,04 ± 0,03 ^{cC}	2,33 ± 0,01 ^{dC}
SA ₂	8,86 ± 0,01 ^{aB}	6,36 ± 0,01 ^{bB}	4,54 ± 0,01 ^{cB}	3,96 ± 0,01 ^{dB}

S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Os resultados mostram que os óleos puros apresentaram comportamento similar, ou seja, os teores de ácidos graxos livres aumentaram até 7 dias e depois mantiveram-se estáveis até o final da estocagem. Já os óleos compostos, apresentaram níveis constantes do início até o final dos 21 dias. Apesar do óleo de amendoim apresentar maiores teores de ácidos graxos livres durante todo o período de estocagem, o limite estabelecido pela legislação vigente não foi ultrapassado em nenhum momento.

Conforme Tabela 1, ao longo da estocagem houve aumento significativo nos índices de peróxidos para os óleos analisados, tanto puros, quanto compostos; o que é esperado devido à aceleração das reações de oxidação sob as condições de temperatura (Sharma; Ghosh; Ramaswamy, 2019). Como observado, até 7 dias da estocagem, os índices de peróxidos dos óleos puros mantiveram-se dentro dos limites máximos

estabelecidos pela legislação (Brasil, 2021; *Codex Alimentarius*, 2023), que preconizam 10 meq/kg para óleos e gorduras refinados e 15 meq/kg para óleos prensados a frio e não refinados. Porém, a partir de 14 dias já não se encontravam adequados para o consumo.

Assim como os índices de peróxidos, os teores de dienos conjugados apresentaram aumento significativo ao longo do período de estocagem, promovendo a formação de produtos primários da reação oxidativa. Dentre os óleos analisados, destaca-se o óleo de amendoim, com menores teores de dienos conjugados independentemente do tempo de estocagem. Por se tratar de um óleo monoinsaturado, apresenta maior resistência natural à oxidação, oferecendo maior estabilidade oxidativa quando comparado ao óleo de soja (A), que é predominantemente poli-insaturado (Vali Zade et al., 2024).

Quando o valor do índice de *p*-anisidina é inferior a 10, o óleo pode ser considerado de boa qualidade (Achlina; Nurazizah, 2024). Na Tabela 1, observa-se que os óleos conseguiram manter o índice de *p*-anisidina abaixo do limite de 10 ao longo dos 21 dias de estocagem acelerada, sugerindo uma boa estabilidade oxidativa.

Na Figura 1, observa-se aumento significativo nos níveis de Totox para os óleos ao longo dos 21 dias de estocagem, evidenciando a degradação oxidativa contínua em todos os tratamentos. O óleo de amendoim se destacou apresentando menor oxidação total (Totox) em todos os tempos analisados, influenciando positivamente na estabilidade oxidativa dos óleos compostos SA₁ e SA₂, visto que em 21 dias apresentaram 78,26 e 68,71, respectivamente, valores bem abaixo quando comparados ao óleo de soja (121,60). Tais resultados se explicam pelo fato deste óleo ser considerado monoinsaturado. Esses achados corroboram a superioridade dos óleos compostos no controle da oxidação lipídica, prolongando sua vida útil (Garg et al., 2021; Esu; Pyo; Cho, 2024).

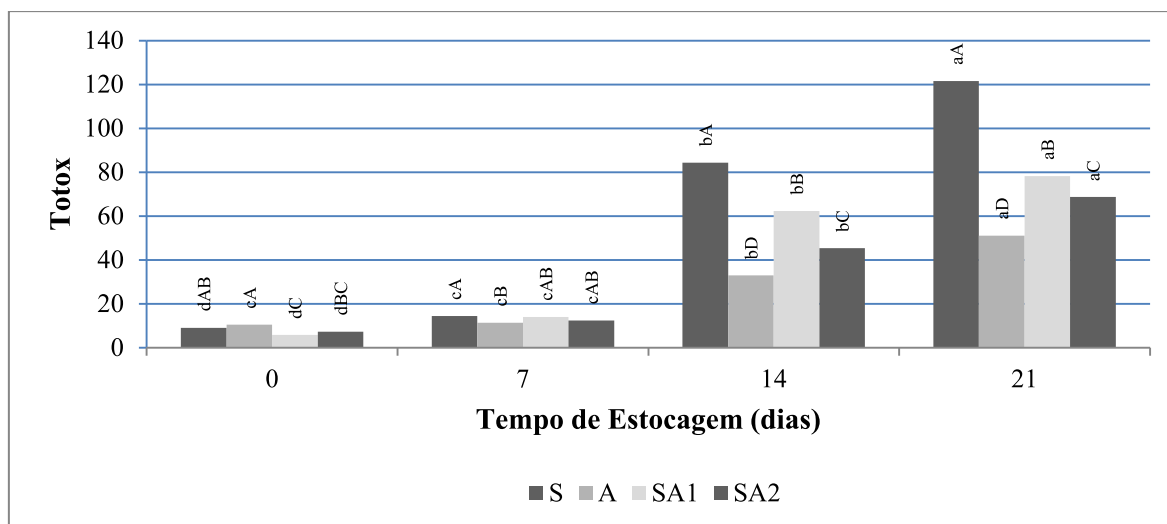


Figura 1 - Valor total de oxidação (Totox) dos óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C. Para cada tratamento, as médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$). Para cada tempo de estocagem, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de *Tukey* ($p > 0,05$). S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

No presente estudo, os óleos apresentaram redução significativa da estabilidade oxidativa ao longo do período de estocagem. O óleo de amendoim destacou-se como o

mais resistente à oxidação em todos os períodos, devido, certamente, à sua composição rica em ácidos graxos monoinsaturados e antioxidantes naturais que retardam os processos de oxidação (Peng et al., 2024). Entre os óleos compostos, SA₂ apresentou maior estabilidade, evidenciando que a maior proporção de óleo de amendoim na mistura contribuiu para retardar, ainda mais, o processo oxidativo.

Compostos bioativos e atividade antioxidante

Os teores de compostos fenólicos totais variaram ao longo do período de estocagem, refletindo diferenças na capacidade antioxidante dos óleos (Tabela 2). Retenções superiores a 100% observadas em alguns óleos, como exemplo o de amendoim, podem ser atribuídas a reações secundárias entre compostos antioxidantes ou interferências analíticas associadas ao método Folin-Ciocalteu, que podem superestimar os teores de compostos fenólicos (Peng et al., 2024).

Tabela 2 -Teores de compostos fenólicos totais e carotenoides totais dos óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>Compostos fenólicos totais (mg/kg)</i>				
S	122,69 ± 2,50 ^{aC}	97,06 ± 3,12 ^{bB}	100,81 ± 9,53 ^{bB}	106,75 ± 9,59 ^{bC}
A	136,12 ± 9,55 ^{cB}	174,56 ± 7,03 ^{aA}	160,19 ± 3,12 ^{bA}	160,81 ± 0,78 ^{bA}
SA ₁	147,37 ± 0,20 ^{aA}	103,94 ± 3,12 ^{bB}	89,25 ± 3,67 ^{cC}	112,69 ± 3,12 ^{bBC}
SA ₂	121,75 ± 0,19 ^{aC}	103,62 ± 6,20 ^{bB}	94,56 ± 0,78 ^{bBC}	118,31 ± 7,03 ^{aB}
<i>Carotenoides (µg β-caroteno/g)</i>				
S	5,69 ± 0,02 ^{cC}	17,82 ± 0,85 ^{bB}	45,55 ± 5,58 ^{aC}	42,59 ± 0,09 ^{aB}
A	57,31 ± 2,83 ^{bB}	47,69 ± 1,62 ^{cA}	63,71 ± 1,02 ^{aA}	42,88 ± 0,91 ^{dB}
SA ₁	58,38 ± 0,90 ^{aB}	5,76 ± 0,07 ^{dD}	30,49 ± 1,04 ^{bD}	43,24 ± 1,66 ^{bB}
SA ₂	70,04 ± 2,81 ^{aA}	11,33 ± 0,28 ^{cC}	53,00 ± 0,10 ^{bB}	51,65 ± 0,44 ^{bA}

S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Em contrapartida, estudos recentes, como o de Lobo-Prieto et al. (2023), demonstraram que compostos fenólicos em óleos vegetais tendem a diminuir gradualmente em condições de degradação oxidativas, impactando negativamente a estabilidade e a qualidade dos óleos ao longo do tempo.

O óleo de amendoim manteve os maiores teores de compostos fenólicos em relação aos demais a partir de 7 dias de estocagem, demonstrando maior resistência à degradação oxidativa. O óleo composto SA₁, apesar de iniciar com valores elevados, sofreu redução de aproximadamente 23% ao final da estocagem; enquanto o SA₂, mesmo com teores iniciais inferiores, mostrou maior estabilidade, retendo cerca de 97% dos compostos fenólicos. O óleo de soja, por sua vez, exibiu os menores teores ao longo de todo o período de estocagem.

Os teores de carotenoides totais variaram ao longo da estocagem, refletindo diferenças na estabilidade dos óleos. O óleo de soja apresentou aumento nos teores até os

14 dias, estabilizando-se até o final do período de estocagem. Dentre os óleos estudados, o SA₂ se sobressaiu com maior retenção de carotenoides totais (cerca de 74%) ao final da estocagem, diferindo estatisticamente dos demais, destacando a influência da maior proporção de óleo de amendoim na formulação. No entanto, apenas SA₂ demonstrou resultados estatisticamente superiores ao óleo de soja puro, comprovando sua eficácia em melhorar a estabilidade antioxidante. Esses resultados corroboram os achados de Ramroudi et al. (2022), que destacaram o papel da combinação de óleo de soja e amendoim na redução da degradação oxidativa; de Jia et al. (2021), que evidenciaram que essa combinação pode aumentar a estabilidade dos carotenoides e retardar a degradação oxidativa; e de Olmedo, Ribotta e Grosso (2018), que destacaram os antioxidantes naturais e ácidos graxos monoinsaturados do óleo de amendoim como diferenciais importantes. Por outro lado, o óleo composto SA₁ apresentou desempenho estatisticamente semelhante ao óleo de soja puro, indicando que a proporção utilizada não foi suficiente para proporcionar uma melhoria significativa.

Pela Tabela 3, observa-se que os óleos apresentaram degradação dos tocoferóis ao longo do tempo de estocagem, resultado das condições de temperatura mais elevada e presença de oxigênio, conforme observado na literatura (Réblová; Tichovská; Doležal, 2009; Kmiecik et al., 2019).

O α -tocoferol, reconhecido por sua notável atividade antioxidante e baixa estabilidade térmica (Traber, 2023; Tian et al., 2024b), apresentou maior teor inicial no óleo de amendoim puro (A), com 70,40 mg/kg, seguidos pelos seus compostos, SA₂ e SA₁, com teores iniciais de 57,93 e 54,26 mg/kg, respectivamente. Em contrapartida, o óleo de soja (S) foi o que apresentou a menor quantidade deste isômero, contribuindo apenas com 47,00 mg/kg, conforme Figura 2. Apesar disso, foi o que obteve maior retenção ao final da estocagem, cerca de 79%, quando comparado com os demais (Figura 3a).

Dentre os óleos analisados, o de amendoim se sobressaiu com maiores concentrações de α -tocoferol ao longo de todo o período de estocagem, atingindo maior quantidade ao final da estocagem, 45,27 mg/kg e, diferindo estatisticamente dos demais óleos.

Adicionalmente, os óleos compostos com amendoim (SA₁ e SA₂) demonstraram retenções de aproximadamente 67 e 75%, respectivamente, evidenciando que essas formulações também apresentaram bom desempenho na preservação do α -tocoferol, conforme Figura 3. Esses resultados evidenciam o efeito benéfico das combinações de óleos na proteção antioxidante. Além disso, a degradação do α -tocoferol em condições oxidativas, observada neste estudo, corrobora amplamente as conclusões da literatura (Kreps; Burcová; Schmidt, 2017; Syamila et al., 2019; Caño-Ochoa; Ruiz-Aracama; Guillén, 2022).

Dentre os isômeros de tocoferóis, o γ -tocoferol foi o que mais se sobressaiu quantitativamente com valores iniciais entre 127,01 mg/kg para o óleo de amendoim a 186,95 mg/kg para o óleo de soja (Tabela 3). Observa-se que houve redução significativa dos teores deste isômero ao longo da estocagem para os óleos estudados. Porém, dentre os óleos analisados, verifica-se que o de soja se destacou, do início ao fim da estocagem, com maiores concentrações. É importante ressaltar que, ao final de 21 dias de estocagem, o óleo

de soja também foi o que proporcionou maior retenção (> 95%), conforme Figura 3b. Esse comportamento é consistente com estudos que mostram o γ -tocoferol como o isômero predominante e mais resistente à degradação oxidativa, particularmente em óleos ricos em antioxidantes naturais (Baškirovs et al., 2024).

Tabela 3 - Perfil de tocoferóis e vitamina E para os óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>α-tocoferol (mg/kg)</i>				
S	47,00 $\pm$ 0,01 ^{aD}	45,68 $\pm$ 0,01 ^{bC}	41,55 $\pm$ 0,01 ^{cC}	37,19 $\pm$ 0,03 ^{dC}
A	70,40 $\pm$ 0,01 ^{aA}	70,39 $\pm$ 0,01 ^{aA}	53,46 $\pm$ 0,02 ^{bA}	45,27 $\pm$ 0,03 ^{cA}
SA ₁	54,26 $\pm$ 0,01 ^{aC}	44,10 $\pm$ 0,05 ^{bD}	44,06 $\pm$ 0,01 ^{bB}	36,27 $\pm$ 0,01 ^{cD}
SA ₂	57,93 $\pm$ 0,01 ^{aB}	54,67 $\pm$ 0,01 ^{bB}	43,93 $\pm$ 0,01 ^{cB}	43,53 $\pm$ 0,04 ^{dB}
<i>γ-tocoferol (mg/kg)</i>				
S	186,95 $\pm$ 0,45 ^{aA}	179,32 $\pm$ 0,01 ^{bA}	179,25 $\pm$ 0,01 ^{bA}	178,96 $\pm$ 0,02 ^{bA}
A	127,01 $\pm$ 0,01 ^{aD}	126,37 $\pm$ 0,01 ^{aC}	108,30 $\pm$ 0,01 ^{bD}	105,38 $\pm$ 0,12 ^{cD}
SA ₁	169,38 $\pm$ 0,11 ^{aB}	140,65 $\pm$ 0,01 ^{bB}	140,13 $\pm$ 0,01 ^{bcB}	139,41 $\pm$ 0,01 ^{cB}
SA ₂	149,54 $\pm$ 0,16 ^{aC}	140,30 $\pm$ 0,06 ^{bB}	124,10 $\pm$ 0,01 ^{cC}	124,46 $\pm$ 0,12 ^{cC}
<i>δ-tocoferol (mg/kg)</i>				
S	52,23 $\pm$ 0,01 ^{aA}	50,45 $\pm$ 0,01 ^{bA}	49,89 $\pm$ 0,01 ^{cA}	49,92 $\pm$ 0,01 ^{cA}
A	34,77 $\pm$ 0,01 ^{aD}	34,17 $\pm$ 0,04 ^{bC}	30,42 $\pm$ 0,07 ^{cD}	28,61 $\pm$ 0,01 ^{dD}
SA ₁	47,22 $\pm$ 0,01 ^{aB}	40,43 $\pm$ 0,03 ^{bB}	40,12 $\pm$ 0,01 ^{bB}	38,94 $\pm$ 0,01 ^{cB}
SA ₂	41,70 $\pm$ 0,03 ^{aC}	40,37 $\pm$ 0,03 ^{bB}	37,40 $\pm$ 0,06 ^{cC}	36,39 $\pm$ 0,08 ^{dC}
<i>Totais (mg/kg)</i>				
S	286,19 $\pm$ 0,67 ^{aA}	275,45 $\pm$ 0,02 ^{bA}	270,70 $\pm$ 0,03 ^{cA}	266,07 $\pm$ 0,08 ^{dA}
A	232,18 $\pm$ 0,01 ^{aD}	230,94 $\pm$ 0,01 ^{bC}	192,19 $\pm$ 0,23 ^{cD}	179,27 $\pm$ 0,01 ^{dD}
SA ₁	270,86 $\pm$ 0,09 ^{aB}	225,19 $\pm$ 0,10 ^{bD}	224,32 $\pm$ 0,01 ^{bB}	214,63 $\pm$ 0,07 ^{cB}
SA ₂	249,18 $\pm$ 0,34 ^{aC}	235,35 $\pm$ 0,12 ^{bB}	205,43 $\pm$ 0,19 ^{cC}	204,39 $\pm$ 0,08 ^{dC}
<i>Vitamina E (mg/kg)</i>				
S	66,23 $\pm$ 0,04 ^{aD}	64,12 $\pm$ 0,01 ^{bC}	59,98 $\pm$ 0,01 ^{cB}	55,59 $\pm$ 0,03 ^{dB}
A	83,45 $\pm$ 0,01 ^{aA}	83,37 $\pm$ 0,01 ^{aA}	64,60 $\pm$ 0,02 ^{bA}	56,10 $\pm$ 0,02 ^{cA}
SA ₁	71,67 $\pm$ 0,01 ^{aC}	58,57 $\pm$ 0,04 ^{bD}	58,48 $\pm$ 0,01 ^{bC}	50,61 $\pm$ 0,01 ^{cC}
SA ₂	73,31 $\pm$ 0,01 ^{aB}	69,11 $\pm$ 0,01 ^{bB}	56,72 $\pm$ 0,01 ^{cD}	56,35 $\pm$ 0,05 ^{cA}

S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Médias $\pm$ desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

O δ -tocoferol foi quantificado em baixas concentrações, com redução significativa ao longo do período de estocagem para os óleos em questão. O maior teor inicial de δ -tocoferol foi observado no óleo de soja puro (52,23 mg/kg), diferindo significativamente dos demais. Ao longo do período de estocagem se destacou com maiores concentrações e, ao final de 21 dias, apresentou > 95% de retenção, embora o óleo de amendoim (A) e os compostos SA₁ e SA₂ também tenham demonstrado elevados índices de preservação, alcançando retenções de 82,28, 82,47 e 87,27%, respectivamente (Figura 3c). Esses resultados evidenciam que as combinações com óleo de amendoim são eficazes para preservar o δ -tocoferol em condições oxidativas prolongadas (Zhang et al., 2023).

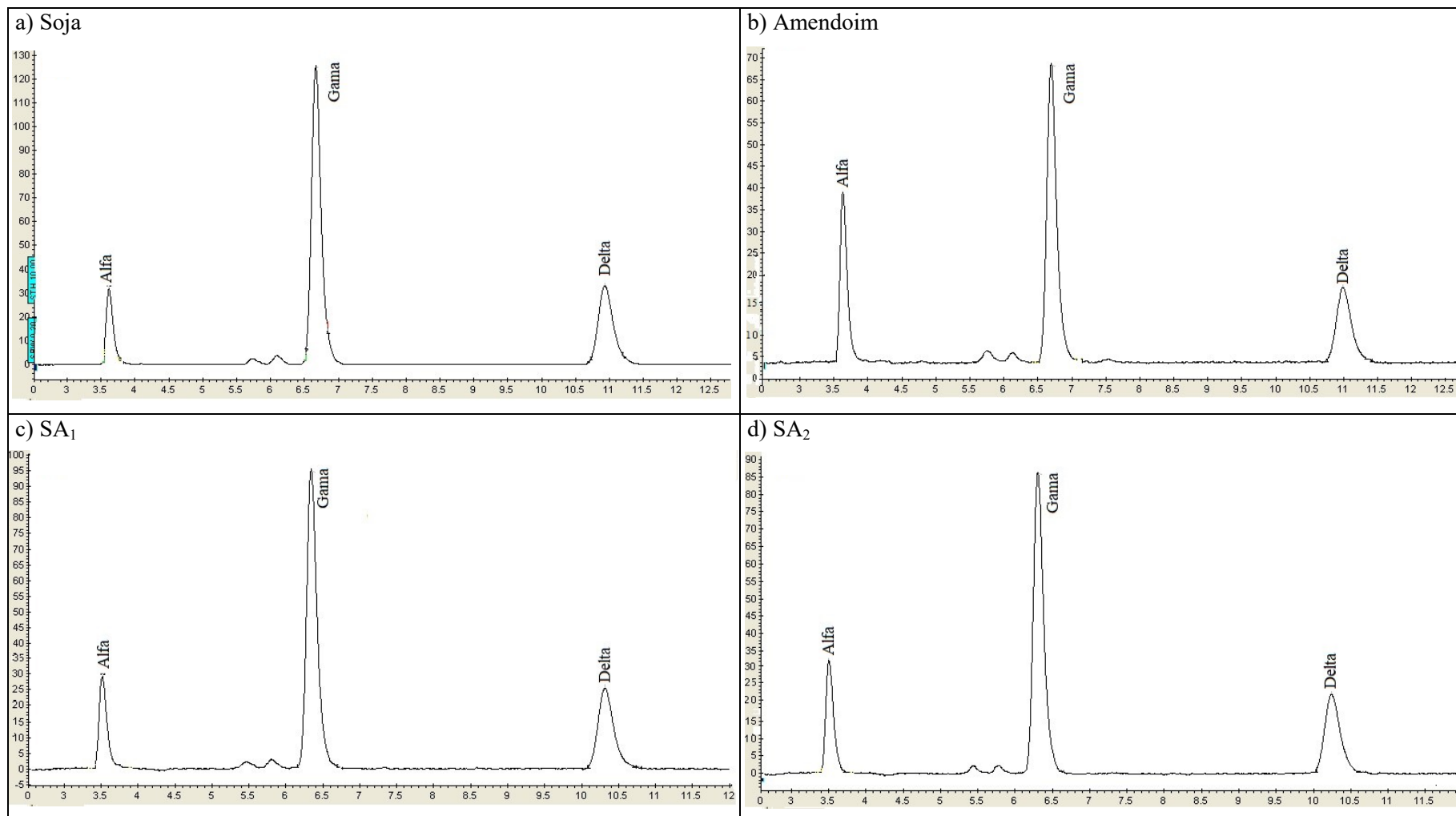


Figura 2 - Cromatogramas dos perfis de tocoferóis dos óleos de soja (a), amendoim (b), SA₁ (c) e SA₂ (d). S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

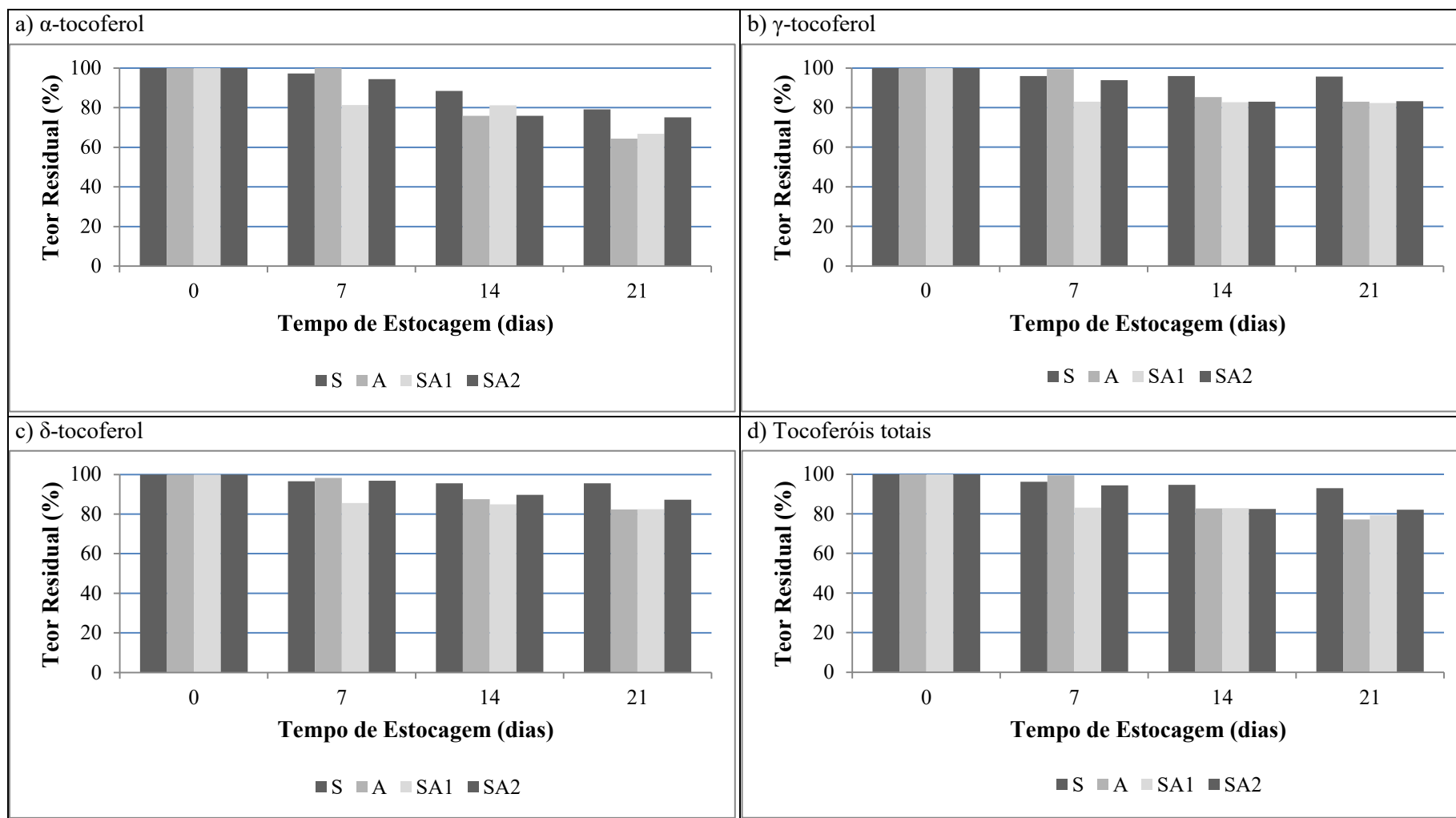


Figura 3 - Retenções de tocoferóis e seus homólogos dos óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C. S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.

Em relação aos tocoferóis totais, inicialmente, o óleo de soja puro (S) destacou-se pelo maior teor (286,19 mg/kg), seguidos pelos óleos compostos SA₁ (270,86 mg/kg) e SA₂ (249,18 mg/kg). Ao final do período de estocagem, o óleo de soja (S) apresentou retenção mais elevada (92,97%). Por outro lado, os óleos compostos, SA₁ e SA₂, apesar de terem apresentado teores iniciais mais baixos, mas, ainda assim, mantiveram retenções finais significativas de 79,24% e 82,03%, respectivamente, enquanto o óleo puro de amendoim apresentou retenção mais baixa, 77,21% (Figura 3d). Esses resultados refletem que, apesar das menores concentrações iniciais, essas formulações apresentaram desempenho antioxidante satisfatório em condições oxidativas (Frank et al., 2008; Li et al., 2014; Kreps et al., 2017; Syamila et al., 2019).

Na Tabela 3, observa-se redução significativa dos teores de vitamina E nos óleos ao longo da estocagem. Dentre os óleos analisados, o de amendoim (A) se destacou com maiores concentrações, diferindo significativamente dos demais até 14 dias de estocagem. Por outro lado, os óleos compostos (SA₁ e SA₂) apresentaram níveis de retenção ao final do período com valores de 70,62% e 76,87%, respectivamente. Esses resultados refletem um desempenho antioxidante significativo frente às condições aceleradas de estocagem, reforçando o potencial das misturas com amendoim para aplicações práticas.

DPPH e FRAP

No início do ensaio de estocagem, o óleo de soja (S) e o composto (SA₁) apresentaram maior capacidade de eliminação do radical DPPH[•], destacando-se entre os tratamentos analisados (Tabela 4). O óleo composto SA₁ se sobressaiu, em média, com aproximadamente 84% de atividade antioxidante, não apresentando diferença significativa ao longo do período de estocagem. Já, óleo puro de amendoim (A) e o óleo composto SA₂ mantiveram níveis semelhantes de capacidade antioxidante ao final da estocagem.

Esses resultados corroboram a literatura científica, que destaca a importância das propriedades antioxidantes de óleos compostos. Alam, Majumdar e Alam (2021) apontaram que óleos ricos em ácidos graxos monoinsaturados, como o de amendoim, apresentam maior estabilidade oxidativa em comparação aos poli-insaturados. Além disso, Javani-Seraji, Bazargani-Gilani e Aghajani (2023) reforçam que óleos compostos com alto teor de antioxidantes têm maior resistência à degradação oxidativa. Os achados de Saeed et al. (2022) também evidenciam que essas formulações podem preservar sua atividade antioxidante durante o armazenamento.

Ao analisar a Tabela 4, pode-se observar que os valores da atividade antioxidante por FRAP oscilaram ao longo do período de estocagem os óleos estudados. Inicialmente, o óleo composto SA₁ apresentou o maior poder antioxidante de redução do ferro (FRAP), com 131,14 µMol Trolox/100 g, diferindo significativamente dos demais tratamentos analisados. Aos 21 dias de estocagem, o óleo de soja puro (S) exibiu maior desempenho, enquanto as formulações SA₁ e SA₂ apresentaram valores similares. Já, o óleo de amendoim (A) exibiu o menor valor de FRAP. No caso do óleo de soja puro (S), a retenção superior a 100% pode ser explicada pela presença natural de tocoferóis, que possuem alta reatividade frente a espécies reativas de oxigênio, conforme descrito por Pazzotti et al. (2018). Esses compostos antioxidantes podem exercer uma dupla função, agindo tanto na

proteção contra a oxidação inicial quanto na regeneração de atividade antioxidante ao longo do tempo.

CONCLUSÕES

Ao final de 21 dias de estocagem em estufa, o óleo de amendoim (A) se sobressaiu com menores índices de peróxidos, dienos conjugados e totox e, pelos maiores índices de estabilidade oxidativa, teores de compostos fenólicos totais e vitamina E. Por outro lado, o óleo de soja (S) se destacou com menor índice de ácidos graxos livres e maior concentração de tocoferóis (93%) totais e atividade antioxidante – DPPH e FRAP.

Ao comparar os óleos compostos, o SA₂ apresentou menores alterações quanto ao índice de peróxidos, dienos conjugados e totox e, maior índice de estabilidade oxidativa e teores de carotenoides totais e vitamina E, enquanto o SA₁ apresentou maior teor de tocoferóis e atividade antioxidante por DPPH, ao final de 21 dias de estocagem. Por outro lado, ambos os óleos, apesar de terem apresentado, inicialmente, teores de tocoferóis totais mais baixos, ainda assim, mantiveram retenções finais significativas de cerca de 80%. Formulações com óleo de amendoim demonstraram boa retenção de compostos antioxidantes e aumento da estabilidade oxidativa.

Tabela 4 - Atividade antioxidante por DPPH e FRAP para os óleos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C.

Óleos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
<i>DPPH (%)</i>				
S	82,39 ± 2,02 ^{bA}	85,77 ± 0,02 ^{aA}	84,78 ± 0,45 ^{aA}	80,43 ± 0,02 ^{cA}
A	76,86 ± 2,93 ^{bb}	80,47 ± 0,20 ^{aB}	74,81 ± 0,05 ^{bcC}	74,52 ± 0,37 ^{cB}
SA ₁	83,05 ± 0,40 ^{aA}	84,13 ± 0,05 ^{aA}	83,08 ± 2,49 ^{aA}	82,12 ± 0,00 ^{aA}
SA ₂	77,61 ± 0,62 ^{bcB}	84,92 ± 0,02 ^{aA}	79,74 ± 0,20 ^{bb}	76,28 ± 0,01 ^{cB}
<i>FRAP (μMol Trolox/100 g)</i>				
S	113,99 ± 1,44 ^{abC}	106,24 ± 7,22 ^{cA}	110,64 ± 1,28 ^{bAB}	117,54 ± 0,32 ^{aA}
A	107,39 ± 0,84 ^{bd}	103,24 ± 0,18 ^{bAB}	113,34 ± 0,32 ^{aA}	74,34 ± 4,58 ^{cC}
SA ₁	131,14 ± 0,72 ^{aA}	100,14 ± 0,08 ^{cB}	86,99 ± 5,44 ^{dC}	111,89 ± 0,01 ^{bb}
SA ₂	122,04 ± 0,32 ^{aB}	106,54 ± 0,50 ^{bA}	108,54 ± 0,02 ^{bb}	108,04 ± 2,00 ^{bb}

S: soja, A: amendoim, SA₁:75:25 p/p, SA₂: 50:50 p/p.
Médias ± desvios padrões das determinações seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de *Tukey* (p > 0,05).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade em pesquisa.

REFERÊNCIAS

ACHLINA, D. N.; NURAZIZAH, A. Quality test of cooking oil used by fried chicken sellers in the ciamis market based on peroxide value. **Ad-Dawaa: Journal of Pharmacy**, v. 2, n. 1, p. 18-26, 2024.

ALAM, A.; MAJUMDAR, R. S.; ALAM, P. Development of HPTLC method for determination of α -terpinyl acetate, and evaluation of antioxidant properties of essential oils in *Elettaria cardamomum*. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 18, n. 10, p. 2139-2145, 2021.

ANANTH, D. A.; DEVIRAM, G.; MAHALAKSHMI, V.; SIVASUDHA, T.; TIETEL, Z. Phytochemical composition and antioxidant characteristics of traditional cold pressed seed oils in South India. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 17, p. 416-421, 2019.

AOCS. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 6. ed. Champaign: AOCS Press, 2009.

BANZATO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 2006.

BAŠKIROVS, G.; DUKURS, K.; SOLIVEN, A.; GÓRNAŚ, P. Evaluation of RPLC stationary phases for tocopherol and tocotrienol positional isomer separation: method development and profiling. **Talanta**, v. 277, p. 126360, 2024.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Instrução Normativa n.º 87, de 14 de dezembro de 2021. Estabelece padrões para óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 dez. 2021b.

CAÑO-OCHOA, S. D.; RUIZ-ARACAMA, A.; GUILLÉN, M. D. Alpha-tocopherol, a powerful molecule, leads to the formation of oxylipins in polyunsaturated oils differently to the temperature increase: a detailed study by proton nuclear magnetic resonance of walnut oil oxidation. **Antioxidants**, v. 11, n. 4, p. 604, 2022.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex-Stan 210**: Codex standard for named vegetable oils. Rome, 2009.

DUN, Q.; YAO, L.; DENG, Z.; LI, H.; LI, J.; FÃ, Y.; ZHANG, B. Effects of hot and cold-pressed processes on volatile compounds of peanut oil and corresponding analysis of characteristic flavor components. **LWT - Food Science and Technology**, v. 112, p. 107648, 2019.

ESU, C. O.; PYO, J.; CHO, K. Machine learning-derived dose-response relationships considering interactions in mixtures: applications to the oxidative potential of particulate matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 475, p. 134864, 2024.

FRANK, J.; LEE, S.; LEONARD, S. W.; ATKINSON, J. K.; KAMAL-ELDIN, A.; TRABER, M. G. Sex differences in the inhibition of γ -tocopherol metabolism by a single dose of dietary sesame oil in healthy subjects. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 87, n. 6, p. 1723-1729, 2008.

GARG, M.; WASON, S.; MEENA, P. L.; CHOPRA, R.; SADHU, S. D.; DHYANI, A. Effect of frying on physicochemical properties of sesame and soybean oil blend. **Journal of Applied and Natural Science**, v. 13, n. 3, p. 820-829, 2021.

GERDE, J. A.; HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; SU, C.; WANG, T.; WHITE, P. J. Soybean Oil. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. Wiley, 2020. p. 1-68.

JAVANI-SERAJI, S.; BAZARGANI-GILANI, B.; AGHAJANI, N. Influence of extraction techniques on the efficiency of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel extracts in oxidative stability of edible oils. **Food Science & Nutrition**, v. 11, n. 5, p. 2344-2355, 2023.

JIA, Z.; XU, Y.; WANG, J.; SONG, R. Antioxidant activity and degradation kinetics of astaxanthin extracted from *Penaeus sinensis* (*Solenocera crassicornis*) byproducts under pasteurization treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v. 152, p. 112336, 2021.

KALANTZAKIS, G.; BLEKAS, G.; PEGKLIDOU, K.; BOSKOU, D. Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 4, p. 329-335, 2006.

KASEKE, T.; OPARA, U. L.; FAWOLE, O. A. Blending of sunflower oil with pomegranate seed oil from blanched seeds: impact on functionality, oxidative stability, and antioxidant properties. **Processes**, v. 9, n. 4, p. 635, 2021.

KMIECIK, D.; FEDKO, M.; SIGER, A.; KULCZYŃSKI, B. Degradation of tocopherol molecules and its impact on the polymerization of triacylglycerols during heat treatment of oil. **Molecules**, v. 24, n. 24, p. 4555, 2019.

KREPS, F.; BURČOVÁ, Z.; SCHMIDT, Š. Degradation of fatty acids and tocopherols to form tocopheryl quinone as risk factor during microwave heating, pan-frying and deep-fat frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 5, 2017.

KREPS, F.; KYSELKA, J.; BURČOVÁ, Z.; SCHMIDT, Š.; RAJCHL, A.; FILIP, V.; HÁZ, A.; JABLONSKÝ, M.; SLÁDKOVÁ, A.; ŠURINA, I. Influence of deodorization temperature on formation of tocopherol esters and fatty acids polymers in vegetable oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 3, 2017.

LI, Y.; MA, W.-J.; QI, B.-K.; ROKAYYA, S.; LI, D.; WANG, J.; FENG, H.-X.; SUI, X.-N.; JIANG, L.-Z. Blending of soybean oil with selected vegetable oils: impact on oxidative stability and radical scavenging activity. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v. 15, n. 6, p. 2583-2589, 2014.

LOBO-PRIETO, A.; TENA, N.; APARICIO-RUIZ, R.; MORALES, M. T.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. Gradual changes of the protective effect of phenols in virgin olive oils subjected to storage and controlled stress by mesh cell incubation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 71, n. 42, p. 15732-15744, 2023.

MACHADO, M.; RODRIGUEZ-ALCALÁ, L. M.; GOMES, A. M.; PINTADO, M. Vegetable oils oxidation: mechanisms, consequences and protective strategies. **Food Reviews International**, v. 39, n. 7, p. 4180-4197, 2023.

McLAUGHLIN, P. J.; WEIHRAUCH, J. L. Vitamin E content of foods. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 75, n. 6, p. 647-665, 1979.

OLMEDO, R.; RIBOTTA, P.; GROSSO, N. R. Oxidative stability, affective and discriminative sensory test of high oleic and regular peanut oil with addition of oregano essential oil. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 12, p. 5133-5141, 2018.

PARRY, J. W.; SU, L.; LUTHER, M.; ZHOU, K.; YURAWECZ, M. P.; WHITTAKER, P.; YU, L. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 566-573, 2005.

PAZZOTI, G.; SOUZA, C.; VERONEZI, C.; LUZIA, D.; JORGE, N. Evaluation of oxidative stability of compound oils under accelerated storage conditions. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 61, e18180055, 2018.

PENG, Z.; ZHANG, Y.; AI, Z.; WEI, L.; LIU, Y. Effect of radio frequency roasting on the lipid profile of peanut oil and the mechanism of lipids transformation: revealed by untargeted lipidomics approach. **Food Research International**, v. 190, p. 114592, 2024.

RAMROUDI, F.; YASINI ARDAKANI, S. A.; DEGHANI-TAFTI, A.; KHALILI SADRAHAD, E. Investigation of the physicochemical properties of vegetable oils blended with sesame oil and their oxidative stability during frying. **International Journal of Food Science**, v. 2022, p. 1-8, 2022.

RÉBLOVÁ, Z.; TICHOVSKÁ, D.; DOLEŽAL, M. Heating of plant oils-fatty acid reactions versus tocopherols degradation. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 27, n. Special Issue 1, p. S185-S187, 2009.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoids analysis in food**. 1. ed. Washington: ILSI Press, 2001. 64 p.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son, 2005. p. 3616.

SHARMA, S.; GHOSH, S.; RAMASWAMY, H. S. Effect of high temperature on the oxidative stability of vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 278, p. 18-24, 2019.

SINGLETON, V. L.; ROSSI JR, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdc-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SYAMILA, M.; GEDI, M. A.; BRIARS, R.; AYED, C.; GRAY, D. A. Effect of temperature, oxygen and light on the degradation of β -carotene, lutein and α -tocopherol in

spray-dried spinach juice powder during storage. **Food Chemistry**, v. 284, p. 188-197, 2019.

TAN, S. S.; TAN, C. X.; TAN, S. T. Cold pressed peanut (*Arachis hypogaea* L.) oil. In: **Cold pressed oils: green technology, bioactive compounds, functionality, and applications**. Elsevier, 2020. p. 357-364.

TELLE-HANSEN, V. H.; GAUNDAL, L.; BASTANI, N.; RUD, I.; BYFUGLIEN, M. G.; GJØVAAG, T.; RETTERSTØL, K.; HOLVEN, K. B.; ULVEN, S. M.; MYHRSTAD, M. C. W. Replacing saturated fatty acids with polyunsaturated fatty acids increases the abundance of *Lachnospiraceae* and is associated with reduced total cholesterol levels - a randomized controlled trial in healthy individuals. **Lipids in Health and Disease**, v. 21, n. 1, p. 92, 2022.

TIAN, H.; LI, Y. F.; JIAO, G. L.; SUN, W. Y.; HE, R. R. Unveiling the antioxidant superiority of α -tocopherol: Implications for vitamin E nomenclature and classification. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 216, p. 46-49, 2024.

TRABER, M. G. Current evidence of the role of vitamin E in prolonging a healthy life. **Redox Experimental Medicine**, v. 2023, n. 1, p. 1-14, 2023.

VALI ZADE, S.; FOROOGHI, E.; RANJBAR, M.; JANNAT, B.; RASTEGAR, H.; ABDOLLAHI, H. Unveiling the oxidative degradation profiles of vegetable oils under thermal stress via Raman spectroscopy and machine learning methods. **Microchemical Journal**, v. 204, p. 111028, 2024.

WIEN, M.; ODA, K.; SABATÉ, J. A randomized controlled trial to evaluate the effect of incorporating peanuts into an American Diabetes Association meal plan on the nutrient profile of the total diet and cardiometabolic parameters of adults with type 2 diabetes. **Nutrition Journal**, v. 13, n. 1, p. 10, 2014.

YANG, R.; ZHANG, L.; LI, P.; YU, L.; MAO, J.; WANG, X.; ZHANG, Q. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China. **Trends in Food Science & Technology**, v. 74, p. 26-32, 2018.

ZHANG, S.; AGYENIM-BOATENG, K. G.; ZHANG, S.; GU, Y.; QI, J.; AZAM, M.; MA, C.; LI, Y.; FENG, Y.; LIU, Y.; LI, J.; LI, B.; QIU, L.; SUN, J. QTL mapping for seed tocopherol content in soybean. **Agronomy**, v. 13, n. 5, p. 1188, 2023.

