



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Wellington Mamoro Umeda

Aproveitamento de resíduos agrícolas:
aplicação de extrato de cascas de cebola (*Allium cepa* L.) em óleo de
soja sob aquecimento

São José do Rio Preto
2021

Wellington Mamoro Umeda

Aproveitamento de resíduos agrícolas:
aplicação de extrato de cascas de cebola (*Allium cepa* L.) em óleo de
soja sob aquecimento

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge

São José do Rio Preto
2021

U49a Umeda, Wellington Mamoro.
Aproveitamento de resíduos agrícolas: aplicação de extrato de cascas de cebola (*Allium cepa* L.) em óleo de soja sob aquecimento/ Wellington Mamoro Umeda. -- São José do Rio Preto, 2021
113 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientadora: Neuza Jorge

1. Oleos e gorduras. 2. Produtos vegetais. 3. Vegetable oils. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.

Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Wellington Mamoro Umeda

Aproveitamento de resíduos agrícolas:

aplicação de extrato de cascas de cebola (*Allium cepa* L.) em óleo de soja sob aquecimento

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge
UNESP – Câmpus São José do Rio Preto
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Patrícia Vieira Del Ré
UFMS – Campo Grande

Prof^a. Dr^a. Agdamar Affini Suffredini
UNIRP – São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Cíntia Nanci Kobori
UFSJ – Sete Lagoas

Prof^a. Dr^a. Ana Carolina da Silva
UFTM – Uberaba

São José do Rio Preto
24 de agosto de 2021

Aos meus pais, Silvio e Kiyoko,
aos meus irmãos, Marcelo e Bruno,

dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois Ele possibilitou todas as minhas conquistas até agora me dando liberdade de escolha.

À minha professora e orientadora Dr^a. Neuza Jorge, por toda atenção, paciência e dedicação dispensada.

Aos professores do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) do Ibilce, Javier e Vanildo, pelas orientações e momentos de descontração.

Ao Ibilce, pelo espaço e realização deste trabalho.

Ao técnico e amigo do Laboratório de Óleos e Gorduras, Luiz Carlos Camolezi, pelo apoio, paciência e pela descontração em certos momentos durante esses anos.

Agradeço pelos ensinamentos, amizade e acolhida durante todos estes anos de convivência a todos os meus amigos que participaram de alguma forma nesta etapa: Tiago, Elisa, Larissa, Mariana, Yuri, João Vitor, Maria Paula, Jéssica, Yara, Carol, Luciene, Arturo, Mari, Gui, Mara, Paty, Natália, Carol, Maíra, Victória, Mari e Elaine pelo companheirismo, conselhos, suporte e carinho.

Aos amigos, Marcelo, Gio, Raiza, Mauro, Raquel, Luana, Maxwell, Lígia, Silvester, Gisele, Helder, Carlos Eduardo, Fernanda, Gustavo, Henrique, Márcio, Lucas, Koiti, Vilma, Ricardo, Lilian e Ana que mesmo de longe, torceram muito ao longo desses anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

Aos membros da comissão examinadora, pelas críticas e sugestões.

Às empresas: Agroindústria S. W. Camassuti ME, Fugita e Agroindústria Cebolas Hori pelo fornecimento das cascas de cebola.

À empresa Danisco™ Dupont® pelo fornecimento dos antioxidantes.

Aos meus pais, Silvio e Kiyoko, meus irmãos, Marcelo e Bruno, por terem me deixado livre para escolher os caminhos seguidos, todo apoio em minhas decisões, me socorrido nas horas mais difíceis e me dado os meios que possibilitaram nessa etapa.

Ao meu ditian, Eiichi, com 100 anos, arigato gozaimasu! Ao ditian, Seichi (*in memoriam*), minhas batians, Massui e Hideko (*in memoriam*), arigato gozaimasu!

Aos meus sobrinhos Alice, Théo e Lia.

A todos que, direta ou indiretamente, torceram para que eu alcançasse o desenvolvimento nessa etapa.

RESUMO

A cebola (*Allium cepa* L.) é um dos vegetais mais consumidos no mundo e suas cascas apresentam teores consideráveis de flavonoides e compostos bioativos de elevada capacidade antioxidante. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito do extrato de cascas de cebola como fonte potencial de compostos antioxidantes na estabilidade oxidativa de óleo de soja sob estocagem acelerada em estufa e termoxidação. Os extratos de cascas de cebolas amarela, branca e roxa foram obtidos de resíduos agrícolas e avaliados quanto ao rendimento, teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, por meio dos métodos DPPH[•] e FRAP. Ao óleo de soja foram adicionados os antioxidantes: extrato de cebola roxa (ECR), tocoferol (TOC), palmitato de ascorbila (PA) e terc-butilhidroquinona (TBHQ) (200 mg/kg) isolados e combinados entre si (100 mg/kg de cada antioxidante), e os tratamentos foram submetidos à estocagem acelerada em estufa (60°C/21 dias) e termoxidação (180°C/16 horas). Em diferentes intervalos de tempo, as amostras foram analisadas quanto à formação de compostos oxidativos, primários e secundários e, quanto ao teor de tocoferóis. Os resultados apontam que o rendimento, assim como as maiores quantidades de compostos fenólicos e atividade antioxidante, foi encontrado em extrato hidroalcoólico de cascas de cebola roxa. Na estocagem acelerada em estufa, os tratamentos TBHQ e PA+TBHQ mostraram maior eficiência na inibição da formação de compostos primários e secundários da oxidação lipídica, ganho de massa e estabilidade oxidativa. Entretanto, o ECR apresentou moderada proteção no início da estocagem (7 dias) quando comparado ao controle (óleo de soja sem adição de antioxidantes), OS e, além disso, contribuiu com 90,74% na retenção de δ -tocoferol ao final do ensaio. Na termoxidação, os tratamentos ECR, PA, TBHQ, ECR+TOC, ECR+PA, TOC+TBHQ e PA+TBHQ obtiveram valores menores que 25% de compostos polares totais até 8 horas de aquecimento. Quanto à estabilidade oxidativa, os tratamentos PA, TBHQ e ECR+TBHQ foram os mais eficientes ao final do período de aquecimento e o ECR foi o tratamento que proporcionou maior retenção de δ -tocoferol, 51,54%. O ECR+TBHQ apresentou sinergismo na estocagem acelerada em estufa, com elevadas taxas de retenções de tocoferóis totais e seus isômeros ($\geq 90\%$). Para a termoxidação, o efeito sinérgico foi atribuído ao TOC+PA, resultando na maior retenção de δ -tocoferol (49,64%). Assim, pode-se concluir que o ECR se mostrou

capaz de retardar moderadamente a oxidação lipídica. Além disso, o efeito sinérgico entre o ECR e TBHQ possibilita a redução da concentração do antioxidante sintético a ser aplicado ao óleo de soja, contribuindo para uma melhor segurança à saúde.

Palavras-chave: Antioxidantes naturais. Compostos fenólicos. Atividade antioxidante. Estocagem acelerada. Termoxidação.

ABSTRACT

Onion (Allium cepa L.) is one of the most consumed vegetables in the world and its skins have considerable amounts of flavonoids and bioactive compounds with high antioxidant capacity. The objective of the present work was to evaluate the effect of onion skin extract as a potential source of antioxidant compounds on the oxidative stability of soybean oil under accelerated storage in an oven and thermoxidation. Yellow, white and purple onion skin extracts were obtained from agricultural residues and evaluated for yield, total phenolic compounds content and antioxidant activity, using the DPPH[•] and FRAP methods. The antioxidants were added to soybean oil: red onion extract (ECR), tocopherol (TOC), ascorbyl palmitate (PA) and tert-butylhydroquinone (TBHQ) (200 mg/kg) isolated and combined with each other (100 mg/kg of each antioxidant), and the treatments were submitted to accelerated storage in an oven (60°C/21 days) and thermoxidation (180°C/16 hours). At different time intervals, the samples were analyzed for the formation of oxidative compounds, primary and secondary, and for the content of tocopherols. The results show that the yield, as well as the highest amounts of phenolic compounds and antioxidant activity, were found in hydroalcoholic extracts of red onion skins. For accelerated storage in an oven, the treatments TBHQ and PA+TBHQ showed greater efficiency in inhibiting the formation of primary and secondary compounds of lipid oxidation, mass gain and oxidative stability. However, the ECR showed moderate protection at the beginning of storage (7 days) when compared to the control (soybean oil without added antioxidants) OS and, in addition, it contributed with 90.74% in the retention of δ -tocopherol at the end of the trial. In thermoxidation, the treatments ECR, PA, TBHQ, ECR+TOC, ECR+PA, TOC+TBHQ and PA+TBHQ obtained values lower than 25% of total polar compounds up to 8 hours of heating. As for the oxidative stability, the treatments PA, TBHQ and ECR+TBHQ were the most efficient at the end of the heating period and the ECR was the treatment that provided the highest retention of δ -tocopherol, 51.54%. ECR+TBHQ showed synergism in accelerated storage in an oven high retention rates of total tocopherols and their isomers ($\geq 90\%$). For thermoxidation, the synergistic effect was attributed to TOC+PA, resulting in greater retention of δ -tocopherol (49.64%). Thus, it can be concluded that the ECR was shown to be able to moderately delay lipid oxidation. In addition, the synergistic effect between ECR and

TBHQ makes it possible to reduce the concentration of the synthetic antioxidant to be applied to soybean oil, contributing to better health safety.

Keywords: *Natural antioxidants. Phenolic compounds. Antioxidant activity. Accelerated storage. Thermoxidation.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química dos triacilgliceróis	22
Figura 2 – Mecanismo de ação da oxidação lipídica	24
Figura 3 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários	30
Figura 4 – Estrutura fenólica dos antioxidantes sintéticos	32
Figura 5 – Alguns exemplos de flavonoides primários	34
Figura 6 – Exemplos de estruturas químicas dos ácidos hidroxibenzoicos (a) e hidroxicinâmicos (b)	35
Figura 7 – Estrutura química dos tocoferóis	36
Figura 8 – Curva cinética de autooxidação de ácidos graxos poli-insaturados	38
Figura 9 – Morfologia da cebola	39
Figura 10 – Produção mundial de cebola em 2019	40
Figura 11 – Algumas variedades de cebolas	42
Figura 12 – Cascas de cebolas: amarela (A), branca (B) e roxa (C)	45
Figura 13 – Cascas de cebolas trituradas: amarela (A), branca (B) e roxa (C)	46
Figura 14 – Extratos de cascas de cebolas ressuspensos em etanol: amarela (A), branca (B) e roxa (C)	47
Figura 15 – Tratamentos adicionados dos antioxidantes após estocagem acelerada a 60°C	48
Figura 16 – Tratamentos adicionados dos antioxidantes após termoxidação a 180°C	49
Figura 17 – Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) dos tratamentos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C	66
Figura 18 – Teor residual (%) de tocoferóis totais e seus homólogos em óleo de soja adicionado de antioxidantes durante estocagem acelerada a 60°C	73
Figura 19 – Teor residual (%) de tocoferóis totais e seus homólogos em óleo de soja adicionado de antioxidantes durante termoxidação a 180°C	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Abreviações, tratamentos e concentrações das amostras	48
Tabela 2 – Rendimento, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de cascas de cebolas	54
Tabela 3 – Médias de dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	59
Tabela 4 – Médias de índice de peróxidos (meq/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	60
Tabela 5 – Médias de índice de <i>p</i> -anisidina para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	63
Tabela 6 – Médias do valor total de oxidação (<i>Totox</i>) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	64
Tabela 7 – Médias de ganho de massa (mg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	67
Tabela 8 – Médias de estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	69
Tabela 9 – Médias de tocoferóis (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C	71
Tabela 10 – Médias de compostos polares (%) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C	77
Tabela 11 – Médias de estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C	80
Tabela 12 – Médias de tocoferóis (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A[·]	Radical inerte
AA	Atividade antioxidante
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
AG	Ácido gálico
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DPPH[·]	Radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
EAG	Equivalente de ácido gálico
ECR	Extrato de cebola roxa
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
FRAP	<i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i>
GP	Galato de propila
H	Hidrogênio
I_pA	Índice de <i>p</i> -anisidina
IP	Índice de peróxidos
KI	Iodeto de potássio

ME	Microempresa
mod.	Modelo
m/m	Massa/massa
m/v	Massa/volume
O	Oeste
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
OS	Óleo de soja
PA	Palmitato de ascorbila
PUFA	Ácidos graxos poli-insaturados
R²	Coefficiente de determinação
R[•]	Radical livre
RH	Ácido graxo insaturado
Rend.	Rendimento
ROO[•]	Radical peroxila
ROOH	Hidroperóxido
S	Sul
SP	São Paulo
TBHQ	Terc-butilhidroquinona
TOC	Tocoferol
Totox	Valor total de oxidação
TPTZ	2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina
UV	Ultravioleta
v/v	Volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
cm	Centímetro
g	Gramma
kg	Quilograma
L	Litro
m	Metro
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mmol	Milimol
nm	Nanômetro
t	Tonelada
µg	Micrograma
µmol	Micromol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Óleos e gorduras	21
3.2	Oxidação lipídica	23
3.2.1	Avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras	26
3.2.2	Testes de estabilidade acelerados	27
3.3	Antioxidantes	29
3.3.1	Mecanismo de ação	29
3.3.2	Antioxidantes sintéticos	31
3.3.3	Antioxidantes naturais	33
3.3.4	Sinergismo	36
3.3.5	Métodos de extração de antioxidantes naturais	38
3.4	Cebola	39
3.4.1	Variedades	41
3.4.2	Cascas de cebola	42
4	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1	Material	45
4.1.1	Cascas de cebola	45
4.1.2	Antioxidantes	45
4.1.3	Óleo de soja	46
4.2	Ensaio experimentais	46
4.2.1	Obtenção dos extratos	46
4.2.2	Estocagem acelerada em estufa	47
4.2.3	Termoxidação	48
4.3	Métodos	49
4.3.1	Análises nos extratos	49
4.3.2	Análises nos óleos	50

4.4	Análise estatística	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Extratos	54
5.1.1	Rendimento	54
5.1.2	Compostos fenólicos totais	55
5.1.3	Atividade antioxidante	56
5.2.	Estocagem acelerada em estufa dos óleos	58
5.2.1	Dienos conjugados	58
5.2.2	Índice de peróxidos	59
5.2.3	<i>p</i> -anisidina	62
5.2.4	Valor <i>Totox</i>	63
5.2.5	Ganho de massa	65
5.2.6	Estabilidade oxidativa	68
5.2.7	Tocoferóis	70
5.3	Termoxidação dos óleos	76
5.3.1	Compostos polares totais	76
5.3.2	Estabilidade oxidativa	79
5.3.3	Tocoferóis	82
6	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A – Análises de variância para as determinações de rendimento, compostos fenólicos totais, FRAP e DPPH[•].	110
	APÊNDICE B – Análises de variância para as determinações de dienos conjugados, índice de peróxidos, <i>p</i>-anisidina, valor <i>Totox</i>, e ganho de massa para estocagem acelerada a 60°C.	110
	APÊNDICE C – Análises de variância para as determinações de α-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol e tocoferóis totais para estocagem acelerada a 60°C.	111
	APÊNDICE D – Análises de variância para as determinações de compostos polares totais e índice de estabilidade oxidativa para termoxidação a 180°C.	112

APÊNDICE E – Análises de variância para as determinações de α -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e tocoferóis totais para termoxidação a 180°C.

113

1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais são vastamente consumidos em todo o mundo porque são fontes de energia e de ácidos graxos essenciais, agem como veículo para vitaminas lipossolúveis, são responsáveis pela palatabilidade, sabor e textura de alimentos, substituem a gordura de origem animal e podem ser obtidos por meio de várias espécies vegetais.

Os óleos vegetais, bem como os alimentos de natureza lipídica, durante o processamento e armazenamento, passam por processo de degradação - conhecido como oxidação lipídica - que envolve alterações biológicas, físicas e químicas resultando em modificações das características originais do alimento, perda de nutrientes, alteração no odor e sabor, além de perdas econômicas.

Para retardar a oxidação lipídica, a indústria de alimentos utiliza-se de aditivos alimentares como antioxidantes sintéticos que são aplicados com a finalidade de prolongar a vida útil dos alimentos. No entanto, estudos toxicológicos têm evidenciado efeitos tóxicos destes aditivos, apontados como possíveis causadores de danos à saúde humana.

Diversas plantas têm sido estudadas como fontes de compostos antioxidantes naturais potencialmente seguros para a indústria alimentar, sendo os polifenóis os mais encontrados. Sendo assim, a utilização de muitos vegetais tem sido proposta para a proteção contra a oxidação lipídica.

Países como o Brasil, que possui a economia fortemente baseada no agronegócio, gera grandes quantidades de resíduos agroindustriais, os quais, embora sejam considerados problemas ambientais, são fontes ricas de compostos bioativos, incluindo as substâncias antioxidantes.

A agroindústria produz uma grande quantidade de resíduos de cebola, tornando necessário buscar possíveis formas de sua utilização. Uma maneira seria usar esses resíduos como fonte natural de ingredientes funcionais de alto valor, já que as cebolas são ricas em vários grupos de compostos, que possuem benefícios concretos para a saúde humana.

Sendo assim, tendo em vista a alta produção de cebola no Brasil e, conseqüentemente, a alta geração de resíduos contendo compostos bioativos, faz-se necessário o estudo do potencial antioxidante dos extratos de cascas de cebola

quando adicionados em óleo de soja submetido à estocagem acelerada em estufa e termoxidação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito do extrato de cebola (*Allium cepa* L.) como fonte potencial de compostos antioxidantes na estabilidade oxidativa de óleo de soja sob estocagem acelerada em estufa e termoxidação.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar o teor de compostos fenólicos totais dos extratos hidroetanólicos das cascas de cebolas branca, amarela e roxa, provenientes do beneficiamento comercial.
- Medir a atividade antioxidante dos extratos por meio dos sistemas DPPH^{*} e FRAP.
- Analisar o óleo de soja adicionado do extrato de cebola roxa sob estocagem acelerada em estufa por meio das análises de dienos conjugados, índice de peróxidos, *p*-anisidina, ganho de massa, estabilidade oxidativa, teor de tocoferóis e ganho de massa.
- Avaliar o óleo de soja adicionado do extrato de cebola roxa sob termoxidação por meio das análises de compostos polares, estabilidade oxidativa e teor de tocoferóis.
- Observar o efeito sinérgico entre os antioxidantes naturais e sintéticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos e gorduras

Os lipídios são constituídos majoritariamente por triacilgliceróis, compostos formados pela esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácido graxos (UBHAYASEKERA, 2009). Os lipídios exercem funções essenciais na qualidade de certos produtos, aprimorando parâmetros sensoriais (cor, textura, sabor e aroma) que os tornam de maior aceitação. Agregam também valor nutritivo aos alimentos, constituindo uma fonte de energia metabólica, de ácidos graxos essenciais (ácidos graxos poli-insaturados como α -linolênico e linoleico) e auxiliam na absorção das vitaminas lipossolúveis (vitaminas A, D, E e K) (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1998; İNANÇ HORUZ; MASKAN, 2015).

Juntamente com os carboidratos e as proteínas, os lipídios por meio dos óleos e gorduras, constituem as três maiores classes dos alimentos. Podem ser classificados de acordo com a solubilidade e estado físico: solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água; em temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos, líquidos (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2009).

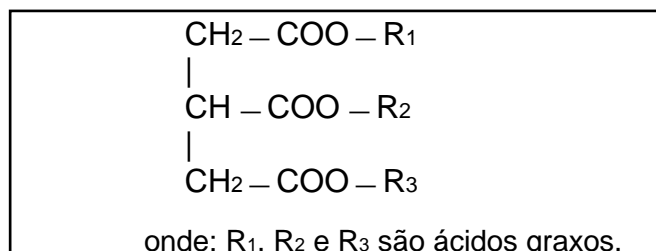
Como componentes essenciais das estruturas biológicas, os lipídios desempenham importantes funções na fisiologia humana, atuando como isolante térmico e promovendo proteção dos órgãos e da pele, além de serem precursores na síntese de compostos como hormônios e lipoproteínas (JORGE, 2009; GALANO *et al.*, 2015).

O grupo de óleos e gorduras é formado por constituintes responsáveis por atribuições significativas na dieta humana, ácidos graxos essenciais e as vitaminas lipossolúveis; possui composição química predominantemente constituída por três moléculas de ácidos graxos, que podem ser do tipo, saturados ou insaturados. E este grupo está vulnerável a certas reações de deteriorações devido à alta reatividade, caracterizadas pelos compostos insaturados na cadeia lipídica (FARHOOSH; PAZHOUHANMEHR, 2009).

Óleos vegetais são formados majoritariamente por triacilgliceróis (Figura 1), resultados da esterificação de ácidos graxos juntamente com o glicerol. Os ácidos graxos retratam a maior proporção da constituição dos óleos e, conseqüentemente, são encarregados pela alteração de vários fatores, como: temperaturas de fusão e

solidificação, padrão de cristalização, estado físico, estabilidade à oxidação, entre outros (JORGE, 2009).

Figura 1 – Estrutura química dos triacilgliceróis.



Fonte: Belitz, Grosh e Schieberle (2009).

Os óleos vegetais de soja, amendoim, milho, canola, cártamo, trigo e arroz são os que apresentam maiores teores dos ácidos graxos insaturados, oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e α -linolênico (C18:3). Da mesma forma, podem ser encontrados em óleo de peixes e de animais marinhos. Entretanto, as gorduras de animais terrestres expressam elevados teores altos de ácidos graxos saturados, como por exemplos, palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1998; KELLER *et al.*, 2015).

No Brasil, os principais óleos vegetais mais consumidos são de soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. No entanto, 80% da produção são destinados à indústria de alimentos e 20% à indústria de cosméticos e petroquímica (TRINDADE *et al.*, 2015).

Vários óleos são normalmente usados na dieta alimentar (soja, palma, milho, girassol, cártamo, etc.), tendo cada óleo suas próprias propriedades específicas de ácidos graxos, estabilidade, sabor e outras características. Especialmente, o óleo de soja, é amplamente empregado em muitas aplicações na indústria de alimentos, incluindo a fritura de alimentos (HOSSEINI *et al.*, 2016).

Segundo Jorge (2009), o óleo de soja provém do processamento do farelo de soja, como subproduto e, pode ser empregado em diversas preparações culinárias, bem como, em margarinas, maioneses, assados e frituras.

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento, CONAB (2021), o Brasil é o maior produtor de soja no mundo, cuja produção da safra de 2019/2020 foi de 124,85 milhões de toneladas. A produção da safra 2020/2021 está estimada em 135,41 milhões de toneladas, um volume 8,5% maior. A área de plantio também deve aumentar, estimado de 4,2%, com 38,5 milhões de hectares (CONAB, 2021). Segundo

a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE (2021), a produção de óleo de soja no Brasil em 2020 foi de 9,56 milhões de toneladas, com consumo interno de 8,53 milhões de toneladas.

Segundo Jiang (2014), 85% do total de lipídios encontrados no óleo de soja são compostos de ácidos graxos insaturados e, cerca de 60% deste percentual são ácidos graxos essenciais (linoleico e α -linolênico). E dentre os constituintes do óleo de soja, os que se destacam são os tocoferóis pela sua atividade antioxidante e natureza vitamínica.

3.2 Oxidação lipídica

A oxidação lipídica é a principal reação de deterioração que ocorre durante o processamento e armazenamento dos alimentos e é responsável pelo desenvolvimento de odores e sabores desagradáveis, o que torna os alimentos impróprios para consumo (VERCELLOTTI; ANGELO; SPANIER, 2010; XIE *et al.*, 2019).

As séries ômega-9, ômega-6 e ômega-3, contêm os principais ácidos graxos insaturados e são extremamente predispostos à oxidação (GALANO *et al.*, 2015). A oxidação lipídica diminui a vida útil e o valor nutritivo dos alimentos, reduzindo os teores de ácidos graxos poli-insaturados essenciais (BÖTTCHER; STEINHÄUSER; DRUSCH, 2015).

A oxidação é promovida pela ação de calor, luz, metais e vários iniciadores, todos classificados como pró-oxidantes e inibida por uma variedade de compostos que agem de maneiras diferentes e são descritos como antioxidantes (GUNSTONE, 2006). Este processo de degradação lipídica é denominado ranço e pode ser derivado de reações hidrolíticas (ranço hidrolítico) ou reações de oxidação (ranço oxidativo) (ALMEIDA, 2016).

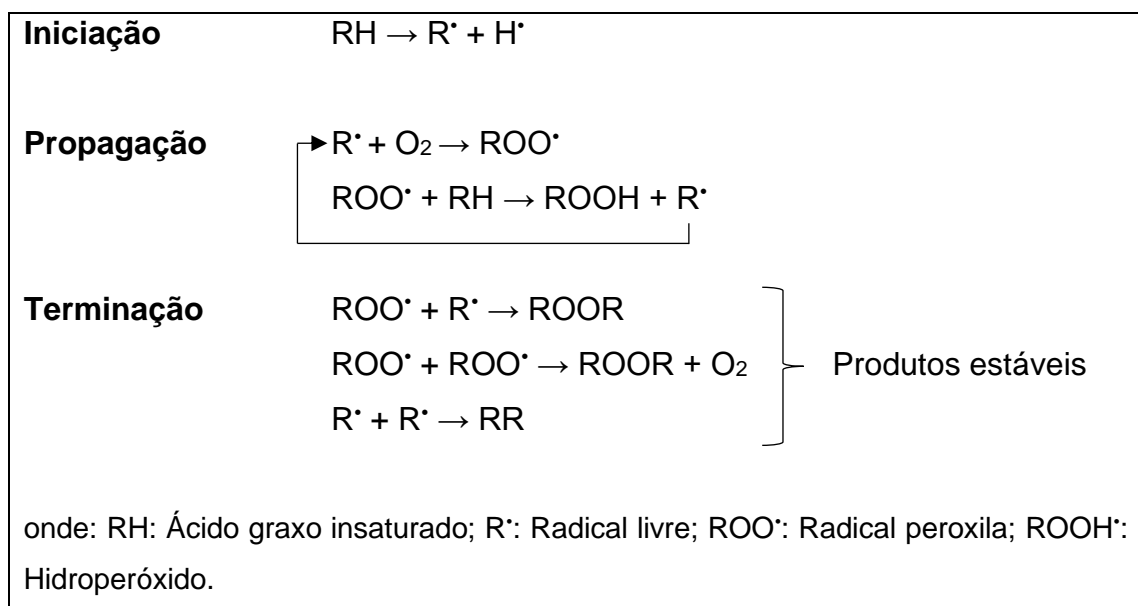
A proporção de oxidação advém do estado de insaturação e eleva com o aumento de duplas ligações dos ácidos graxos. No momento em que o oxigênio reage com os lipídios insaturados, há uma grande formação de produtos oriundos da peroxidação lipídica (KERRIHARD *et al.*, 2015). Estes produtos da oxidação lipídica possuem características mutagênicas, carcinogênicas e citotóxicas e são classificados como fator de risco para a saúde humana (KELLER *et al.*, 2015).

Existe um mecanismo que é desenvolvido basicamente pela radiação UV acompanhado de sensibilizadores, clorofila e mioglobina, na fotooxidação de gorduras insaturadas, que também abrange a atuação do oxigênio singlete (1O_2), como intermediário reativo. Com a reação com radicais livres, como resultado, há o surgimento de hidroperóxidos distintos que podem ser constatados na ausência da luz e sensibilizadores, que se degradam posteriormente dando origem a aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1998).

Nos alimentos, a degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por várias vias, em função do meio e dos agentes catalisadores. Já reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipases, presentes nas sementes oleaginosas, ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres, os quais aumentam a rancidez do óleo e, em menor quantidade, a formação de metilcetonas e lactonas, podendo produzir aromas desagradáveis (O'BRIEN, 2009).

A ingestão de lipídios oxidados pode implicar em uma série de doenças crônicas não-transmissíveis, incluindo diversos tipos de cânceres, como de mama, pulmão e colorretal (DESHMUKH, 2019). O decurso da sequência reacional é classicamente dividido em iniciação, propagação e terminação (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1998), como demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Mecanismo de ação da oxidação lipídica.



Fonte: Belitz, Grosh e Schieberle (2009).

- Iniciação

A primeira fase é definida pela produção de radicais livres (R^{\bullet}). A presença de catalisadores (luz visível, radiação ultravioleta, metais ou metaloproteínas) propicia a perda de um átomo de hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo insaturado (RH), acarretando na produção de átomos organizados por elétrons não pareados nos orbitais externos (HUI *et al.*, 2012).

A presença de radicais livres torna a molécula muito reativa e capaz de reagir com qualquer composto localizado perto de sua órbita externa, proporcionando função oxidante. Trata-se de uma fase lenta com a formação de compostos inodoros (JORGE, 2009).

- Propagação

Nesta fase, os radicais livres formados são susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico (O_2), originando o radical peroxila (ROO^{\bullet}), o qual, ao receber um átomo de hidrogênio de outro ácido graxo insaturado (RH) produz hidroperóxidos ($ROOH^{\bullet}$) e outro radical livre, contribuindo para a reação em cadeia (SIMIC, 2009).

Quando os radicais peróxidos reagem com ligações duplas, formam produtos de oxidação primária, ou hidroperóxidos, que são muito instáveis. Sua decomposição produz muitos tipos de produtos de oxidação secundária por um mecanismo de radicais livres. Alguns destes produtos de oxidação secundária são compostos aromatizantes potentes que podem conferir sabor a produtos alimentícios durante a cozimento ou armazenamento (HUI *et al.*, 2012).

- Terminação

Na última fase, devido à diminuição do teor de ácidos graxos insaturados presentes no sistema, as moléculas de radicais livres associam-se e resultam em produtos estáveis ($ROOR^{\bullet}$ ou RR), os quais são denominados como produtos secundários da oxidação, como os epóxidos, compostos voláteis e não voláteis. As alterações são mais intensas, podendo resultar em mudanças na coloração e na viscosidade (SIMIC, 2009).

As reações oxidativas terminam por inativação dos radicais livres quando reagem um com o outro. Assim, o resultado dessas reações oxidativas consiste na geração de compostos voláteis responsáveis pelo aroma do produto final. É importante ter um bom controle dessas reações, porque às vezes a oxidação pode

conter compostos voláteis indesejáveis com desagradáveis agentes *off-flavors* (HUI *et al.*, 2012).

3.2.1 Avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras

A avaliação da condição do estado de oxidação lipídica é uma via para haver um controle e uma garantia da qualidade de produtos a serem comercializados. Existem vários meios de avaliar a estabilidade de óleos e gorduras e, para cada metodologia, há uma contribuição sobre a condição característica do processo oxidativo que varia em função dos requisitos empregados. Por esse motivo, busca-se analisar em condições padronizadas, em função de um determinado tempo de indução da reação, ou seja, o período imprescindível para se alcançar o ponto crítico de indução (İNANÇ HORUZ; MASKAN, 2015).

A medição de dienos conjugados é considerada um bom parâmetro para avaliação da oxidação do óleo (SHAHIDI; WANASUNDARA, 1997). A formação de dienos conjugados tem sido associada à oxidação de ácidos graxos poli-insaturados com a formação de hidroperóxidos (KIM *et al.*, 2013).

O índice de peróxidos é útil na avaliação da etapa inicial de oxidação de óleos e gorduras comestíveis. É a reação de oxidação-redução de hidroperóxidos com iodeto de potássio (TAKESHITA *et al.*, 1994). O aumento do índice de peróxidos é atribuído à formação de hidroperóxidos, que são produtos primários da oxidação. Os hidroperóxidos podem decompor-se em produtos secundários voláteis e não voláteis que deterioram a qualidade dos lipídios (O'KEEFE; PIKE, 2010).

Valor de *p*-anisidina consiste na quantidade total de compostos carbonílicos, que são os produtos da oxidação secundária de óleos e gorduras comestíveis. Quando compostos carbonílicos como aldeídos e cetonas produzidos a partir de hidroperóxidos pela oxidação de óleos e gorduras reagem com *p*-anisidina em solução de iso-octano, formam-se compostos coloridos e estes são medidos espectrofotometricamente a 350 nm (ENDO *et al.*, 2003).

O valor de oxidação total (*TOTOX*) é a associação do índice de peróxidos e índice de *p*-anisidina ($\text{Valor Totox} = 2 \times \text{índice peróxidos} + \text{índice de } p\text{-anisidina}$) e este parâmetro fornece uma situação melhor do *status* de qualidade geral do óleo (WAI; SAAD; LIM, 2009).

Entende-se por compostos polares totais todos aqueles que têm uma polaridade maior que os triacilgliceróis e que correspondem aos não voláteis, resultantes da alteração oxidativa, térmica e hidrolítica. Os compostos polares são designados produtos de alteração originados a partir de uma sequência do processo de aquecimento, ou seja, quanto maior a fração polar do óleo, pior é a qualidade (STEVENSON; ESKIN, 1984).

O Rancimat é uma das técnicas tradicionais para avaliar a estabilidade oxidativa de óleos. É baseado na geração de voláteis em altas temperaturas (100 - 140°C) (LI *et al.*, 2019). O período de indução é determinado pelo monitoramento do aumento contínuo da condutividade, que é causado principalmente pelos produtos de oxidação secundária voláteis (FOCKE; WESTHUIZEN; OOSTHUYSEN, 2016). O índice de estabilidade oxidativa é uma das principais análises utilizadas para avaliar a qualidade dos lipídios (ANTONIASSI, 2001). A determinação do período de indução deve ser realizada em períodos de tempos, para que represente a vida útil do produto. Consequentemente, nenhum método correlaciona-se de modo impecável com as alterações sensoriais produzidas no decorrer das reações de oxidação (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Os meios mais utilizados para avaliar a susceptibilidade à oxidação são: elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão de oxigênio, estocagem sob luz e agitação (FRANKEL, 1980; ESKIN; WARNER, 2002).

Segundo Antoniassi (2001), a estabilidade oxidativa pode ser determinada em condições habituais de armazenamento, ou seja, em tempo real, ou através de testes preditivos como por exemplo, os testes de envelhecimento acelerado. Os testes acelerados permitem estimar de forma rápida a eficácia de um antioxidante quando adicionado aos óleos e gorduras.

3.2.2 Testes de estabilidade acelerados

- Estocagem acelerada em estufa

Por ser realizada em temperaturas apenas moderadamente mais altas do que as encontradas em condições normais de armazenamento, a estocagem acelerada em estufa (*Schaal Oven Test*) fornece um índice de estabilidade que mais representa um produto sob condições normais de utilização (O'BRIEN, 2009). É um dos testes mais confiáveis para determinar a estabilidade do óleo (MASZEWSKA *et al.*, 2018).

Neste teste, os óleos são submetidos e mantidos à temperatura de 60°C ou mais e analisados em determinados tempos quanto a identificação de produtos de oxidação primária e secundária (DROZDOWSKI; SZUKALSKA, 1987).

Este teste determina que um dia de armazenamento em estufa acelerada a 60°C é equivalente a um mês de armazenamento em temperatura ambiente (MALCOLMSON *et al.*, 1994; NG *et al.*, 2014; EVANS *et al.*, 1973). Tal ensaio permite determinar a vida útil do óleo, já que os resultados obtidos apresentam uma correlação com avaliação executada em condições ambientais de armazenamento (ANTONIASSI, 2001).

Uma característica de óleos e gorduras, além de alimentos gordurosos, é que sabores e odores diferentes da rancidez oxidativa podem ser revelados porque não dependem de temperaturas muito altas para acelerar a degradação e, além disso, é necessário um mínimo de equipamento de laboratório para realizar a avaliação (O'BRIEN, 2009).

- Termoxidação

A oxidação lipídica é definida como uma reação mediada por radicais livres. Em altas temperaturas, os hidroperóxidos são os principais produtos e catalisadores da reação. O seu efeito catalítico resulta da sua decomposição unimolecular e bimolecular em radicais peroxilas e hidroperóxidos (KAMAL-ELDIN, 2003).

O processo de termoxidação é amplamente utilizado para simular o processo de fritura que consiste em submeter óleos e gorduras a altas temperaturas sem a presença de alimentos. Na ausência de umidade e outros compostos de origem alimentar, a temperatura e o oxigênio do ar são as principais variáveis a serem consideradas. Os compostos produzidos durante a termoxidação são representativos daqueles oriundos dos óleos de fritura e podem ser formados em condições mais bem controladas (GORDON, 2003).

Embora a termoxidação prossiga pelo mesmo mecanismo básico da autooxidação, sua taxa é muito maior e a natureza quantitativa dos produtos da reação é significativamente diferente. Isso ocorre devido à extrema instabilidade dos hidroperóxidos e à menor solubilidade do oxigênio nos lipídios em altas temperaturas. Conseqüentemente, há uma participação aumentada de radicais alquila e alcoxila e diminuição da participação de radicais peroxila. Os produtos de oxidação a altas temperaturas são principalmente oligômeros e polímeros com ligações carbono-

carbono, epóxi e éter, em oposição aos hidroperóxidos formados a baixas temperaturas (KAMAL-ELDIN, 2003).

No processo de termoxidação é importante manter a relação superfície/volume, pois a mudança desta relação tem um efeito decisivo sobre a velocidade de alteração, visto que o aumento significa uma superfície específica de gordura maior em contato com o ar, impactando na velocidade das reações oxidativas. Valores da superfície/volume podem variar de 0,5 a 1,0/cm, o que corresponde àqueles utilizados nas frituras em fritadeiras domésticas e em frigideiras, respectivamente (JORGE, 2009).

3.3 Antioxidantes

A taxa de oxidação de um produto que contém óleo ou gordura depende principalmente do número de ligações duplas e seu arranjo; entretanto, a estabilidade oxidativa também é influenciada pela presença ou adição de antioxidantes (O'BRIEN, 2009).

No decorrer da oxidação lipídica, os antioxidantes podem atuar de diversas formas, como: na formação de ligações com íons metálicos, no sequestro de radicais livres e na decomposição dos peróxidos, impedindo o desencadeamento das reações oxidativas (MOURE *et al.*, 2001).

Segundo Soares (2002), os antioxidantes são capazes de inibir a oxidação de diversos substratos, desde moléculas simples até polímeros e biosistemas complexos, através de dois meios, que são classificados como primários e secundários, conforme seus modos de atuação.

É importante reconhecer que os antioxidantes não impedem a oxidação, servem apenas para estender o período de indução durante o qual a oxidação é muito lenta e sem grandes consequências. Segue-se que os antioxidantes apropriados devem ser adicionados antes da oxidação ter iniciado. As melhores misturas antioxidantes combinam antioxidantes primários, secundários e um agente emulsificante. Condições que promovem a oxidação devem ser rigorosamente evitadas durante todo o manuseio e armazenamento (GUNSTONE, 2013).

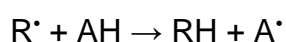
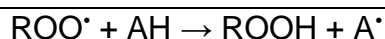
3.3.1 Mecanismo de ação

Como a oxidação lipídica ocorre em uma série de etapas, muitas vezes referida como oxidação de radicais livres, tal qual pois o passo inicial é a formação de um radical livre de um ácido graxo da molécula de gordura que é altamente reativo. E estes radicais livres também iniciam oxidação adicional através da propagação de outros radicais livres.

Os antioxidantes funcionam inibindo ou interrompendo o mecanismo dos radicais livres da autooxidação de glicerídeos, devido à estrutura fenólica ou configuração fenólica dentro de sua estrutura molecular. Antioxidantes ou substâncias fenólicas funcionam como um receptor de radicais livres, terminando assim a oxidação no passo inicial. Dessa forma, o radical livre antioxidante que se forma é estável e não se desdobra em outros compostos que proporcionam sabores e odores desagradáveis (SHERWIN, 1976).

Os antioxidantes primários são representados pelos compostos fenólicos que têm como função, interromper a reação em cadeia através da transferência de hidrogênio ou elétrons aos radicais livres, transformando-os em produtos mais estáveis (A^*) e inativos (ROOH e RH) para a propagação das reações (ARAÚJO, 2006). A Figura 3 ilustra o mecanismo de transferência de hidrogênio dos antioxidantes primários.

Figura 3 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.



onde: ROO^* e R^* : Radicais livres; AH: Antioxidante com um átomo de hidrogênio; A^* : Radical inerte.

Fonte: Jorge (2009).

Por outro lado, os antioxidantes secundários são compostos que podem retardar a oxidação de lipídios por vários mecanismos, incluindo quelação de íons de metal de transição, eliminação de oxigênio, reposição de hidrogênio em antioxidantes primários, absorção de radiação ultravioleta e desativação de espécies reativas (REISCHE *et al.* 2002).

Os antioxidantes terciários são compostos que têm a capacidade de capturar compostos carbonílicos, ou seja, não inibe a oxidação lipídica, mas protege as

macromoléculas alimentares ao inibir a formação de derivados lipídicos ou outros compostos carbonílicos que reagem com eles (HIDALGO; ZAMORA, 2014).

Os antioxidantes podem ser classificados de acordo com o seu modo de ação e, além disso, podem ser descritos como naturais ou sintéticos. Não há uma demanda suficiente de antioxidantes naturais para atender à necessidade total (GUNSTONE, 2013).

3.3.2 Antioxidantes sintéticos

Os antioxidantes sintéticos são comumente aplicados aos alimentos a fim de evitar a oxidação para que haja prolongamento de sua vida útil. São lipossolúveis e têm alta eficiência em estabilizar gorduras. Ainda que não possuam características organolépticas, a maioria deles perde sua atividade antioxidante em temperaturas elevadas (SASSE; COLINDRES; BREWER, 2009).

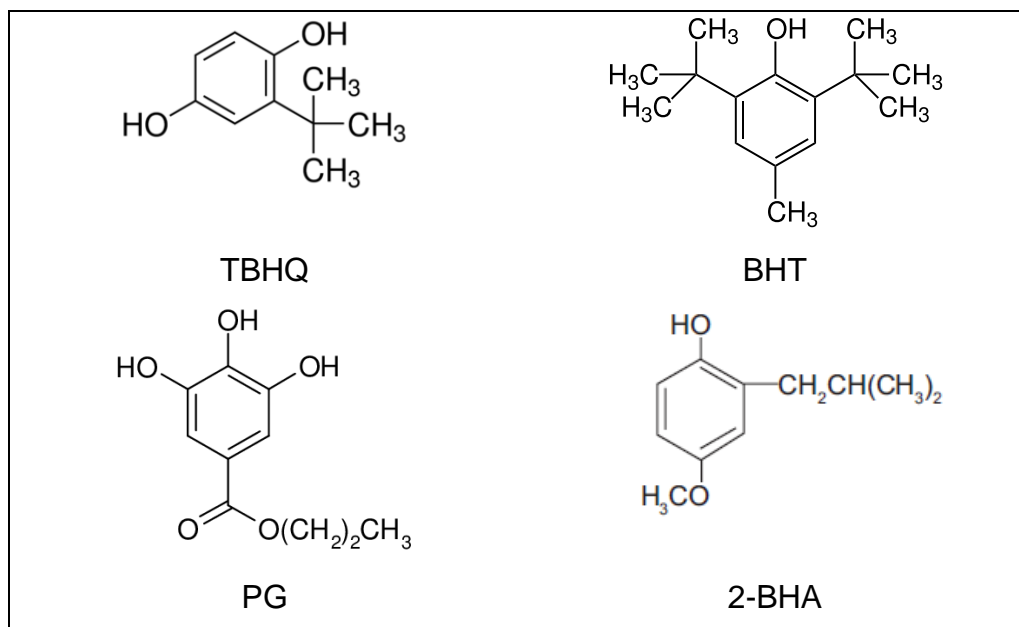
Eskin e Warner (2002) relatam que os antioxidantes sintéticos retardam a reação oxidativa pelo mecanismo da complexação com metais, sequestro de oxigênio, decomposição de hidroperóxidos com produção de compostos mais estáveis. Por exemplo, o ácido cítrico é um agente quelante, que tem como função, a eficiência de sequestrar íons metálicos como cobre e ferro que catalisam a oxidação lipídica. No entanto, o ácido ascórbico atua como removedor de oxigênio presente no meio através de reações químicas, tornando-o indisponível para propagar a autooxidação.

Na indústria de alimentos, os antioxidantes sintéticos mais utilizados são butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), galato de propila (GP), palmitato de ascorbila (PA) e terc-butilhidroquinona (TBHQ). Compõem-se de estruturas fenólicas (Figura 4), a qual permite a doação de um próton a um radical livre, reestruturando, assim, a molécula do acilglicerol e, conseqüentemente, interrompe a propagação da reação de oxidação. Não possuem características organolépticas como cor, sabor e odor, a maioria deles perde sua atividade antioxidante em altas temperaturas, como por exemplo, na fritura (ZHANG; WU; WENG, 2004).

O TBHQ é um antioxidante difenólico e pode ser considerado o mais eficiente em óleos vegetais, quando comparado ao BHA, BHT e GP (ORDOÑEZ, 2005), além de possuir ótima estabilidade térmica. Estudos apresentam um excelente sinergismo entre o ácido cítrico e TBHQ em óleos vegetais (RAMALHO; JORGE, 2006).

Antioxidantes sintéticos clássicos, como TBHQ, demonstraram melhorar a estabilidade de óleos (ZHAO *et al.*, 2017).

Figura 4 – Estrutura fenólica de alguns antioxidantes sintéticos.



Fonte: Dergal (2006).

O PA é derivado sintético do ácido ascórbico. É utilizado em alimentos contendo gordura porque a sua solubilidade em meios hidrofóbicos é superior à do ácido ascórbico e seus sais, no entanto, é bastante insolúvel e requer o auxílio de solubilizar magnetos e/ou altas temperaturas para a solubilização. O PA é normalmente utilizado em combinação com tocoferóis (AKOH; MIN, 2002).

Esses antioxidantes são considerados seguros, no entanto, alguns estudos indicam contradições. Em alguns países, a utilização é regulamentada devido seu alto potencial de toxicidade e carcinogênese, apontado em estudos toxicológicos (MOSTAFA TAGHVAEI; JAFARI, 2015; YANG *et al.*, 2018).

Por estas razões que o emprego destes antioxidantes em alimentos é restrito. Em países como Japão, Canadá e em alguns países europeus (Inglaterra, Dinamarca, Noruega e Suíça), a utilização de TBHQ em alimentos é proibida (IQBAL; BHANGER, 2007; URBANČIČ *et al.*, 2014; CHONG *et al.*, 2015). No Brasil, o uso de antioxidantes sintéticos é inspecionado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que delimita a utilização de 200 mg/kg para BHA e TBHQ, 500 mg/kg para PA e 100 mg/kg para BHT e GP, como concentrações máximas permitidas para os óleos vegetais (BRASIL, 2005).

A tendência atual é a substituição dos antioxidantes sintéticos pelos naturais, as indústrias estão buscando alternativas mais seguras para implementação desses antioxidantes em alimentos. Neste contexto, pesquisas têm sido realizadas com extratos naturais à base de especiarias, sementes e cascas, ou seja, resíduos agroindustriais, com o interesse de analisar a atividade antioxidante e a possibilidade da aplicação em alimentos (GUO *et al.*, 2016).

3.3.3 Antioxidantes naturais

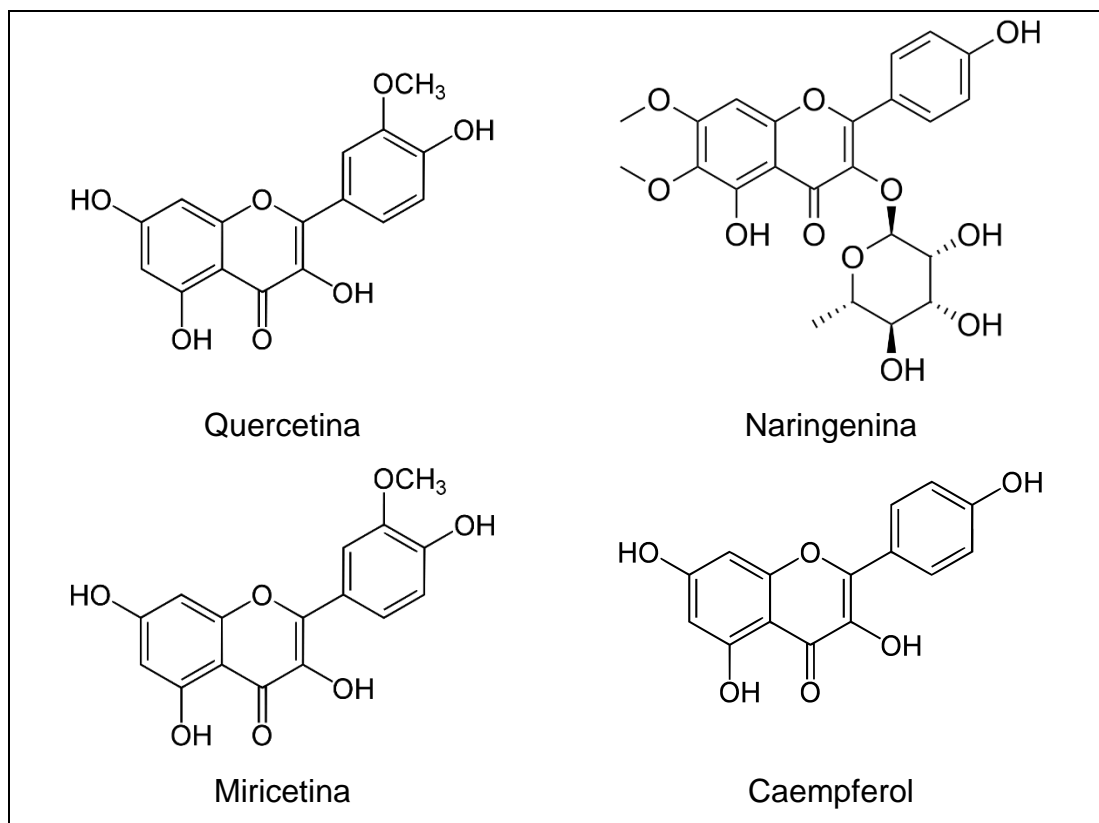
Encontrados em grande variedade de plantas, os antioxidantes naturais podem ser isolados de grãos e sementes de oleaginosas, de cereais, sementes e polpas de frutos, castanhas e nozes, e especiarias (JORGE, 2009).

Os vegetais são fontes de fitoquímicos que apresentam atividade antioxidante considerável. Dentre estes, destacam-se os compostos fenólicos que são largamente utilizados na indústria de alimentos pela eficácia na prevenção da deterioração lipídica, o que leva ao aumento da vida útil do produto, além de terem relação com a com baixa incidência de mortalidade por câncer. Os produtos da atividade antioxidante dos compostos fenólicos são estáveis em virtude da ressonância do anel aromático que existe na estrutura (SOUSA *et al.*, 2007).

A estabilidade térmica dos antioxidantes naturais depende de alguns fatores, como a concentração de antioxidantes, temperatura, pH e processamento, que podem afetar a atividade antioxidante (GAZZANI *et al.*, 1998).

Os compostos fenólicos podem ser divididos em dois grupos: flavonoides e não-flavonoides. O primeiro grupo compreende os compostos fenólicos largamente distribuído nos frutos e vegetais, cuja base química constitui-se em dois anéis aromáticos associados por três carbonos que estabelecem um anel heterocíclico, tendo potencial a manifestar-se sob muitas transições como catequinas, epicatequinas, epigallocatequinas, caempferol, quercertina, miricetina, antocianinas, rutina e naringenina, alguns ilustrados na Figura 5. E são considerados compostos de baixo peso molecular, compõem-se em 15 átomos de carbono, organizados na configuração C6–C3–C6. Podem ser encontrados em produtos como: café, cebola, maçã, uva cerveja, vinho tinto e chá, que contêm, sobretudo, catequinas em sua composição (ABE *et al.*, 2007).

Figura 5 – Alguns exemplos de flavonoides primários.



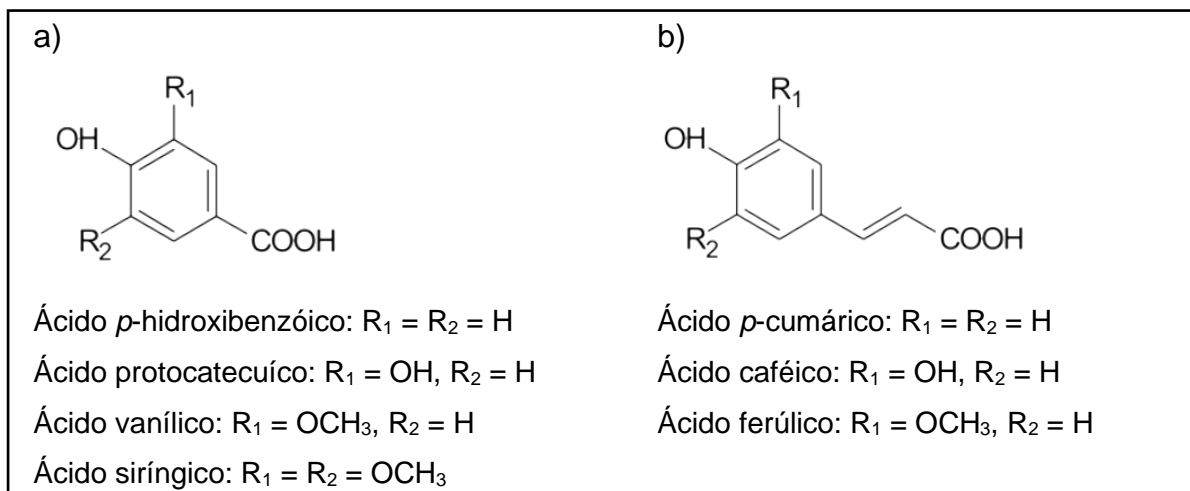
Fonte: Pinela (2012).

A compreensão do potencial para a saúde desses compostos foi encontrada em um grande número de estudos epidemiológicos. Nesses estudos, a ingestão de alimentos ricos em flavonoides está associada a correlações inversas a várias doenças cardiovasculares e tumorais, doenças neurodegenerativas e diabetes do tipo 2 (ALKHALIDY; WANG; LIU, 2018).

Vários estudos têm demonstrado os benefícios dos flavonoides à saúde na dieta humana através das atividades anti-inflamatórias, antibacterianas e anticancerígenas (AMAWI *et al.*, 2017; FARHADI *et al.*, 2018; FERNÁNDEZ-ROJAS; GUTIÉRREZ-VENEGAS, 2018).

O segundo grupo, os não-flavonoides, encontram-se os ácidos fenólicos, ácidos hidroxibenzóicos, ácido hidroxicinâmicos (Figura 6) e resveratrol. A atividade antioxidante destes compostos está relacionada com a posição dos grupos hidroxilas e com a proximidade do grupo $-COOH$ em relação ao grupo fenila, ou seja, quanto mais próximo esse grupo estiver do grupo fenila, maior será a capacidade antioxidante do grupo hidroxila na posição meta (SILVA *et al.*, 2010).

Figura 6 – Exemplos de estruturas químicas dos ácidos hidroxibenzóicos (a) e hidroxicinâmicos (b).



Fonte: Angelo e Jorge (2007).

Os compostos fenólicos possuem diversas funções, assim como os antioxidantes, pois podem atuar de várias formas, como: combatem os radicais livres, quelatam metais de transição, interrompem a reação de propagação dos radicais livres, modificam o potencial redox do meio e reparam a lesão de moléculas atacadas por radicais livres (PODSEDEK, 2007).

Os compostos fenólicos também têm outras funções importantes em atividades biológicas, o que os tornam aplicáveis como alternativas aos sistemas que se utilizam de aditivos sintéticos (AMAROWICZ; PEGG, 2019). Os antioxidantes naturais devem atender a vários requisitos antes de serem utilizados na alimentação. O antioxidante deve ser eficaz por pelo menos 12 meses em temperatura de 25 a 30°C, deve ser estável ao tratamento térmico e proteger o produto acabado (COPPEN, 1989).

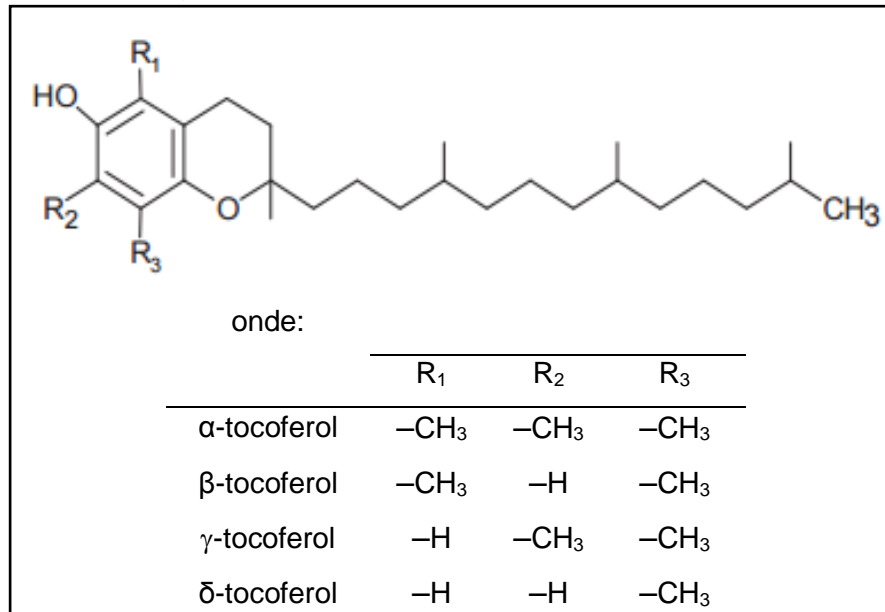
A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo a propagação da reação de oxidação (GUZMAN; NG, 2014).

Os tocoferóis são definidos como substâncias lipossolúveis que existem na natureza, essencialmente, em quatro formas de vitamina E, associadas em série de compostos com estrutura química similar: α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Figura 7). Os compostos da série tocoferóis possuem cadeia saturada ligada ao anel (CERT; MOREDA, 2000).

Os tocoferóis são oxidados por agentes oxidantes, podem-se citar: presença de luz, metais, calor e meio alcalino. Oxidam-se mais lentamente quando estão em atmosfera de oxigênio junto com ausência de luz, mesmo em temperaturas em torno

de 200°C. No entanto, quando há presença de oxigênio, a estabilidade do α -tocoferol diminui pela metade a cada 10°C, quando se passa dos 40°C (MARTINS, 2006).

Figura 7 – Estrutura química dos tocoferóis.



Fonte: Adaptado de Ramalho e Jorge (2006).

O α -tocoferol pode ser produzido por síntese, sendo constituinte natural de alguns alimentos, e é comercializado como aditivo para aplicação na indústria de alimentos. Segundo o *Codex Alimentarius Commission* (2015), a concentração máxima permitida é de 300 mg/kg de adição de α -tocoferol em óleos vegetais.

3.3.4 Sinergismo

Sinergismo pode ser definido como a associação de duas substâncias dotadas de predisposição antioxidante que interagem uma juntamente a outra, evidenciando melhor ação antioxidante do que a verificada em cada uma, isoladamente (POKORNÝ, 2007). O funcionamento da ação pode variar de acordo com o tipo de antioxidante, pois atuam complexando metais pró-oxidantes, regenerando os antioxidantes primários ou inibindo a degradação de peróxidos, interrompendo a sequência de autoxidação (RAMALHO; JORGE, 2006).

Hrasí *et al.* (2000) investigaram o sinergismo entre antioxidantes naturais e verificaram que o extrato de alecrim (20 mg/kg) com os antioxidantes palmitato de ascorbila (10 mg/kg) e ácido cítrico (10 mg/kg) adicionados em óleo de girassol armazenado a 60°C apresentaram efeito sinérgico em ambos os tratamentos.

Observaram que a atividade antioxidante foi maior para estes tratamentos quando comparados individualmente. Já ao compararem com o tratamento de óleo adicionado de α -tocoferol (10 mg/kg) concluíram que houve redução da atividade antioxidante, agindo como pró-oxidante.

Ribeiro e Jorge (2017) constataram em estudo realizado com extratos de cascas de café o efeito sinérgico entre o TBHQ e o extrato de café na retenção de tocoferóis, em óleo de soja, protegendo todos os isômeros, sobretudo o γ -tocoferol.

Luzia e Jorge (2009) avaliaram a atividade antioxidante do extrato de sementes de limão adicionado em óleo de soja e verificaram que a mistura do extrato de sementes de limão na concentração de 2.400 mg/kg com 50 mg/kg de TBHQ mostrou-se eficiente em relação à formação dos compostos primários de oxidação.

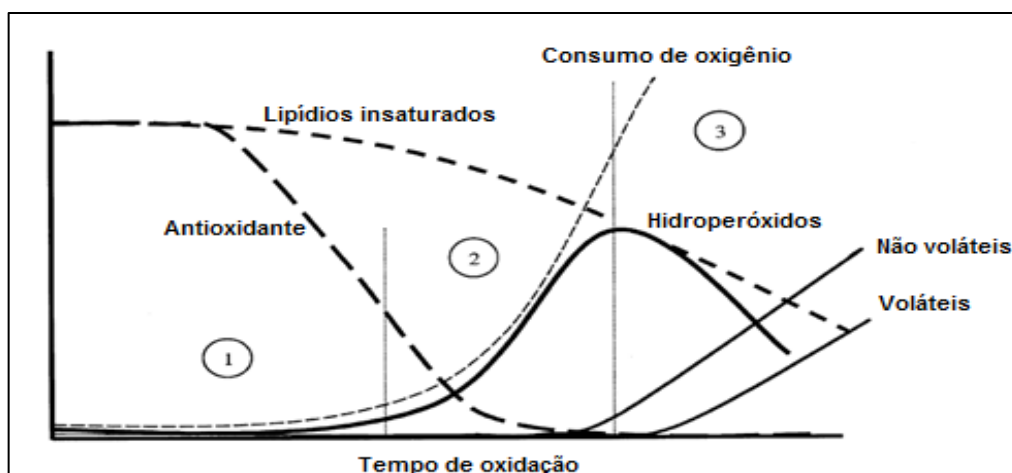
Por outro lado, não houve sinergismo entre os antioxidantes naturais em pesquisa efetuada por Hiromoto, Umeda e Jorge (2021), com α -tocoferol, extrato etanólico de cálice de hibisco e mistura de ambos, em óleo de soja purificado, sob estocagem acelerada em estufa a 60°C.

Da mesma forma, Andreo e Jorge (2007), ao avaliarem o efeito sinérgico de 2.500 mg/kg de extrato de gengibre com 50 mg/kg de antioxidante sintético TBHQ em óleo de soja sob estocagem acelerada em estufa, concluíram que este tratamento apresentou capacidade antioxidante semelhante ao do óleo de soja adicionado de 50 mg/kg de TBHQ, portanto, não houve sinergismo neste tratamento já que a eficiência em retardar a oxidação lipídica do óleo de soja na estocagem acelerada em estufa foi igual para ambos os tratamentos.

A demanda por produtos naturais e a disposição dos consumidores em investir mais por alimentos que não contenham substâncias sintéticas e se assemelhem cada vez mais aos naturais, tem impulsionado as indústrias alimentícias, a buscar soluções alternativas a fim de minimizar problemas, como a oxidação nos alimentos. O uso de ingredientes naturais para essa finalidade é crescente e alvo de interesse das pesquisas científicas utilizando esses compostos naturais principalmente no processamento de alimentos (KARRE; LOPEZ; GETTY, 2013).

O esquema cinético clássico para a autooxidação de ácidos graxos poli-insaturados juntamente com a ação dos antioxidantes, consumo de oxigênio, formação de hidroperóxidos e formação de compostos voláteis e não voláteis está retratado na Figura 8, de acordo com as três fases: iniciação (1), propagação (2) e terminação (3).

Figura 8 – Curva cinética de autooxidação de ácidos graxos poli-insaturados.



Fonte: Kamal-Eldin (2003).

3.3.5 Métodos de extração de antioxidantes naturais

Existem diversos métodos para a extração dos compostos antioxidantes em vegetais. Dentre esses, podem ser citados os métodos tradicionais de extração utilizando solventes orgânicos (como água, etanol, éter e metanol) e a extração supercrítica com o dióxido de carbono (CO_2). Sob o ponto de vista químico, não há como selecionar a metodologia mais eficiente para a extração desses compostos que podem sofrer a influência de diversos fatores, por exemplo, a natureza do vegetal, o solvente empregado na extração, o tamanho das partículas, o tempo e a temperatura de extração (SUHAJ, 2006).

Savic-Gajic, Savic e Nikolic (2018) pesquisaram a extração de compostos fenólicos da casca de cebola vermelha e encontraram que 47,3 minutos, 80% de etanol e pH ajustado a 1,0, foi o melhor método para se extrair flavonoides.

Jin *et al.* (2011) utilizaram três formas de extração e encontraram como método mais produtivo, o de micro-ondas assistida, cuja produtividade máxima foi 20,3 e 30,8% maior que a do ultrassom assistida e da forma convencional por solventes, respectivamente.

Kuriakose, Teenu e Stephen (2017) testaram a extração com etanol a 80°C, assistida a vácuo e pelo método Soxhlet e encontraram 12 e 15% de rendimento, respectivamente.

Lee *et al.* (2014) verificaram que os rendimentos de extração água subcrítica foram quatro vezes maiores que a extração com etanol. No entanto, a extração com

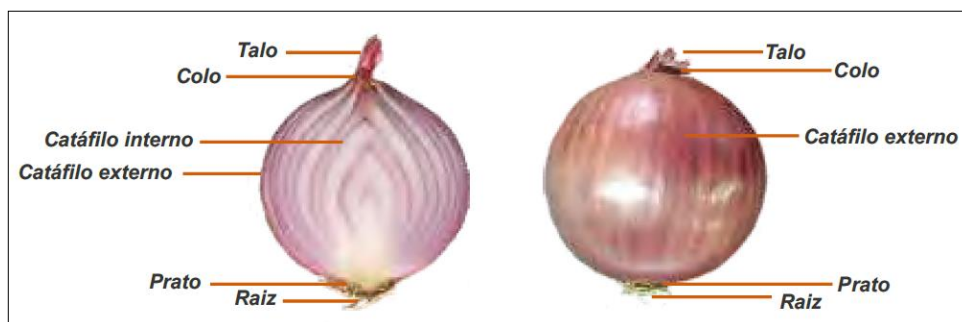
etanol aumentou o teor de compostos fenólicos totais e os teores de flavonoides no extrato de cascas de cebola.

Viera *et al.* (2017) em pesquisas realizadas com extratos de cebola roxa obtidos por agitação, micro-ondas e ultrassom, e variação na agitação e constataram que os melhores resultados para fenólicos foram encontrados usando extração com solvente a 80% em 165, 60 e 120 minutos, respectivamente.

3.4 Cebola

A cebola (*Allium cepa* L.) é oriunda da região que compreende o Afeganistão, Irã e porções do sul da antiga União Soviética. Pertencente da família *Alliaceae*, em conjunto com diversas espécies de aplicação condimentar, e pode ser chamada botanicamente como *Allium cepa* L. As plantas são herbáceas, com folhas ocas e cobertas por uma camada cerosa. O pseudocaulé é formado pela superposição das bainhas carnosas das folhas. O sistema radicular é classificado como fasciculado, com poucas ramificações, podendo alcançar até 60 cm em profundidade. As partes externas são envolvidas por túnicas brilhantes, de coloração variável. O caule verdadeiro (prato) situa-se na base do bulbo de onde partem as folhas e raízes. O catáfilo também pode ser conhecido como túnica ou escoma e a casca catáfilo externo ou película envolvente, como pode ser observado na Figura 9 (EMBRAPA, 2002).

Figura 9 – Morfologia da cebola.



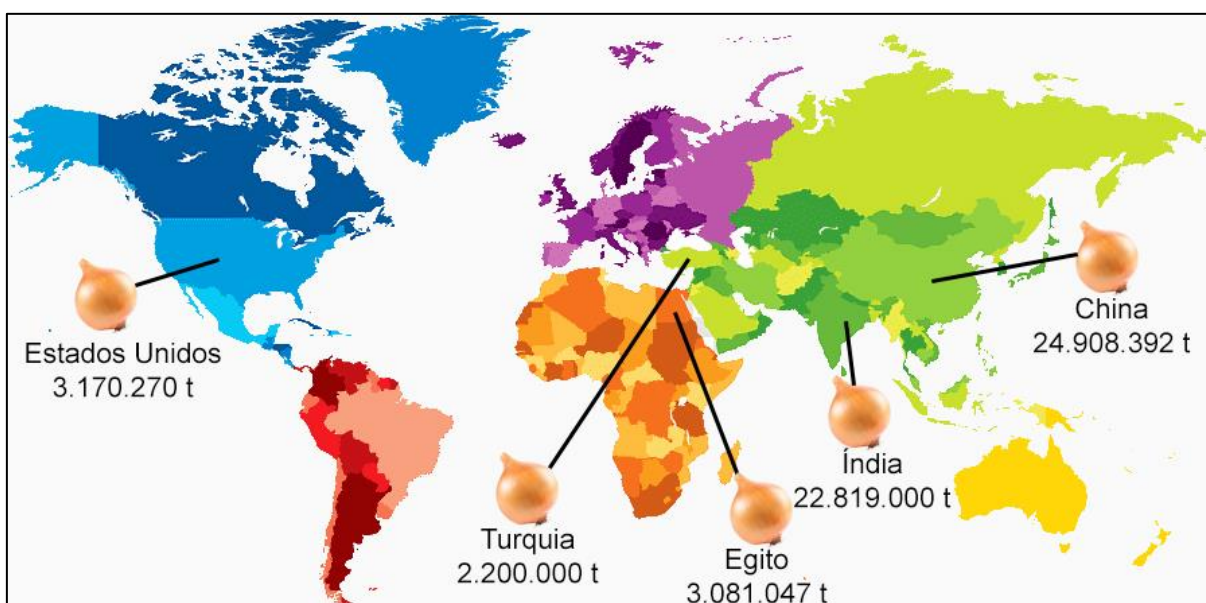
Fonte: EMBRAPA (2002).

A cebola é cultivada em cerca de 175 países, adaptada a temperaturas tropicais e subtropicais. Trata-se de uma cultura em que a produtividade é afetada significativamente pela variação na temperatura. Um ambiente ótimo para a brotação da semente deve apresentar temperaturas entre 20 e 25°C, de 13 a 24°C para o crescimento vegetativo, entre 15 e 21°C antes do desenvolvimento do bulbo, enquanto

deve variar de 20 a 25°C durante o seu desenvolvimento. A duração do fotoperíodo para as variedades de dias curtos deve ser de 12 horas de luz por dia, para variedades intermediárias entre 12 e 14 horas de luz e para variedades de dias longos mais de 14 horas de luz diárias para favorecer o desenvolvimento do bulbo (OLIVEIRA; MENDONÇA; SANTOS, 2004).

A China se classificou como a maior produtora, seguida pela Índia, Estados Unidos da América, Egito, Turquia e Paquistão (FAO, 2021), conforme mostra a Figura 10. O Brasil, na safra de 2019 produziu 1.556.885 toneladas com uma área colhida de 48.146 hectares. Dentro do território nacional, Santa Catarina é o maior produtor com 457.221 toneladas. No estado de São Paulo, houve uma produção de 171.309 toneladas e Monte Alto aparece como município paulista de maior produção (IBGE, 2021).

Figura 10 – Produção mundial de cebola em 2019.



Fonte: Adaptado de FAO (2021).

Segundo Souza (2008), a cebola é rica em flavonoides e sulfóxidos de cisteína (compostos organosulfurados). Ambos, são compostos que possuem efeitos benéficos à saúde humana. Os subgrupos de compostos que compõem os flavonoides são as antocianinas (conferem coloração avermelhada ou roxa) e as quercetinas junto com os derivados (conferem a coloração amarelada). Essas substâncias possuem extrema importância e interesse pelas propriedades anticarcinogênicas.

As cebolas têm muitos benefícios para a saúde e são as principais fontes de fitomoléculas biologicamente ativas, incluindo ácidos fenólicos, flavonoides, tiosulfinaos e antocianinas (SLIMESTAD; VÁGEN, 2007). Os compostos de quercetina são os principais flavonóides da cebola e estão inseridos nos núcleos da casca e dão resistência à doenças em plantas.

A cebola possui quantidade de quercetina elevada quando comparada a 27 vegetais e nove frutas (HERTOG; HOLLMAN; KATAN, 2000). Os efeitos da cebola sobre a saúde estão associados a um ou mais compostos bioativos que apresentam atividades anticarcinogênicas, anticolesterol, antidiabéticas, antifúngicas, anti-inflamatórias, antimicrobianas, antiosteoporóticas, antioxidantes e hipotensoras (SHARMA *et al.*, 2016).

Vários estudos epidemiológicos referem-se ao consumo de cebola como coadjuvante na redução dos riscos da incidência de doenças crônicas: asma, câncer, diabetes *mellitus* e doenças cardiovasculares (BYSTRICKÁ *et al.*, 2013) e tem sido considerado como fator para o tratamento cardíaco (RODRÍGUEZ GALDÓN; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, 2008).

3.4.1 Variedades

A variedade a ser utilizada no plantio pode ser escolhida de acordo com a região produtora, do tipo de bulbo exigido pelo mercado, coloração, bem como da época de plantio no primeiro ou segundo semestre. As cebolas podem ser classificadas em três categorias: de armazenamento, para salada e de processamento (EMBRAPA, 2002).

Bonaccorsi *et al.* (2008) mencionam que as variedades de cebola existentes no mercado são muitas e suas cultivares podem ser classificadas quanto ao fotoperíodo; formato de bulbo (periforme, chato, redondo, bojudo e outros); coloração das escamas (amarelas, roxas, brancas e verdes); sistema de plantio (mudas ou semeadura direta); finalidade (mesa, conserva, molhos e outros) e dimensões de bulbo.

Em cebolas, existem variedades na coloração dos bulbos, desde branca, amarela, vermelha até marrom em escalas intermediárias (KIM *et al.*, 2004). As cultivares disponíveis no Brasil visam atender as exigências do consumidor brasileiro que prefere bulbos de tamanho médio (50-90 mm de diâmetro), de formato globular, com catáfilos (escamas) externos de cor amarela e internos de cor branca e sabor

pungente (EMBRAPA, 2002). E também, pelo sabor em doce e não doce (KWAK *et al.*, 2017), como pode ser retratado na Figura 11.

Figura 11 – Algumas variedades de cebolas.



Fonte: autoria própria.

3.4.2 Cascas de cebola

O Brasil possui uma economia baseada no agronegócio, portanto, há indústrias processadoras de alimentos que são geradoras de resíduos agrícolas sem fins para utilização. Nesse material de descarte existem quantidades significativas de substâncias fitoquímicas, fontes de antioxidantes naturais valiosos a serem utilizados como ingredientes alimentares (GAWLIK-DZIKI *et al.*, 2013).

Dessa forma, o aproveitamento de resíduos da agroindústria, além de resultar em ganhos econômicos, diminuirá o impacto do descarte ao ambiente. Os resíduos agroindustriais são recursos aproveitáveis, diversificados e recicláveis (JIN *et al.* 2011; KI LIN *et al.*, 2013; THUY PHAM *et al.*, 2015).

Na composição dos resíduos agrícolas existem vários compostos biologicamente ativos, como pigmentos, oligossacarídeos, lipídios, fragrâncias e fitoquímicos. Esses compostos biologicamente ativos podem ser utilizados nas áreas da alimentação, nutrição, saúde e farmacêutica (WEISS *et al.*, 2012, SPIRIDON *et al.*, 2016).

Dentre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU para 2030, esta proposta de valorização está inserida na Meta 12 “Consumo e Produção Responsável”, que visa alcançar a gestão sustentável e o uso eficiente dos recursos naturais, reduzindo significativamente a geração de resíduos (CHOI *et al.*, 2015).

Devido à alta produção e comercialização, a cebola colabora para o acréscimo de resíduos agroindustriais. Grande parte desses resíduos é gerada durante o processamento industrial: as cascas, incluindo, a camada superficial e as duas

camadas posteriores, e as raízes; conjuntamente, os bulbos malformados por danos mecânicos, de origem biológica ou de má formação (BENÍTEZ *et al.*, 2011).

Os resíduos da cebola são inadequados para a produção de ração animal ou fertilizantes orgânicos devido ao seu odor pungente e à multiplicação de fitopatógenos (RODRÍGUEZ GALDÓN; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ; DÍAZ ROMERO, 2008). Portanto, os resíduos da cebola são considerados um problema real para a indústria e daí surge o interesse em valorizar esses resíduos agrícolas (JIN *et al.*, 2011, SHARMA *et al.*, 2016).

As cascas da cebola são geralmente descartadas, embora tenham um teor de quercetina mais alto do que sua polpa (KASHINO *et al.*, 2015). Segundo Gawlik-Dziki *et al.* (2013), as camadas exteriores da cebola possuem grandes quantidades de flavonoides.

Resíduos produzidos a partir de cebolas processadas industrialmente consistem em uma quantidade significativa de compostos dietéticos e fenólicos e são ricos em dois tipos de fitoquímicos, incluindo flavonóides e sulfóxidos de alc(en)il-cisteína, que são benéficos para a saúde humana (NILE *et al.*, 2017).

A capacidade antioxidante da cebola tem sentido decrescente das cascas para a parte mais interna (SHIM; YI; KIM, 2011). Ao comparar com a polpa, estudos demonstram que as cascas possuem aproximadamente 48 vezes teores superiores de flavonoides, dentre eles, principalmente, a quantidade de quercetinas livres, ligadas glicosidicamente e oxidadas (produtos derivados da oxidação: compostos fenólicos e flavonóis de menores tamanhos) (LEE *et al.*, 2011, CAMPONE *et al.*, 2018).

Flavonoides são potenciais antioxidantes encontrados em uma ampla variedade de alimentos, particularmente em cebolas. Dezesesseis flavonóis diferentes, consistindo das agliconas e derivados glicosilados da quercetina, foram identificados em cebolas (YOUNG; NILE; WON, 2015).

A cebola contém vários flavonoides, incluindo quercetina, quercetina 3,4'-diglucósido, quercetina 4'-glucosídeo, quercetina 3-glicosídeo, isorannetina 3,4'-diglucosídeo e isorannetina 4'-glucosídeo, que compreendem aproximadamente 90% da cebola, incluindo as cascas (BENÍTEZ *et al.*, 2011).

A quercetina é um flavonoide comum encontrado em muitos tipos de alimentos e plantas. O glicosídeo de quercetina é o principal conteúdo de flavonoides e pode ser

encontrado em própolis, frutos e vegetais, principalmente em cebola, brócolis, maçã, chá e vinho tinto (VAFADAR *et al.*, 2020).

A quercetina também é conhecida por ter efeitos pronunciados sobre alergias, asma, artrite, câncer, doença coronariana, complicações diabéticas, gota, distúrbios neuro degenerativos e osteoporose (NILE *et al.*, 2017).

A maioria dos componentes bioativos das cebolas não foi encontrada nas escamas do bulbo; esses componentes são produtos de oxidação da quercetina e seus glicosídeos. Alguns destes compostos fenólicos demonstraram possuir forte atividade antioxidante *in vitro* (YOUNG; NILE; WON, 2015).

A quercetina tem benefícios para a saúde humana e a inibição do crescimento de células cancerígenas (CHU; CHANG; HSU, 2000). Também funciona como antioxidante, agente quelante (BRITAIN *et al.*, 1986) e sequestrador de radicais livres (MUROTA; TERAQ, 2003).

O conhecimento do potencial de promoção da saúde dos fitoquímicos polifenólicos e sua função como antioxidantes levou a inúmeras investigações para explorar resíduos de alimentos agro-alimentares com esforços focados principalmente na extração de polifenóis com propriedades funcionais (PETROPOULOS *et al.*, 2016).

Em muitos estudos se utilizam cascas de cebolas como ingrediente funcional: em pães para melhorar a qualidade nutricional (OMRAN; SELEEM; ALFAUOMY, 2020), em substituição da farinha de trigo na elaboração de massa de pizza (SAGAR; PAREEK, 2020), na adição de pó de cascas em massas não cozidas e cozidas (MICHALAK-MAJEWSKA *et al.*, 2020), na adição de cascas de cebola em pó em salsichas feitas de carne de peixe separada mecanicamente (BEDRNÍČEK *et al.*, 2020), na adição de cascas de cebola na qualidade e estabilidade da cor de bebidas de iogurte durante o armazenamento (KHALIFA; GOMAA, 2021), dentre outros.

Sendo assim, tendo em vista a elevada produção de cebola no Brasil e conseqüentemente a alta geração de resíduos contendo compostos bioativos, faz-se necessário o estudo do potencial antioxidante dos extratos de cascas de cebola quando adicionados em óleo de soja submetido à estocagem acelerada em estufa e termoxidação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Cascas de cebola

As cascas das cebolas amarela, branca e roxa, safra 2018/2019, foram provenientes da cidade de Monte Alto, estado de São Paulo, Brasil. As cascas amarelas foram adquiridas da agroindústria S. W. Camassuti ME (latitude -21,217714 S, longitude -48,44881 O), as brancas, da empresa Fugita (latitude -21,273628 S, -48,520489 O) e as roxas da agroindústria Cebolas Hori (latitude -21,325152 S, longitude -48,553334 O). Após a colheita, as cebolas vão para a agroindústria, onde são processadas.

As cascas de cebolas (Figura 12) foram coletadas durante o processamento, imediatamente após a etapa de descascamento e transportadas para a UNESP (Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”) em São José do Rio Preto-SP, Brasil, onde foram secas em estufa com circulação forçada (modelo MA-035, Marconi, Piracicaba, Brasil) a 40°C por 48 horas e armazenadas a -18°C até análises.

Figura 12 – Cascas de cebolas: amarela (A), branca (B) e roxa (C).



Fonte: autoria própria.

4.1.2 Antioxidantes

Os antioxidantes foram cedidos gentilmente pela Danisco™ Dupont®:

- Tocoferol da marca Guardian® Toco 70 Ip, com a seguinte formulação: 46% de γ -tocoferol + β -tocoferol, 21% de δ -tocoferol, 7% de α -tocoferol e óleo alimentar vegetal utilizado como agente de transporte;
- Palmitato de ascorbila da marca Grindox® Palmitato de Ascorbila, 98% de pureza;

- Terc-butilhidroquinona (TBHQ) da marca EMBANOX™, com 99% de pureza.

4.1.3 Óleo de soja

Para a realização deste trabalho foi utilizado óleo de soja refinado, adquirido no comércio local, em embalagens lacradas, cujo rótulo não declarava a adição de antioxidantes na lista de ingredientes.

4.2 Ensaios experimentais

4.2.1 Obtenção dos extratos

As cascas armazenadas a -18°C foram submetidas em estufa de circulação forçada a 40°C por 48 horas para a retirada da umidade residual e, em seguida, trituradas em moinho de facas (Marconi, mod. MA340, Piracicaba, Brasil) até obtenção de um pó homogêneo (Figura 13).

Figura 13 – Cascas de cebolas trituradas: amarela (A), branca (B) e roxa (C).

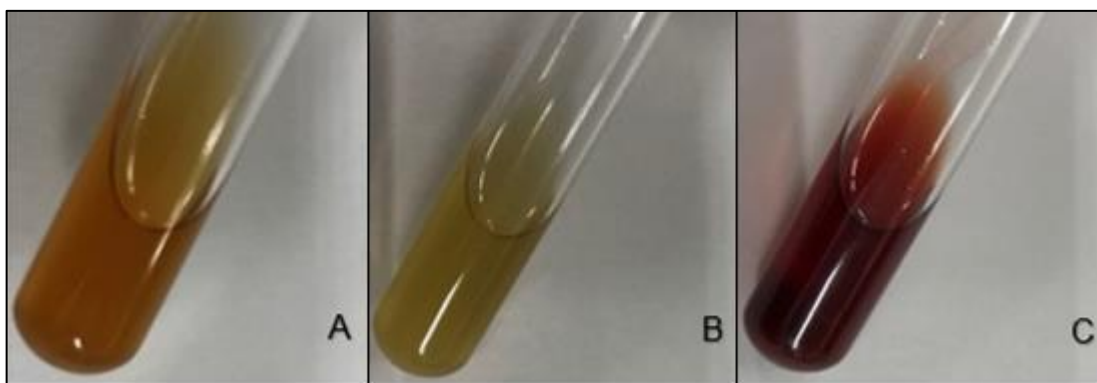


Fonte: autoria própria.

Os extratos foram obtidos de acordo com o método proposto por Ifesan, Fadipe e Ifesan (2014), onde 5 g de cascas foram adicionados de 50 mL de solvente hidroalcolólico (água:etanol, 20:80, v/v) em erlenmeyer de 250 mL e o material submetido à mesa agitadora (Tecnal, mod. TE-141, Piracicaba, Brasil) por 24 horas a temperatura ambiente (25°C), sob proteção da luz. A mistura foi filtrada sob vácuo, rotaevaporada (Rotoevaporador Quimis, mod. Q-344B2, São Roque, Brasil) a 40°C e liofilizada (Liofilizador Liotop, mod. L101, São Carlos, Brasil) para a remoção de etanol e água, respectivamente, obtendo-se um pó homogêneo. Em seguida, foi realizado o cálculo do rendimento de extração e, por fim, o material foi ressuspenso em etanol para a obtenção dos extratos (Figura 14). Após as análises nos extratos, foi selecionada a

variedade de cebola que apresentou o maior conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante para aplicação nos ensaios posteriores.

Figura 14 – Extratos de cascas de cebolas ressuspensos em etanol: amarela (A), branca (B) e roxa (C).



Fonte: autoria própria.

4.2.2 Estocagem acelerada em estufa

Os tratamentos utilizados para os ensaios experimentais de estocagem acelerada em estufa a 60°C e termoxidação a 180°C estão apresentados na Tabela 1.

Por apresentar maior teor de fenólicos totais e atividade antioxidante, o extrato de cebola roxa foi adicionado como antioxidante natural ao óleo de soja. As concentrações dos antioxidantes foram definidas levando em consideração as quantidades máximas permitidas na legislação brasileira: 300 mg/kg para o tocoferol, 500 mg/kg para o palmitato de ascorbila e 200 mg/kg para o TBHQ (BRASIL, 2005), porém, a utilização máxima utilizadas isoladamente desses antioxidantes foi de 200 mg/kg.

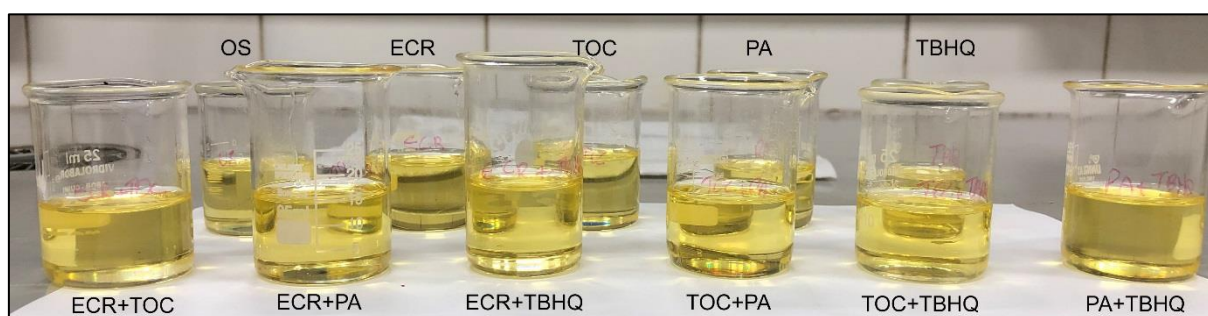
Os tratamentos foram submetidos ao teste acelerado em estufa a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ por 21 dias utilizando-se frascos de vidro âmbar de 100 mL contendo 80 mL de amostra, com relação superfície/volume de 0,3/cm. As amostras armazenadas em estufa, Figura 15, com circulação forçada de ar (Marconi, MA 035, Piracicaba, Brasil) foram retiradas em diferentes intervalos de tempos (0, 7, 14, 21 dias) inertizadas com nitrogênio gasoso, armazenadas a -18°C até o momento das análises de índice de peróxidos, dienos conjugados, *p*-anisidina, ganho de massa, estabilidade oxidativa e teor de tocoferóis.

Tabela 1 – Abreviações, tratamentos e concentrações das amostras.

Abreviações	Tratamentos
OS	Óleo de soja (controle)
ECR	Óleo de soja + 200 mg/kg de Extrato de cebola roxa
TOC	Óleo de soja + 200 mg/kg de Tocoferol
PA	Óleo de soja + 200 mg/kg de Palmitato de ascorbila
TBHQ	Óleo de soja + 200 mg/kg de Terc-butilhidroquinona
ECR+TOC	Óleo de soja + 100 mg/kg de Extrato de cebola roxa + 100 mg/kg de Tocoferol
ECR+PA	Óleo de soja + 100 mg/kg de Extrato de cebola roxa + 100 mg/kg de Palmitato de ascorbila
ECR+TBHQ	Óleo de soja + 100 mg/kg de Extrato de cebola roxa + 100 mg/kg de Terc-butilhidroquinona
TOC+PA	Óleo de soja + 100 mg/kg de Tocoferol + 100 mg/kg de Palmitato de ascorbila
TOC+TBHQ	Óleo de soja + 100 mg/kg de Tocoferol + 100 mg/kg de Terc-butilhidroquinona
PA+TBHQ	Óleo de soja + 100 mg/kg de Palmitato de ascorbila + de 100 mg/kg Terc-butilhidroquinona

Fonte: autoria própria.

Figura 15 – Tratamentos adicionados dos antioxidantes após estocagem acelerada em estufa a 60°C.



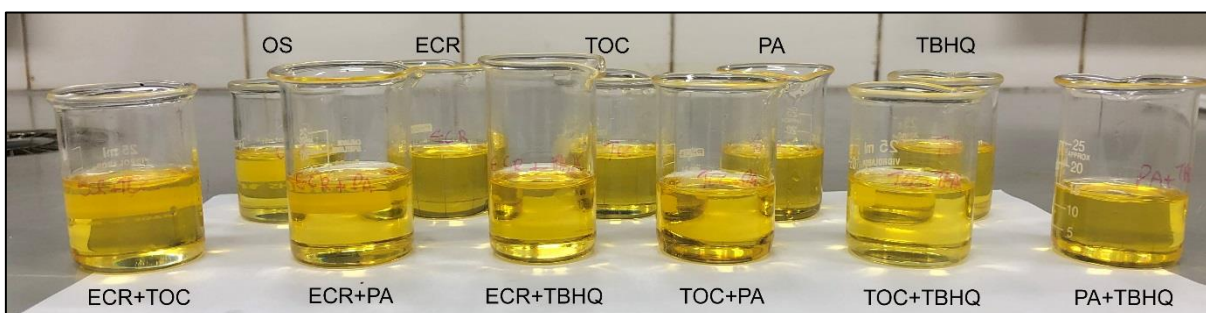
Fonte: autoria própria.

4.2.3 Termoxidação

Os tratamentos apresentados na Tabela 1 foram submetidos à termoxidação, cujo aquecimento foi realizado de modo descontínuo (10 horas no primeiro dia e 6 horas no dia seguinte), utilizando-se béqueres de 100 mL contendo 50 mL de amostra

com relação superfície/volume de 0,4/cm, a $180 \pm 5^\circ\text{C}$ em chapa aquecedora (Lucadema, mod. Luca-43/01, São José do Rio Preto, Brasil), Figura 16. Amostras foram retiradas em períodos de tempos 0, 2, 4, 8 e 16 horas, armazenadas em frascos de vidros âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso, acondicionadas a -18°C e analisadas quanto a compostos polares totais, estabilidade oxidativa e teor de tocoferóis.

Figura 16 – Tratamentos adicionados dos antioxidantes após termoxidação a 180°C .



Fonte: autoria própria.

4.3 Métodos

4.3.1 Análises nos extratos

- Rendimento

O rendimento em matéria seca do extrato foi obtido por pesagem direta em balança analítica (Ohaus, mod. AS200, Florham Park, Estados Unidos) e o resultado expresso em porcentagem (%).

- Compostos fenólicos totais

Compostos fenólicos totais foram quantificados por espectrofotometria (SINGLETON; ROSSI, 1965). Uma alíquota de 0,1 mL do extrato etanólico foi misturada a 0,5 mL do reagente *Folin Ciocalteu* (Sigma Aldrich®, Estados Unidos), 1,5 mL de solução saturada de carbonato de sódio (20%) e 6,0 mL de água destilada. Após duas horas de reação em temperatura ambiente a absorvância da mistura foi medida a 765 nm em espectrofotômetro (Shimadzu, mod. UV mini 1240, Kyoto, Japão), e utilizada para calcular o conteúdo de compostos fenólicos totais nas frações lipídicas. Para quantificação foi gerada uma curva de calibração utilizando ácido gálico como padrão (0 a 500 mg/L). O teor de compostos fenólicos totais foi expresso como

miligrama de equivalente de ácido gálico por grama de amostra (mg EAG/g).

- Método do radical livre DPPH[•] (2,2-difenil-1-picril-hidrazil)

Determinado de acordo com o método proposto por Brand-Williams, Cuvelier, Berset (1995), Neste procedimento, preparou-se uma solução etanólica com concentração de 500 µg/mL de extrato cascas de cebolas. Cada amostra desta solução (0,3 mL) foi adicionada a 2,7 mL de solução de DPPH[•] (40 µg/mL) em diferentes concentrações (5 a 250 µg/mL). Após o tempo de reação de 30 minutos, a absorvância foi lida 515 nm em espectrofotômetro (Shimadzu, mod. UV mini 1240, Kyoto, Japão). O coeficiente de determinação da curva utilizando as soluções de trolox (Sigma Aldrich®, Estados Unidos) foi de $R^2 = 0,9995$. Os cálculos para determinação do porcentual de inibição do DPPH[•] pelos extratos foram calculados segundo a seguinte fórmula: $DPPH^{\bullet}(\%) = [(A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}})/A_{\text{controle}}] \times 100$; onde: A_{controle} : absorvância solução controle; A_{amostra} : absorvância da amostra. A atividade antioxidante foi expressa em porcentagem.

- Método de redução do ferro (FRAP)

Realizado conforme metodologia descrita por Szydłowska-Czerniak *et al.* (2008), Sob ausência de luz, foi transferida uma alíquota de 90 µL da amostra para tubos de ensaio e adicionado 270 µL de água destilada e 2,7 mL do reagente FRAP (25 mL de tampão acetato 0,3 M, 2,5 mL de TPTZ 10 mmol e 2,5 mL de cloreto férrico 20 mmol). A mistura foi homogeneizada e mantida em banho de aquecimento (Fisatom, mod. 550, São Paulo, Brasil) a 37 °C por 30 minutos. O coeficiente de determinação da curva utilizando as soluções de trolox (Sigma Aldrich®, EUA) foi de $R^2 = 0,9922$. A absorvância foi medida em espectrofotômetro (Shimadzu, mod. UV mini 1240, Kyoto, Japão) a 595 nm. A atividade antioxidante foi expressa em µmol trolox/g.

4.3.2 Análises nos óleos

- Dienos conjugados

Os ácidos dienóicos conjugados foram determinados de acordo com a norma da *American Oil Chemists' Society*, Ti 1a-64 da AOCS (2009). As amostras foram pesadas ($0,01 \pm 0,001$ g), diluídas em iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) e o volume foi

completado conforme a necessidade até obtenção de diluições, cuja leitura obedecesse a lei de Lambert-Beer (absorvância entre 0,2 e 0,8). A leitura da absorvância foi realizada em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 233 nm usando iso-octano como branco. Os resultados foram calculados e expressos em porcentagem.

- Índice de peróxidos

O índice de peróxidos (IP) refere-se a todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI), calculado em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de matéria graxa. Este índice foi determinado pelo método Cd 8-53 da AOCS (2009), através do iodo liberado na reação do iodeto de potássio com os peróxidos presentes no óleo. A titulação foi feita com tiosulfato de sódio 0,01 N previamente padronizado.

- Índice de *p*-anisidina

Foi determinado conforme o método Cd 18-90 da AOCS (2009). As amostras foram pesadas ($0,5$ a $2,5 \pm 0,01$ g) e dissolvidas em 10 a 25 mL de iso-octano, conforme a necessidade. Foi realizada leitura em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão) a 350 nm obtendo-se a absorvância inicial (Abs_1). Foi retirada desta solução uma alíquota de 5 mL e posteriormente foi adicionado 1 mL da solução previamente preparada contendo *p*-anisidina. Essa mistura foi deixada em repouso por 10 minutos e, em seguida, efetuou-se a leitura em espectrofotômetro a 350 nm obtendo a absorvância final (Abs_2) e resultado foi calculado conforme a equação: $IpA = [10 \times (1,2 \times Abs_2 - Abs_1)]/m$, onde: *IpA* é o índice de *p*-anisidina; Abs_2 : absorvância final; Abs_1 : absorvância inicial, e *m*: massa em gramas.

- Valor total de oxidação (Valor *Totox*)

O valor *Totox* (VT) foi obtido pela equação matemática que combina os resultados dos índices de peróxidos e *p*-anisidina ($VT = 2 \times (IP) + (IpA)$). O resultado representa o total de compostos produzidos pela autooxidação dos óleos (SHAHIDI, 2005).

- Ganho de massa

Na análise de ganho de massa, 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 25 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).

- Compostos polares totais

Foram determinados por meio da inserção do sensor do instrumento Testo (270, Testo, Campinas, Brasil) nas amostras dos óleos previamente aquecidas a $90 \pm 5^\circ\text{C}$. A leitura do teor de compostos polares totais foi feita no *display* do instrumento conforme aparecimento de indicativo luminoso, 30 segundos depois da imersão com resultado expresso em porcentagem (OSAWA *et al.*, 2012). O sensor foi previamente calibrado com óleo fornecido pelo fabricante do instrumento antes da análise das amostras. Entre as medições, o equipamento foi limpo com água morna, detergente neutro e adequadamente seco.

- Estabilidade oxidativa

O índice de estabilidade oxidativa foi medido conforme método Cd 12b-92 proposto pela AOCS (2009) utilizando o Rancimat (743, Metrohm, Herissau, Switzerland) por meio da determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. A determinação foi realizada a 110°C, com fluxo de ar de 20 L/h, empregando 3 g de amostra e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo os eletrodos. Uma curva de condutividade elétrica x tempo foi automaticamente registrada ao decorrer da reação e do teste. O período de indução derivado desta curva foi determinado em horas.

- Tocoferóis

A análise cromatográfica de tocoferóis foi realizada segundo o método AOCS Ce 8-89 (2009), utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian, mod. 210-263, Walnut Creek, Estados Unidos), equipado com detector de fluorescência. De acordo com as condições da análise, foi utilizada a coluna de sílica de 250 x 4,6 mm com poros de 5 μm , fluxo de 1,2 mL/min, comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm e como fase móvel a mistura de 99,5% de n-hexano e 0,5% de isopropanol, todos com grau de pureza para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A identificação de tocoferóis foi feita por comparação com o tempo

de retenção dos padrões marca Sigma (Sigma Aldrich®, EUA) grau de pureza 95%. Estes foram quantificados por padronização externa e os teores de tocoferóis expressos em termos de mg/kg.

4.4 Análise estatística

O trabalho foi realizado em esquema fatorial (tratamentos x tempos) 11 x 4 para estocagem acelerada em estufa e 11 x 5 para a termoxidação, no delineamento inteiramente casualizado (BANZATTO; KRONKA, 2006). 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, através do programa ESTAT, versão 2.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extratos

As análises de variância para rendimento, teor de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante pelo método de captura do radical livre (DPPH^{*}) e redução do ferro (FRAP) dos extratos de cascas de cebolas amarela, branca e roxa estão apresentadas no Apêndice A. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) e os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos extratos de cebolas.

Análises	Extratos de cebola		
	Amarela	Branca	Roxa
Rendimento (%)	11,79 ± 0,02 ^b	0,99 ± 0,08 ^c	12,06 ± 0,06 ^a
Compostos fenólicos totais (mg EAG/g extrato seco)	496,54 ± 1,98 ^b	1,38 ± 1,78 ^c	576,76 ± 2,12 ^a
DPPH[*] (%)	82,86 ± 0,98 ^b	34,45 ± 0,67 ^c	86,30 ± 0,56 ^a
FRAP (µmol trolox/g extrato seco)	69,10 ± 1,30 ^b	34,53 ± 1,29 ^c	267,90 ± 0,28 ^a

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

5.1.1 Rendimento

Verificou-se que no processo de extração, utilizando a proporção de etanol:água 80:20 (v/v), foram encontrados rendimentos distintos. O maior rendimento foi encontrado nos extratos de cebola roxa com 12,06%. Na sequência, o extrato de cascas de cebola amarela com 11,79% e, por último, o extrato de cascas de cebola branca com 0,99%.

Segundo Moure *et al.* (2001), o solvente utilizado bem como o método aplicado influenciam no rendimento da extração e o maior rendimento de extração se deve à quantidade de compostos fenólicos contidos no extrato.

Kallel *et al.* (2014) em pesquisa realizada com cascas de cebola, encontraram 20% de rendimento de extração, porém, utilizando a proporção de 50:50, etanol:água. Similarmente, Zotaj *et al.* (2017), com processo de extração utilizando água a 100°C e extrator Soxhlet com 95% de etanol obtiveram, em média, 19,56% de rendimento.

Menezes *et al.* (2013) relataram que a água pura não é eficiente para extrair substâncias fenólicas e que misturas de solventes alcoólicos com água são mais eficientes para recuperar fenóis, ressaltando que a mistura de água e solventes alcoólicos proporciona um aumento da polaridade do solvente extrator, possibilitando a obtenção de maiores teores de compostos fenólicos.

Diversos estudos têm mostrado que a eficiência da extração de compostos antioxidantes pode ser influenciada pelas condições em que o processo de extração é realizado, incluindo o tipo de solvente, a temperatura e o tempo de extração (SINDI; MARSHALL; MORGAN, 2014).

Munir *et al.* (2018) estudaram o potencial antioxidante de vários tipos de resíduos em vegetais, inclusive o de cebola, e relataram um rendimento de 16% na proporção de 80:20 (v/v), etanol:água, valor próximo ao trabalho desenvolvido com cebola roxa.

5.1.2 Compostos fenólicos totais

Quanto aos compostos fenólicos totais, houve variação entre 1,38 a 576,76 mg EAG/g. Estatisticamente, as cebolas amarela e roxa alcançaram valores superiores e diferiram estatisticamente, entretanto, o extrato de cebola branca obteve a menor concentração de compostos fenólicos totais. Supõe-se que a alta eficácia de compostos fenólicos dos extratos de cascas de cebola seja devida à presença de quercetina (SLIMESTAD; VÁGEN, 2007).

Viera *et al.* (2017) em pesquisas realizadas com extratos de cebola roxa obtidos por agitação, micro-ondas e ultrassom encontraram valores de compostos fenólicos entre 91,9 e 839,3 mg EAG/g, com a proporção 80:20 (v/v), de álcool de cereal:água, e variação na agitação.

Prokopov *et al.* (2018), em estudo com resíduos de cebola, obtiveram valores inferiores de compostos fenólicos, utilizando 1,5 g de cascas e 70% de etanol, 41,04 mg EAG/g. Nuutila *et al.* (2003) obtiveram teores de 26,10 mg EAG/g para a cebola amarela e 79,82 mg EAG/g para vermelha. Albishi *et al.* (2013) analisaram algumas

variedades de cebolas e obtiveram teores de compostos fenólicos de 23,67 mg EAG/g para o extrato de cascas de cebola vermelha, 22,71 mg EAG/g para a cebola amarela, e 0,54 EAG/g para a branca; valores inferiores quando comparados aos extratos do presente estudo.

Segundo Kim *et al.* (2004), cebolas com coloração dourada contêm quantidades significativamente reduzidas de quercetinas comparadas com as cultivares amarelas. E em cebola branca, a quantidade de quercetina é inferior ao nível encontrado em outras cebolas, sugerindo que todas ou algumas enzimas envolvidas na biogênese dos flavonoides podem ser pobremente funcionais em cebolas brancas (KIM *et al.*, 2005).

Sagar, Pareek e Gonzalez-Aguilar (2020) analisaram compostos fenólicos de quinze cultivares de cebola da Índia e encontraram nas cascas valores entre 14,55 e 289,04 mg EAG/g. Naqvi *et al.* (2020) verificaram em cascas de cebola de 114,13 mg GAE/g.

5.1.3 Atividade antioxidante

Em relação à atividade antioxidante pelo sistema DPPH^{*}, foram encontrados 82,86, 34,45 e 86,30% de inibição do radical, para as cebolas amarela, branca e roxa, respectivamente. Pode-se verificar que as cascas de cebola de coloração roxa tiveram maior atividade antioxidante do que as cascas amarela e branca.

Kallel *et al.* (2014) observaram que em extratos naturais, atividades antioxidantes de sequestro do radical DPPH^{*} quando expressas acima de 70% apresentaram ação eficaz, entre 60-70% ação moderada, e abaixo de 60% fraca ação antioxidante. Segundo Liu *et al.* (2009), os compostos fenólicos foram os principais componentes antioxidantes e estão diretamente proporcionais à sua atividade antioxidante.

Mobin, Pirzada e Saeed (2015), em pesquisa com extratos de cascas de cebola, obtido com 85% de metanol, encontraram 87% de inibição, valor próximo ao encontrado no presente estudo com as cascas de cebola roxa. Kuppusamy, Venkateswarlu e Megharaj (2020) pesquisaram atividade antioxidante pelo método DPPH^{*} de resíduos de diferentes fontes vegetais e encontraram em extratos de cascas de cebola com água, metanol e etanol, 28,6, 89,5 e 92,1%, respectivamente.

Segundo Vian, Elmaataoui e Dangles (2011), a quercetina é o principal flavonoide das cascas de cebola atuando como antioxidante. Črnivec *et al.* (2021) constataram em extrato etanólico de cebola roxa que a capacidade antioxidante se correlaciona com o teor de quercetina.

De acordo com Rodriguez-Amaya (2001), em um mesmo alimento, diferenças qualitativas e, especialmente, quantitativas existem como resultado de fatores como variedade/cultivar, estado de maturação, clima/localização geográfica da produção, estação do ano, parte da planta, condições de plantio, manuseio pós-colheita, processamento e condições de estocagem.

Devido a uma elevada atividade antioxidante, Gawlik-Dziki *et al.* (2013) reportaram a possibilidade de aplicação de cascas de cebola como um suplemento dietético, para melhorar a qualidade e estabilidade, bem como para prolongar a vida útil dos alimentos.

Em relação à atividade antioxidante pelo método FRAP, obteve-se 69,10, 34,53 e 267,90 $\mu\text{mol trolox/g}$ de extrato seco, para as cascas amarela, branca e roxa, respectivamente. Assim como os compostos fenólicos totais, as cascas de cebola roxa obtiveram maior teor, seguidas pelas cascas amarela e branca.

Prokopov *et al.* (2018) encontraram 114,05 $\mu\text{mol trolox/g}$ em cascas de cebolas, valor superior comparado ao estudo de Viera *et al.* (2017) que apresentou 97,60 $\mu\text{mol trolox/g}$ em cebolas vermelhas. Este valor inferior se deve a diferentes cultivares, método e tempo de extração.

Ou *et al.* (2002) pesquisaram a atividade antioxidante pelo método FRAP de diferentes vegetais (cenoura, ervilha, tomate, cebola, repolho, brócolis, espinafre, beterraba) e verificaram resultados de 17 a 86 $\mu\text{mol trolox/g}$. Jorge, Veronezi e Pereira (2016) avaliaram a capacidade antioxidante de extratos de diferentes variedades de pimenta, e encontraram valores de FRAP entre 48,9 e 143,1 $\mu\text{mol de trolox/g}$, inferiores ao encontrado para cascas de cebola roxa neste estudo.

O extrato de cascas de cebola roxa foi o que apresentou maior conteúdo de compostos fenólicos e foi o mais eficiente na atividade antioxidante. Diante destes resultados, o extrato de cascas de cebola roxa foi selecionado para ser adicionado ao óleo de soja, submetido aos ensaios de estocagem acelerada em estufa a 60°C e termoxidação a 180°C.

5.2 Estocagem acelerada em estufa dos óleos

As análises de variância para as determinações de dienos conjugados, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, valor *Totox*, ganho de massa e estabilidade oxidativa, utilizando os valores obtidos ao longo da estocagem acelerada em estufa, estão apresentadas no Apêndice B. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos, tempos de estocagem e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados nas Tabelas 3 a 8.

5.2.1 Dienos conjugados

O teor de ácidos dienóicos conjugados atingiu índices elevados após 21 dias de estocagem para a maioria dos tratamentos, conforme Tabela 3.

Inicialmente, pode-se observar que não houve diferença significativa entre os tratamentos. Nota-se que para o tratamento ECR+TBHQ não houve aumento significativo entre 0 e 7 dias de estocagem.

Embora, ao final da estocagem, o tratamento TBHQ tenha sido o mais eficiente, em que se observa redução de 64,07% de dienos conjugados em relação ao OS. Este valor está de acordo com os encontrados por Silva e Jorge (2014) e Ribeiro e Jorge (2017) em que o antioxidante sintético apresentou 65,42 e 62,83%, respectivamente, de redução dos compostos em relação ao Controle.

Luzia e Jorge (2009) avaliaram o teor de dienos conjugados em óleo de soja adicionado de 2.400 mg/kg de extrato de limão submetido à estocagem acelerada por 12 dias a 60°C. Ao final da estocagem, o extrato de limão apresentou apenas 7% de redução na formação de dienos conjugados, enquanto a mistura de extrato de limão com o antioxidante sintético TBHQ (2.400 mg/kg de extrato de limão + 50 mg/kg de TBHQ) diminuiu em 49% a formação destes compostos, o que demonstra a atuação do sinergismo entre os dois tipos de antioxidantes.

Em estudo realizado por Angelo e Jorge (2008), o extrato de coentro (1.600 mg/kg), palmitato de ascorbila (500 mg/kg) e a combinação destes antioxidantes, quando adicionados ao óleo de girassol, apresentaram capacidade em retardar a formação de dienos conjugados em 11,2, 59,9 e 60,9%, respectivamente, após 10 dias de estocagem acelerada a 60°C.

Tabela 3 – Médias de dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
OS	0,30 ± 0,01 ^{dA}	0,38 ± 0,00 ^{cC}	0,83 ± 0,02 ^{bB}	1,03 ± 0,01 ^{aC}
ECR	0,30 ± 0,00 ^{dA}	0,36 ± 0,01 ^{cD}	0,76 ± 0,01 ^{bD}	0,99 ± 0,04 ^{aE}
TOC	0,30 ± 0,01 ^{dA}	0,41 ± 0,04 ^{cA}	0,81 ± 0,04 ^{bC}	1,06 ± 0,03 ^{aB}
PA	0,30 ± 0,02 ^{dA}	0,32 ± 0,03 ^{cG}	0,53 ± 0,05 ^{bG}	0,97 ± 0,02 ^{aF}
TBHQ	0,30 ± 0,01 ^{dA}	0,33 ± 0,00 ^{cEF}	0,35 ± 0,03 ^{bH}	0,37 ± 0,02 ^{aK}
ECR+TOC	0,31 ± 0,00 ^{dA}	0,39 ± 0,01 ^{cB}	1,06 ± 0,02 ^{bA}	1,07 ± 0,05 ^{aA}
ECR+PA	0,30 ± 0,02 ^{dA}	0,32 ± 0,01 ^{cG}	0,81 ± 0,02 ^{bC}	0,95 ± 0,04 ^{aG}
ECR+TBHQ	0,30 ± 0,01 ^{cA}	0,33 ± 0,00 ^{cE}	0,70 ± 0,03 ^{bF}	0,74 ± 0,02 ^{aH}
TOC+PA	0,31 ± 0,01 ^{cA}	0,32 ± 0,01 ^{cFG}	0,71 ± 0,01 ^{bE}	1,01 ± 0,02 ^{aD}
TOC+TBHQ	0,30 ± 0,00 ^{dA}	0,33 ± 0,01 ^{cEF}	0,36 ± 0,00 ^{bH}	0,41 ± 0,01 ^{aI}
PA+TBHQ	0,31 ± 0,02 ^{cA}	0,33 ± 0,01 ^{cE}	0,34 ± 0,02 ^{bI}	0,38 ± 0,01 ^{aJ}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona. Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

5.2.2 Índice de peróxidos

Inicialmente, os óleos apresentaram índices de peróxidos estatisticamente iguais, com elevação ao longo do período de estocagem (Tabela 4). Aos 7 dias de estocagem, os índices de peróxidos para o óleo de soja (controle), com TOC e ECR+TOC foram 10,56, 13,27 e 10,09 meq/kg, respectivamente, valores acima de 10 meq/kg, limite máximo estabelecido pela legislação para óleos refinados (*CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION*, 2015; BRASIL, 2021).

O tratamento com TOC extrapolou os limites de índice de peróxidos já em uma semana de estocagem em condição acelerada. Existem evidências de que, em certas condições, o α -tocoferol também pode agir como pró-oxidante nos óleos vegetais (SEPPANEN *et al.*, 2010; ELISIA *et al.*, 2013). O γ -tocoferol é considerado um antioxidante mais eficiente (AMAROWICZ; PEGG, 2019). Hiromoto, Umeda e Jorge (2021), em pesquisa realizada com extrato de hibisco, encontrou 27,38 meq/kg para

o óleo de soja adicionado de 300 mg/kg de α -tocoferol, para o 6º dia de armazenamento em estufa a 60°C.

Tabela 4 – Médias de índice de peróxidos (meq/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
OS	0,60 ± 0,01 ^{dA}	10,56 ± 0,62 ^{dB}	41,29 ± 0,47 ^{bC}	71,12 ± 0,84 ^{aB}
ECR	0,60 ± 0,01 ^{dA}	7,56 ± 0,03 ^{cC}	39,58 ± 0,06 ^{bD}	67,66 ± 0,38 ^{aC}
TOC	0,59 ± 0,01 ^{dA}	13,27 ± 0,10 ^{cA}	45,66 ± 0,48 ^{bB}	71,28 ± 0,18 ^{aB}
PA	0,60 ± 0,01 ^{dA}	1,10 ± 0,14 ^{cFE}	25,82 ± 0,67 ^{bF}	56,99 ± 0,87 ^{aD}
TBHQ	0,60 ± 0,01 ^{dA}	1,90 ± 0,14 ^{cF}	4,44 ± 0,34 ^{bH}	6,73 ± 0,24 ^{aF}
ECR+TOC	0,59 ± 0,01 ^{dA}	10,09 ± 0,16 ^{cB}	54,42 ± 0,31 ^{bA}	81,87 ± 0,51 ^{aA}
ECR+PA	0,60 ± 0,01 ^{dA}	1,70 ± 0,14 ^{cE}	35,52 ± 0,17 ^{bE}	79,96 ± 0,62 ^{aA}
ECR+TBHQ	0,60 ± 0,01 ^{dA}	2,90 ± 0,14 ^{cD}	4,85 ± 0,07 ^{bGH}	8,90 ± 0,14 ^{aE}
TOC+PA	0,59 ± 0,01 ^{dA}	3,19 ± 0,01 ^{cD}	41,19 ± 0,30 ^{bC}	72,60 ± 0,57 ^{aB}
TOC+TBHQ	0,60 ± 0,01 ^{dA}	3,09 ± 0,14 ^{cD}	5,84 ± 0,06 ^{bG}	9,50 ± 0,14 ^{aE}
PA+TBHQ	0,60 ± 0,01 ^{dA}	2,80 ± 0,00 ^{cE}	4,82 ± 0,05 ^{bGH}	7,70 ± 0,42 ^{aEF}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona.

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

O ECR apresentou 7,56 meq/kg, valor abaixo do limite estabelecido pela legislação. Nota-se que este tratamento não foi tão eficiente quanto aos tratamentos como o TBHQ contra a formação de peróxidos, diferindo significativamente dos demais antioxidantes sintéticos, mas ainda assim retardou a formação destes compostos. Tal fato pode ser devido à capacidade antioxidante dos flavonoides, que são amplamente distribuídos nos frutos, vegetais e sementes comestíveis mais comuns (GUNATHILAKE; RANAWEERA; RUPASINGHE, 2018).

Ficou evidenciado que o extrato de cebola roxa, antioxidante natural, quando adicionado em 200 mg/kg apresentou uma proteção ao óleo de soja até 7 dias de estocagem acelerada em estufa a 60°C. Andreo e Jorge (2007) estudando extrato de

gingibre a 2.500 mg/kg adicionado ao óleo de soja encontraram para índice de peróxidos, 14,46 meq/kg para 9 dias de estocagem acelerada em estufa.

Jorge, Veronezi e Pereira (2018), em pesquisa realizada com extrato de pimenta e antioxidantes sintéticos, relataram que, entre os períodos de 10 a 20 dias de estocagem acelerada, o extrato a 200 mg/kg apresentou baixos índices de peróxidos quando comparado ao controle (óleo de soja) e ao antioxidante sintético BHA.

PA, ECR+PA e TBHQ foram os tratamentos que apresentaram maiores resistências à elevação do índice de peróxidos quando comparados com os outros tratamentos aos 7 dias, devido ao alto poder de proteção dos antioxidantes sintéticos.

Em 14 dias, os tratamentos TBHQ, PA+TBHQ, ECR+TBHQ e TOC+TBHQ permaneceram abaixo do limite de 10 meq/kg e se destacaram com os menores índices, 4,44, 4,82, 4,85, 5,84 e meq/kg, respectivamente. Da mesma forma, ao final dos 21 dias, os tratamentos em destaques do tempo anterior se mantiveram inferior ao estabelecido pela legislação vigente.

Pode-se destacar, ao final do tempo de estocagem acelerada em estufa a 60°C, os tratamentos TBHQ com 6,73 meq/kg e o PA+TBHQ com 7,70 meq/kg. Vale salientar também, os tratamentos ECR+TBHQ e TOC+TBHQ com 8,90 e 9,50 meq/kg, respectivamente.

Angelo e Jorge (2008) em pesquisa realizada com extrato de coentro e palmitato de ascorbila relataram que estes antioxidantes apresentaram capacidade de retardar a oxidação lipídica quando adicionados isolados em óleo de girassol submetido à estocagem acelerada em estufa. No entanto, a mistura dos antioxidantes adicionada ao óleo de girassol apresentou um poder antioxidante ainda maior, com 17,68 meq/kg de índice de peróxidos, comprovando o efeito sinérgico dos antioxidantes estudados.

Luzia e Jorge (2009) avaliaram a atividade antioxidante do extrato de sementes de limão adicionado em óleo de soja e constataram que a mistura do extrato de sementes de limão na concentração de 2.400 mg/kg com 50 mg/kg de TBHQ mostrou-se eficiente em relação à formação dos compostos primários de oxidação.

Andreo e Jorge (2007) analisaram a mistura de 2.500 mg/kg de extrato de gengibre em combinação com 50 mg/kg de TBHQ em óleo de soja e encontraram aos 12 dias de estocagem em estufa a 60°C, 5,21 meq/kg. Observou-se também, em pesquisa de Ribeiro e Jorge (2017), o efeito sinérgico entre o extrato de resíduo de

café e TBHQ, que apresentou capacidade de reduzir a formação dos produtos primários da oxidação.

Santos *et al.* (2021) encontraram 12,95 meq/kg de índice de peróxidos, constatando-se, também, o sinergismo, ao adicionarem 50 mg/kg de extrato de *Curcuma longa* L. e 50 mg/kg de TBHQ em óleo de soja por 20 dias de estocagem acelerada a 60°C

Ao final da estocagem, por ficarem abaixo do limite pela legislação (10 meq/kg), apresentaram-se como efetivos, os tratamentos, TBHQ, PA+TBHQ, ECR+TBHQ e TOC+TBHQ.

5.2.3 *p*-anisidina

Inicialmente, os óleos apresentaram índices de *p*-anisidina estatisticamente iguais, entre 1,31 e 1,58, valores relativamente baixos pois não sofreram tratamento térmico. Durante o período de estocagem houve elevação deste índice para todos os óleos como pode ser evidenciado na Tabela 5.

Aos 7 dias, pode-se destacar o tratamento ECR, com a menor quantidade de compostos secundários formados durante a oxidação (1,60) quando comparado aos outros tratamentos, inclusive o TBHQ (1,66). Isso pode ser explicado devido à quantidade de quercetinas presentes nas cascas de cebola, que agem como antioxidantes (MANOHAR; MURAYYAN; SHI, 2016).

Aos 14 dias de estocagem, destacam-se os antioxidantes sintéticos com valores estatisticamente baixos em relação aos demais tratamentos. Os tratamentos PA+TBHQ, TBHQ e PA obtiveram os menores índices com 3,47, 3,62 e 3,80, respectivamente.

Zhang *et al.* (2010) estudaram a adição de ácido carnósico, obtido do extrato de alecrim, e antioxidantes sintéticos (BHA, BHT e TBHQ a 200 mg/kg) no óleo de girassol sob estocagem acelerada em estufa (60°C/21 dias) e os resultados obtidos na análise de *p*-anisidina ao final da estocagem para o TBHQ e antioxidante natural foram 7 e 9, respectivamente.

Na legislação brasileira não há limites legais para o índice de *p*-anisidina em óleos refinados, porém, há indicação de que índices abaixo de 10 permitem considerar esses óleos como de boa qualidade (ROSSELL, 1984). Ao final da estocagem, em 21 dias, alguns tratamentos obtiveram teores abaixo desse valor, ECR, PA, TBHQ,

TOC+TBHQ e PA+TBHQ com 9,42, 8,84, 4,67, 5,39 e 4,82, respectivamente, evidenciando o extrato de cebola, um antioxidante natural.

Tabela 5 – Médias de índice de *p*-anisidina para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
OS	1,57 ± 0,01 ^{cA}	1,69 ± 0,03 ^{cEF}	7,55 ± 0,03 ^{bE}	10,28 ± 0,05 ^{aA}
ECR	1,58 ± 0,01 ^{cA}	1,60 ± 0,02 ^{cF}	6,39 ± 0,03 ^{bF}	9,42 ± 0,08 ^{aAB}
TOC	1,55 ± 0,02 ^{dA}	1,84 ± 0,05 ^{cD}	8,14 ± 0,02 ^{bD}	11,26 ± 0,03 ^{aA}
PA	1,49 ± 0,05 ^{dA}	2,03 ± 0,03 ^{cC}	3,80 ± 0,03 ^{bH}	8,84 ± 0,05 ^{aAB}
TBHQ	1,42 ± 0,01 ^{dA}	1,66 ± 0,01 ^{cE}	3,62 ± 0,02 ^{bI}	4,67 ± 0,05 ^{aC}
ECR+TOC	1,31 ± 0,01 ^{dA}	2,60 ± 0,01 ^{cA}	9,16 ± 0,02 ^{bC}	11,19 ± 0,05 ^{aA}
ECR+PA	1,38 ± 0,01 ^{dA}	1,83 ± 0,01 ^{cD}	9,27 ± 0,02 ^{bB}	11,07 ± 0,05 ^{aA}
ECR+TBHQ	1,32 ± 0,20 ^{dA}	2,05 ± 0,01 ^{cC}	9,53 ± 0,02 ^{bA}	11,78 ± 0,05 ^{aA}
TOC+PA	1,54 ± 0,01 ^{dA}	2,01 ± 0,01 ^{cC}	9,49 ± 0,03 ^{bA}	10,12 ± 0,03 ^{aA}
TOC+TBHQ	1,41 ± 0,13 ^{dA}	2,20 ± 0,01 ^{cB}	5,34 ± 0,03 ^{bG}	5,39 ± 0,03 ^{aBC}
PA+TBHQ	1,50 ± 0,05 ^{dA}	2,08 ± 0,03 ^{cC}	3,47 ± 0,02 ^{bJ}	4,82 ± 0,11 ^{aC}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona. Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

5.2.4 Valor total de oxidação (*Totox*)

O valor total de oxidação (*Totox*) é a medida do total dos compostos de primeiro estágio de oxidação (peróxidos) e dos produtos resultantes da oxidação secundária (*p*-anisidina), como os aldeídos, por exemplo (SILVA *et al.*, 1999; STAUFFER, 1999), os valores das médias obtidas nos tratamentos realizados estão na Tabela 6.

Observa-se que, para todos tratamentos, o valor *Totox* aumentou ao longo do período de estocagem, havendo diferença significativa e drástico aumento dos compostos totais da oxidação a partir de 14 dias de estocagem, exceto para os tratamentos TBHQ, ECR+TBHQ, TOC+TBHQ e PA+TBHQ.

Tabela 6 – Médias do valor total de oxidação (valor *Totox*) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
OS	2,77 ± 0,01 ^{dBC}	22,81 ± 1,28 ^{cB}	90,03 ± 0,97 ^{bC}	152,53 ± 1,73 ^{aB}
ECR	2,77 ± 0,01 ^{dBC}	16,73 ± 0,04 ^{cC}	85,55 ± 0,16 ^{bD}	144,74 ± 0,68 ^{aC}
TOC	3,15 ± 0,02 ^{dA}	28,39 ± 0,26 ^{cA}	99,47 ± 0,97 ^{bB}	153,81 ± 0,38 ^{aB}
PA	2,69 ± 0,05 ^{cBC}	4,23 ± 0,31 ^{cE}	56,99 ± 1,31 ^{bF}	122,81 ± 1,77 ^{aD}
TBHQ	2,61 ± 0,01 ^{dBC}	5,50 ± 0,27 ^{cE}	12,50 ± 0,69 ^{bG}	18,14 ± 0,54 ^{aG}
ECR+TOC	2,91 ± 0,01 ^{dAB}	22,78 ± 0,30 ^{cB}	118,00 ± 0,63 ^{bA}	174,94 ± 1,08 ^{aA}
ECR+PA	2,58 ± 0,01 ^{dC}	5,23 ± 0,27 ^{cE}	80,32 ± 0,36 ^{bE}	171,00 ± 1,18 ^{aA}
ECR+TBHQ	2,52 ± 0,20 ^{dC}	7,84 ± 0,26 ^{cD}	19,23 ± 0,16 ^{bG}	29,58 ± 0,23 ^{aE}
TOC+PA	2,74 ± 0,01 ^{dBC}	8,39 ± 0,04 ^{cD}	91,87 ± 0,63 ^{bC}	155,32 ± 1,08 ^{aB}
TOC+TBHQ	2,61 ± 0,13 ^{dBC}	8,38 ± 0,26 ^{cD}	15,49 ± 0,15 ^{bH}	24,39 ± 0,31 ^{aF}
PA+TBHQ	2,70 ± 0,05 ^{dBC}	7,67 ± 0,02 ^{cD}	13,11 ± 0,11 ^{bGH}	20,22 ± 0,96 ^{aG}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona. Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Segundo Berset e Cuvelier (1996), é importante que o valor *Totox* seja inferior a 10, pois quanto menor o valor, maior a estabilidade contra a oxidação lipídica. Em geral, óleos comestíveis com valor de *Totox* menor que 10 são considerados frescos e de alta qualidade (TAVAKOLI *et al.*, 2019). O que indica que aos 7 dias de estocagem, alguns tratamentos ultrapassaram esse limite OS, ECR, TOC e ECR+TOC, com 22,81, 16,73, 28,39 e 22,78, respectivamente. No entanto, Matthäus Haase e Unbehend (2009) mencionam que este índice deve estar abaixo de 30.

Em contrapartida, aos 14 e 21 dias de estocagem acelerada em estufa a 60°C, os tratamentos TBHQ e PA+TBHQ se destacaram novamente com as menores quantidades de compostos totais de oxidação, seguidos pelos tratamentos ECR+TBHQ e TOC+TBHQ, que não foram tão eficientes quanto aos anteriores, diferindo significativamente destes, mas ainda assim retardaram a formação compostos oriundos da oxidação.

Zhang *et al.* (2010) pesquisaram a estabilidade oxidativa do óleo de girassol adicionado de extrato de alecrim e concluíram que o extrato atua no controle da oxidação lipídica apresentando resultados melhores que os experimentos controle.

Hiramoto, Umeda e Jorge (2021) em pesquisa realizada com extrato de hibisco, observaram aumento no *Totox* em função do tempo. Aos 6 e 12 dias, os óleos adicionados de extrato e da mistura (extrato e α -tocoferol) apresentaram menores valores em relação ao óleo de soja e α -tocoferol.

Considerando o valor *Totox* inferior a 10, todos os tratamentos extrapolaram esse valor. No entanto, aos 7 dias, PA, TBHQ, ECR+PA, PA+TBHQ, ECR+TBHQ, TOC+TBHQ e TOC+PA ficaram abaixo desse limite. Para o limite de 30, citado pela literatura, aos 7 dias todos apresentaram-se como eficientes. E aos 14 e 21 dias, os tratamentos, TBHQ, PA+TBHQ, TOC+TBHQ e ECR+TBHQ.

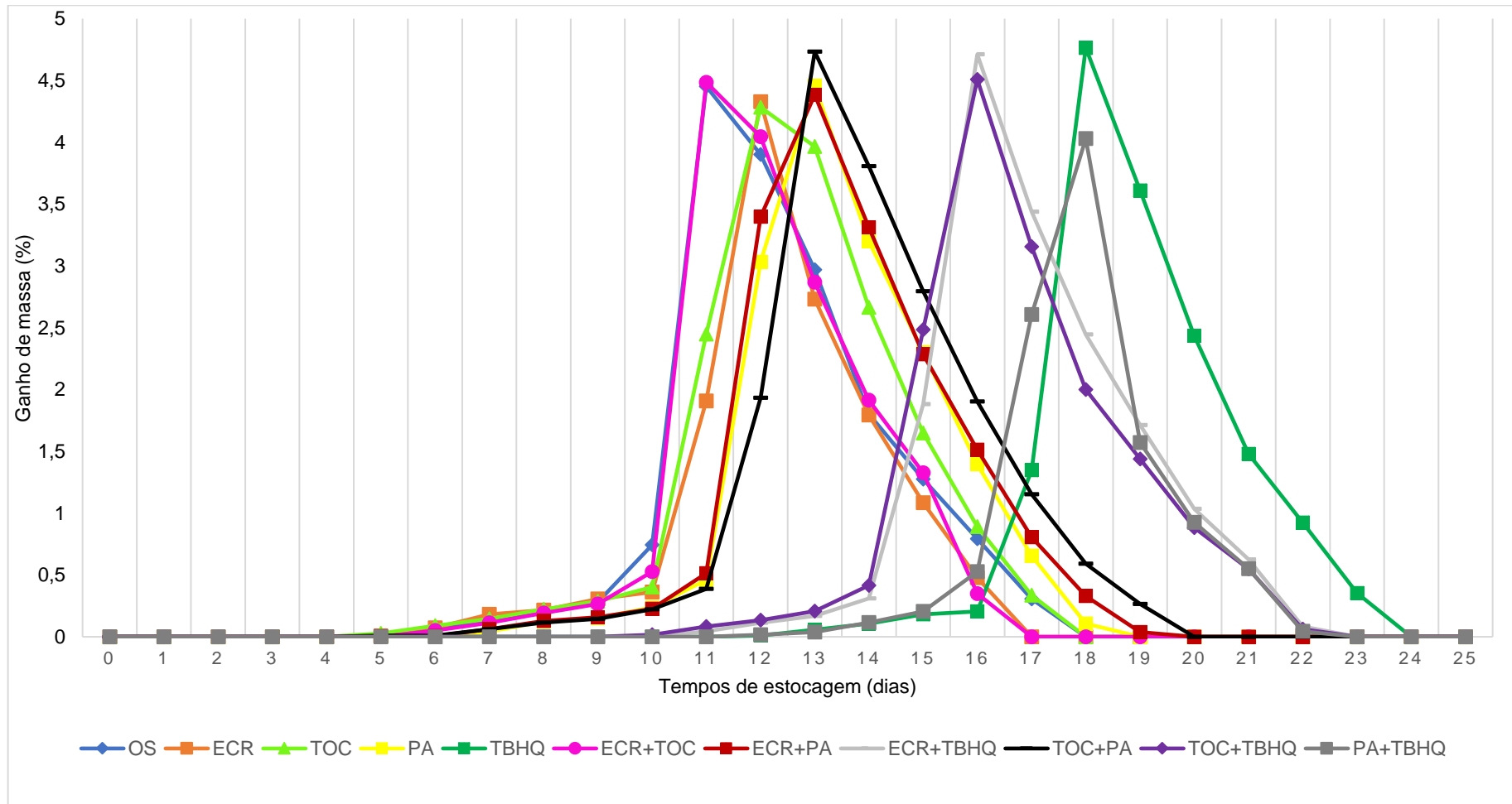
5.2.5 Ganho de massa

Inicialmente, o ganho de massa não foi significativo, mantendo-se constante, mas ao longo dos dias, observou-se um aumento repentino do ganho de massa, seguido por um declínio, em todos os tratamentos, alguns no início e outros mais para o fim do período, até atingir peso constante como demonstrado na Figura 17 e Tabela 7.

Para alcançarem 0,5% de ganho de massa, os tratamentos OS e ECR+TOC necessitaram de 10 dias, com 0,74 e 0,53%, respectivamente. Este fato evidencia a alta taxa de oxidação em termos de ganho de massa dos dois tratamentos estudados. O primeiro por não ser adicionado nenhum tipo de antioxidante e, o outro, pelo antioxidante não oferecer proteção ao óleo durante a oxidação. Silva e Jorge (2014), em estudo com extratos metanólicos de cogumelos *Lentinus edodes* e *Agaricus blazei*, demonstraram que o óleo de soja também atingiu aumento em ganho de massa de 0,5% em 10 dias de estocagem.

Para os tratamentos ECR, TOC e ECR+PA alcançarem 0,5% de ganho de massa, precisaram de 11 dias, com taxas de 1,91, 2,44 e 0,51%, respectivamente, um dia após, em relação ao OS que foi em 10 dias. Segundo Evans *et al.* (1973), Malcolmson *et al.* (1994) e Ng *et al.* (2014), a cada um dia de armazenamento em estufa a 60°C equivale a um mês de armazenamento à temperatura ambiente, ou seja, estes tratamentos obtiveram maior vida útil, em um mês, em relação ao OS.

Figura 17 – Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) dos tratamentos submetidos à estocagem acelerada em estufa a 60°C.



Fonte: autoria própria.

Tabela 7 – Médias de ganho de massa (mg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

Tratamentos	Tempos (dias)					
	4	8	12	16	20	24
OS	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,19 ± 0,06 ^{ba}	3,90 ± 0,81 ^{aAB}	0,79 ± 0,46 ^{bBC}	0,00 ± 0,00 ^{bB}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
ECR	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,21 ± 0,04 ^{ba}	4,32 ± 1,16 ^{aA}	0,48 ± 0,24 ^{bBC}	0,00 ± 0,00 ^{bB}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
TOC	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,22 ± 0,03 ^{ba}	4,28 ± 0,42 ^{aA}	0,89 ± 0,66 ^{bBC}	0,00 ± 0,00 ^{bB}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
PA	0,00 ± 0,00 ^{aA}	0,12 ± 0,02 ^{aAB}	3,03 ± 2,13 ^{aABC}	1,39 ± 0,43 ^{aBC}	0,00 ± 0,00 ^{aB}	0,00 ± 0,00 ^{aA}
TBHQ	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,00 ± 0,00 ^{bc}	0,01 ± 0,01 ^{bc}	0,20 ± 0,03 ^{bc}	2,43 ± 0,26 ^{aA}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
ECR+TOC	0,00 ± 0,00 ^{ca}	0,19 ± 0,03 ^{bcA}	4,04 ± 0,18 ^{aA}	0,35 ± 0,06 ^{bc}	0,00 ± 0,00 ^{BcB}	0,00 ± 0,00 ^{ca}
ECR+PA	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,13 ± 0,01 ^{baB}	3,40 ± 1,47 ^{aABC}	1,51 ± 0,35 ^{abBC}	0,00 ± 0,00 ^{bB}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
ECR+TBHQ	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,00 ± 0,00 ^{bc}	0,11 ± 0,01 ^{bBC}	4,71 ± 0,20 ^{aA}	1,03 ± 0,74 ^{baB}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
TOC+PA	0,00 ± 0,00 ^{ba}	0,11 ± 0,02 ^{abAB}	1,93 ± 0,10 ^{aABC}	1,90 ± 0,41 ^{abB}	0,13 ± 0,18 ^{abB}	0,00 ± 0,00 ^{ba}
TOC+TBHQ	0,00 ± 0,00 ^{ca}	0,00 ± 0,00 ^{cc}	0,13 ± 0,06 ^{cBC}	4,51 ± 0,01 ^{aA}	0,88 ± 0,12 ^{bB}	0,00 ± 0,00 ^{ca}
PA+TBHQ	0,00 ± 0,00 ^{aA}	0,02 ± 0,03 ^{aBC}	0,02 ± 0,01 ^{aC}	0,53 ± 0,50 ^{aBC}	0,92 ± 0,89 ^{aB}	0,00 ± 0,00 ^{aA}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona.

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

Aos 12 dias, PA e TOC+PA obtiveram 0,5% de ganho de massa durante a estocagem acelerada a 60°C, com 3,03 e 1,93%, respectivamente. Os tratamentos ECR+TBHQ e TOC+TBHQ se destacaram, aos 15 dias, com 1,88 e 2,48%, respectivamente, e picos máximos aos 16 dias.

Estes tratamentos diferiram de forma significativa dos antioxidantes sintéticos, mas ainda assim auxiliaram na formação dos compostos de oxidação, mesmo com 100 mg/kg de TBHQ, retratando que pode haver a diminuição no teor do antioxidante sintético. Silva e Jorge (2014) verificaram que a mistura de TBHQ e extrato de Shiitake, até 11 dias de estocagem não proporcionou aumento significativo, atingindo um máximo de 4,0%.

O PA+TBHQ, para alcançar 0,5% de ganho de massa, precisou de 16 dias, com pico máximo de 4,03%. Já o TBHQ em 17 dias, com pico máximo de 4,76%. Tais fatos evidenciam o alto poder de proteção dos antioxidantes sintéticos à oxidação lipídica. Ribeiro e Jorge (2017) em pesquisa realizada com extrato de cascas de café, observaram que o TBHQ foi o mais eficiente em relação à porcentagem de massa adquirida, atingindo um máximo de 0,37% de ganho de massa aos 12 dias de estocagem.

No estudo do ganho de massa de óleos de soja com adição de extratos de pimentas e antioxidantes sintéticos sob estocagem acelerada a 60°C, realizado por Jorge, Veronezi e Pereira (2018), constatou-se que no tempo correspondente a 20 dias o tratamento com TBHQ a 200 mg/kg apresentou o seu maior ganho de massa, evidenciando a proteção contra a oxidação do óleo de soja.

Silva e Jorge (2014) verificaram que o óleo de soja adicionado de extrato de cogumelo do sol, o tempo requerido para se alcançar 0,5% de aumento de massa foi de 13 dias para o TBHQ e 15 dias para o extrato de cogumelo do sol.

Segundo Jorge, Veronezi e Pereira (2018), o decréscimo do ganho de massa pode ser explicado, devido ao fato de que, os peróxidos, podem ser degradados em compostos de baixa massa molecular, até mesmo, substâncias voláteis.

Ao fim do período, em ganho de massa, verificou-se que o ECR apresentou maior eficiência em um dia em relação ao OS. Destacaram-se também, os tratamentos TBHQ e PA+TBHQ que obtiveram picos máximos em 18 dias.

5.2.6 Estabilidade oxidativa

O índice de estabilidade oxidativa é uma das principais análises utilizadas para avaliar a qualidades dos lipídios (ANTONIASSI, 2001; WANG, 2002). A estabilidade oxidativa das amostras armazenadas durante a estocagem acelerada em estufa a 60°C por 21 dias é mostrada na Tabela 8. Observa-se que houve redução na estabilidade do óleo de soja durante o tempo de estocagem para os tratamentos estudados. O ECR apresentou comportamento semelhante aos tratamentos OS, TOC, PA, ECR+TOC, ECR+PA e TOC+PA.

Tabela 8 – Médias do índice de estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
OS	6,65 ± 0,29 ^{aE}	4,47 ± 0,18 ^{bE}	3,26 ± 0,11 ^{cE}	2,34 ± 0,01 ^{dC}
ECR	6,88 ± 0,04 ^{aE}	5,27 ± 0,23 ^{bCDE}	3,38 ± 0,03 ^{cE}	2,59 ± 0,28 ^{dC}
TOC	6,64 ± 0,02 ^{aE}	4,57 ± 0,11 ^{bE}	3,20 ± 0,13 ^{cE}	2,55 ± 0,25 ^{dC}
PA	8,78 ± 0,15 ^{aC}	6,55 ± 0,05 ^{bC}	3,98 ± 0,14 ^{cE}	2,53 ± 0,27 ^{dC}
TBHQ	16,19 ± 0,20 ^{aA}	14,95 ± 0,86 ^{aA}	12,44 ± 0,31 ^{bA}	10,00 ± 0,30 ^{cA}
ECR+TOC	7,22 ± 0,01 ^{aDE}	4,78 ± 0,03 ^{bDE}	3,38 ± 0,03 ^{cE}	2,27 ± 0,31 ^{dC}
ECR+PA	8,40 ± 0,06 ^{aCD}	6,09 ± 0,08 ^{bCD}	3,46 ± 0,11 ^{cE}	2,14 ± 0,08 ^{dC}
ECR+TBHQ	13,55 ± 0,62 ^{aB}	12,34 ± 0,23 ^{aB}	10,51 ± 0,01 ^{bC}	7,20 ± 0,05 ^{cB}
TOC+PA	8,63 ± 0,21 ^{aC}	5,37 ± 0,07 ^{bCDE}	3,37 ± 0,10 ^{cE}	2,35 ± 0,26 ^{dC}
TOC+TBHQ	14,16 ± 0,79 ^{aB}	11,56 ± 0,81 ^{aB}	8,11 ± 0,78 ^{bD}	6,18 ± 0,35 ^{bB}
PA+TBHQ	16,16 ± 0,01 ^{aA}	15,35 ± 0,01 ^{aA}	11,96 ± 0,51 ^{bA}	9,95 ± 0,45 ^{cA}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona.

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

Inicialmente, destacaram-se os tratamentos TBHQ e PA+TBHQ com 16,19 e 16,16 h, respectivamente. No entanto, constatou-se para o tempo 0 dias, destaques para o TOC+TBHQ (14,16 h) e ECR+TBHQ (13,55 h).

Para 7 dias de estocagem, verificou-se o PA+TBHQ e o TBHQ se sobressaíram sobre os demais tratamentos. Destacaram-se novamente os tratamentos ECR+TBHQ

e TOC+TBHQ, com 12,34 e 11,56 h, respectivamente. Aos 14 dias, TBHQ e PA+TBHQ demonstraram o elevado poder antioxidante dos antioxidantes sintéticos. Entretanto, pode-se destacar o ECR+TBHQ com 10,51 h, valor 3 vezes maior que a estabilidade do OS (3,26 h).

No entanto, aos 21 dias de estocagem, os maiores índices de estabilidade foram encontrados para TBHQ e PA+TBHQ, que foram os mais eficientes durante o período de oxidação acelerada, induzido pelo aquecimento e pela presença de oxigênio.

Ribeiro e Jorge (2017) relataram em estudo realizado em óleo de soja adicionado de 200 mg/kg compostos fenólicos de extrato de cascas de café, 1,96 h para 20 dias de estocagem acelerada a 60°C.

Santos *et al.* (2021) adicionaram 50 mg/kg de extrato de *Curcuma longa* L. e 50 mg/kg de TBHQ em óleo de soja e obtiveram 6,41 h para 20 dias de estocagem acelerada a 60°C.

Murota e Terao (2003) relatam também que a adição de extratos hidroalcoólicos de alecrim, sálvia e tomilho em óleo de soja não apresentou efeito antioxidante em relação à amostra controle. No entanto, neste trabalho, também foi relatado que o TBHQ foi antioxidante que proporcionou maior estabilidade ao óleo de soja contra oxidação catalisada por altas temperaturas.

Ibsch *et al.* (2018) analisaram a estabilidade oxidativa por Rancimat a 120°C encontraram que em 15 dias de estocagem a 60°C, 4,04 h para 150 mg/kg de extrato de alecrim, 3,98 h para 300 mg/kg de mix de tocoferóis, 4,45 h para 500 mg/kg de palmitato de ascorbila, 4,18 h para 300 mg/kg de mix de tocoferóis e 50 mg/kg 4,18 h de extrato de alecrim, 3,92 h para 300 mg/kg de mix de tocoferóis e 100 mg/kg de palmitato de ascorbila e 5,81 h para 500 mg/kg de palmitato de ascorbila e 50 mg/kg de extrato de alecrim.

Ao final do tempo de estocagem, sobressaíram-se os tratamentos TBHQ, PA+TBHQ, ECR+TBHQ e TOC+TBHQ, evidenciando o efeito sinérgico de antioxidantes naturais e o TBHQ na estabilidade oxidativa.

5.2.7 Tocoferóis

As análises de variância para as determinações de α -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e tocoferóis totais, utilizando os valores obtidos ao longo da estocagem

acelerada em estufa, estão apresentadas no Apêndice C. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos, tempos de estocagem e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 – Médias de tocoferóis (mg/kg) da interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

(continua)

Tocoferóis/ Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
α-tocoferol				
OS	55,22 \pm 0,30 ^{aE}	43,39 \pm 0,26 ^{bG}	27,89 \pm 0,21 ^{cJ}	14,80 \pm 0,19 ^{dG}
ECR	54,47 \pm 0,15 ^{aE}	50,02 \pm 0,01 ^{bE}	32,89 \pm 0,08 ^{cH}	18,07 \pm 0,25 ^{dF}
TOC	61,36 \pm 0,23 ^{aA}	57,24 \pm 0,03 ^{bB}	34,29 \pm 0,08 ^{cG}	21,77 \pm 0,11 ^{dE}
PA	55,41 \pm 0,42 ^{aE}	54,96 \pm 0,06 ^{aC}	46,27 \pm 0,20 ^{bD}	26,81 \pm 0,22 ^{cD}
TBHQ	55,40 \pm 0,18 ^{aE}	53,25 \pm 0,18 ^{bD}	51,75 \pm 0,10 ^{cC}	48,79 \pm 0,12 ^{dC}
ECR+TOC	60,01 \pm 0,33 ^{aB}	49,07 \pm 0,10 ^{bF}	30,88 \pm 0,08 ^{cI}	10,76 \pm 0,08 ^{dH}
ECR+PA	56,76 \pm 0,24 ^{aD}	50,25 \pm 0,25 ^{bE}	42,08 \pm 0,17 ^{cE}	14,86 \pm 0,15 ^{dG}
ECR+TBHQ	56,84 \pm 0,18 ^{aD}	53,70 \pm 0,25 ^{bD}	52,95 \pm 0,52 ^{bB}	52,61 \pm 0,32 ^{bA}
TOC+PA	54,58 \pm 0,14 ^{aE}	53,39 \pm 0,33 ^{aD}	40,55 \pm 0,57 ^{bF}	18,10 \pm 0,06 ^{cF}
TOC+TBHQ	59,47 \pm 0,16 ^{aB}	59,10 \pm 0,25 ^{aA}	55,90 \pm 0,20 ^{bA}	52,49 \pm 0,57 ^{cA}
PA+TBHQ	57,86 \pm 0,30 ^{aC}	56,71 \pm 0,45 ^{abC}	55,76 \pm 0,36 ^{bA}	50,59 \pm 0,56 ^{cB}
γ-tocoferol				
OS	130,63 \pm 0,67 ^{aFG}	100,77 \pm 0,31 ^{bH}	90,61 \pm 0,10 ^{cJ}	89,00 \pm 0,10 ^{dG}
ECR	134,20 \pm 0,20 ^{aE}	116,98 \pm 0,85 ^{bG}	107,18 \pm 0,30 ^{cI}	105,88 \pm 0,17 ^{dE}
TOC	165,92 \pm 0,25 ^{aA}	157,23 \pm 0,16 ^{bA}	130,20 \pm 0,21 ^{cB}	123,02 \pm 0,03 ^{dA}
PA	130,86 \pm 0,21 ^{aFG}	127,78 \pm 0,08 ^{bD}	120,88 \pm 0,27 ^{cE}	118,37 \pm 0,15 ^{dB}
TBHQ	132,11 \pm 0,42 ^{aF}	130,73 \pm 0,16 ^{bC}	118,62 \pm 0,25 ^{cF}	116,32 \pm 0,19 ^{dC}
ECR+TOC	146,43 \pm 0,44 ^{aB}	120,21 \pm 0,48 ^{bF}	113,60 \pm 0,14 ^{cH}	100,80 \pm 0,28 ^{dF}
ECR+PA	130,93 \pm 0,27 ^{aFG}	127,70 \pm 0,95 ^{bD}	114,60 \pm 0,37 ^{cG}	99,37 \pm 0,31 ^{dF}
ECR+TBHQ	130,49 \pm 0,59 ^{aG}	124,57 \pm 0,13 ^{bE}	120,19 \pm 0,30 ^{cE}	119,83 \pm 0,78 ^{dB}
TOC+PA	137,56 \pm 0,28 ^{aD}	130,93 \pm 0,27 ^{bC}	127,89 \pm 0,04 ^{cC}	109,85 \pm 0,27 ^{dD}
TOC+TBHQ	140,97 \pm 0,35 ^{aC}	135,87 \pm 0,39 ^{bB}	132,50 \pm 0,08 ^{cA}	122,25 \pm 0,64 ^{dA}
PA+TBHQ	134,26 \pm 0,43 ^{aE}	131,43 \pm 0,45 ^{bC}	125,89 \pm 0,26 ^{cD}	116,30 \pm 0,51 ^{dC}
δ-tocoferol				

Tabela 9 – Médias de tocoferóis (mg/kg) da interação tratamentos x tempos de estocagem a 60°C.

(conclusão)

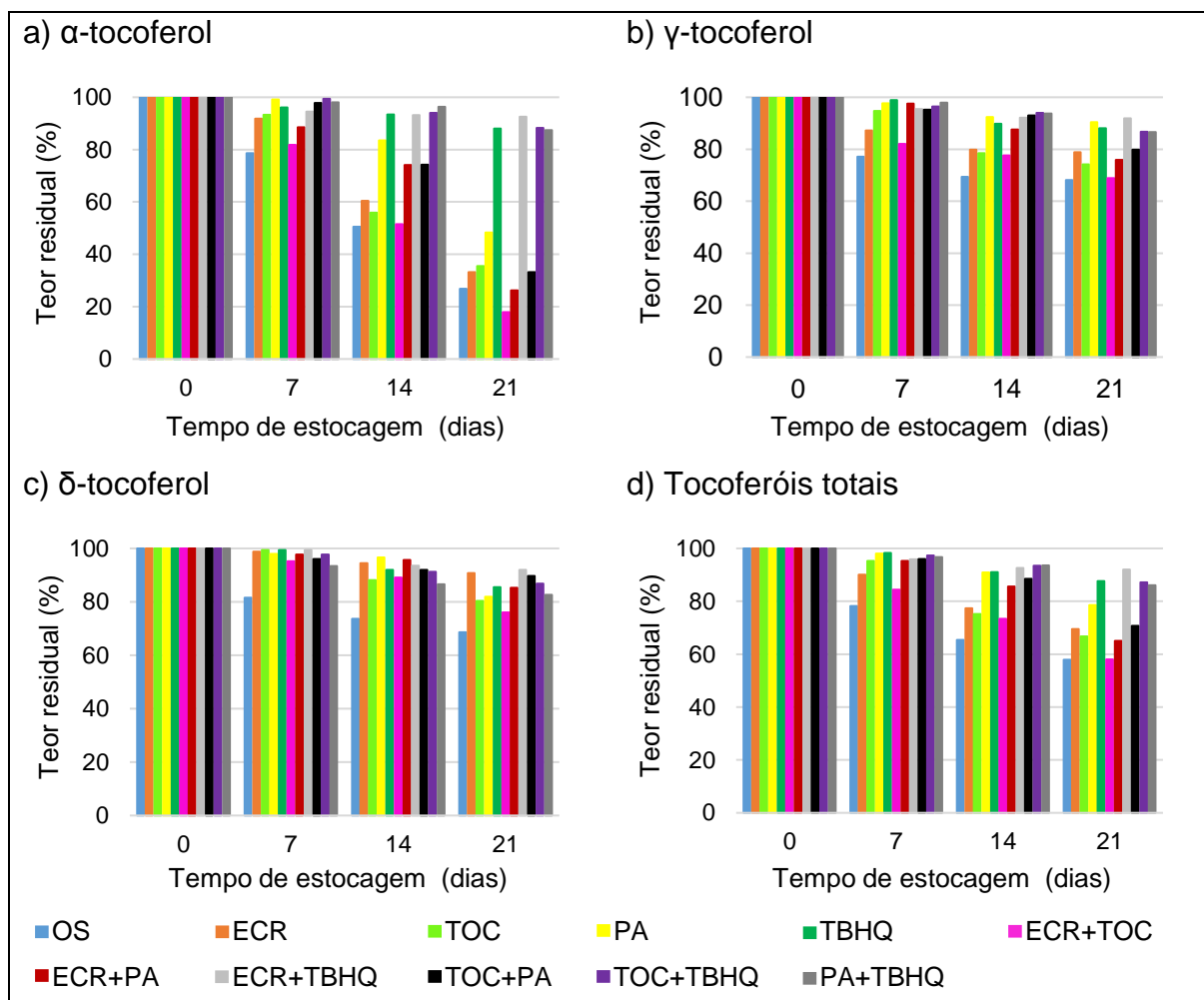
Tocoferóis/ Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
OS	35,81 ± 0,16 ^{aG}	29,20 ± 0,02 ^{bl}	26,36 ± 0,23 ^{ch}	24,56 ± 0,38 ^{dH}
ECR	34,22 ± 0,18 ^{aH}	33,81 ± 0,16 ^{bH}	32,34 ± 0,40 ^{cG}	31,05 ± 0,11 ^{dF}
TOC	49,65 ± 0,01 ^{aA}	49,33 ± 0,11 ^{aA}	43,75 ± 0,08 ^{bA}	39,90 ± 0,08 ^{cA}
PA	36,83 ± 0,21 ^{aFG}	36,08 ± 0,08 ^{aFG}	35,60 ± 0,23 ^{bEF}	30,17 ± 0,19 ^{cG}
TBHQ	38,04 ± 0,04 ^{aEF}	37,78 ± 1,67 ^{bEF}	34,99 ± 0,18 ^{cF}	32,52 ± 0,54 ^{dE}
ECR+TOC	45,48 ± 0,44 ^{aB}	43,28 ± 0,18 ^{bB}	40,50 ± 0,28 ^{cB}	34,57 ± 0,07 ^{dCD}
ECR+PA	38,52 ± 0,64 ^{aE}	37,65 ± 0,80 ^{bEF}	36,86 ± 0,23 ^{cD}	32,84 ± 0,08 ^{dE}
ECR+TBHQ	38,65 ± 0,36 ^{aE}	38,42 ± 0,06 ^{aDEF}	36,16 ± 0,28 ^{bDE}	35,54 ± 0,13 ^{cC}
TOC+PA	41,89 ± 0,27 ^{aCD}	40,22 ± 0,13 ^{bCD}	38,55 ± 0,02 ^{cC}	37,57 ± 0,11 ^{dB}
TOC+TBHQ	42,70 ± 0,24 ^{aC}	41,71 ± 0,50 ^{bBC}	38,96 ± 0,21 ^{cC}	37,07 ± 0,37 ^{dB}
PA+TBHQ	41,17 ± 0,25 ^{aD}	38,47 ± 0,32 ^{bDE}	35,66 ± 0,32 ^{cEF}	34,01 ± 0,11 ^{dD}
Totais				
OS	221,65 ± 1,13 ^{aH}	173,35 ± 0,07 ^{bj}	144,86 ± 0,54 ^{ck}	128,36 ± 0,47 ^{dj}
ECR	222,88 ± 0,23 ^{aGH}	200,80 ± 0,69 ^{bl}	172,40 ± 0,62 ^{cj}	155,00 ± 0,32 ^{dH}
TOC	276,92 ± 0,48 ^{aA}	263,80 ± 0,01 ^{bA}	208,23 ± 0,37 ^{cD}	184,68 ± 0,06 ^{dE}
PA	223,09 ± 0,41 ^{aFGH}	218,81 ± 0,23 ^{bEF}	202,75 ± 0,70 ^{cG}	175,34 ± 0,12 ^{dF}
TBHQ	225,54 ± 0,28 ^{aEFG}	221,76 ± 1,65 ^{bDE}	205,36 ± 0,02 ^{cE}	197,62 ± 0,47 ^{dD}
ECR+TOC	251,92 ± 1,21 ^{aB}	212,56 ± 0,76 ^{bH}	184,98 ± 0,22 ^{cl}	146,13 ± 0,29 ^{dl}
ECR+PA	226,21 ± 1,15 ^{aE}	215,59 ± 0,10 ^{bGH}	193,54 ± 0,04 ^{ch}	147,07 ± 0,54 ^{dl}
ECR+TBHQ	225,98 ± 0,42 ^{aEF}	216,68 ± 0,18 ^{bFG}	209,29 ± 1,09 ^{cC}	207,97 ± 0,96 ^{dB}
TOC+PA	234,03 ± 0,41 ^{aD}	224,54 ± 0,73 ^{bCD}	206,98 ± 0,59 ^{cDE}	165,51 ± 0,31 ^{dG}
TOC+TBHQ	243,14 ± 0,74 ^{aC}	236,67 ± 1,15 ^{bB}	227,36 ± 0,06 ^{cA}	211,81 ± 1,58 ^{dA}
PA+TBHQ	233,28 ± 0,98 ^{aD}	225,65 ± 1,21 ^{bC}	218,25 ± 1,00 ^{cB}	200,90 ± 1,18 ^{dC}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona. Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Observou-se redução dos isômeros e tocoferóis totais ao longo do período de estocagem a 60°C por 21 dias, conforme Figura 18. O isômero β -tocoferol não foi

detectado, mesmo sendo os tratamentos TOC, ECR+TOC, TOC+PA e TOC+TBHQ adicionados do antioxidante Toco 70 Ip com formulação constituída de 46% de γ -tocoferol + β -tocoferol, 21% de δ -tocoferol, 7% de α -tocoferol.

Figura 18 – Teor residual (%) de tocoferóis totais e seus homólogos em óleo de soja adicionado de antioxidantes durante a estocagem acelerada a 60°C.



OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + extrato de cebola; TOC: óleo de soja + tocoferol; PA: óleo de soja + palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + extrato de cebola + tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + extrato de cebola + palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + extrato de cebola + terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + tocoferol + palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + tocoferol + terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + palmitato de ascorbila + terc-butilhidroquinona.

Inicialmente, 0 dias, dentre os tratamentos para a análise de α -tocoferol, o TOC apresentou a maior quantidade, com 61,36 mg/kg, devido à adição de 200 mg/kg do antioxidante Toco 70 Ip (7% de α -tocoferol). Em 7 dias, os destaques foram para TOC+TBHQ com 59,10 mg/kg e TOC com 57,24 mg/kg. Em 14 dias de estocagem, destacaram-se os tratamentos TOC+TBHQ, PA+TBHQ e ECR+TBHQ com 55,90,

55,76, 52,95 mg/kg, respectivamente. Ao final dos 21 dias, se sobressaíram, o ECR+TBHQ (52,61 mg/kg) e o TOC+TBHQ (52,49 mg/kg), evidenciando o efeito sinérgico, ECR e TOC, como antioxidantes naturais e o TBHQ.

Na retenção de α -tocoferol, mostrada na Figura 18a, demonstra que esse isômero foi o menos resistente ao final da estocagem acelerada a 60°C e pode-se destacar o efeito sinérgico no tratamento ECR+TBHQ com 92,55%.

Silva e Jorge (2014), em pesquisa realizada com extratos de cogumelos em óleo de soja, também relataram que o α -tocoferol foi o isômero menos resistente ao final do período de estocagem em estufa a 60°C.

Ribeiro e Jorge (2017) em estudo com adição de 100 mg/kg de extrato de cascas de café e 100 mg/kg de TBHQ ao óleo de soja em estocagem acelerada a 60°C por 20 dias, observaram que o α -tocoferol apresentou maior susceptibilidade à oxidação mas também protegeu este isômero, com retenção de 91,05% de sua concentração inicial.

Para o isômero γ -tocoferol, aos 0 e 7 dias, as maiores quantidades foram constatadas no tratamento TOC com 165,92 e 157,23 mg/kg, respectivamente, no qual foi adicionado Toco 70 Ip contendo 46% de γ -tocoferol e β -tocoferol. Aos 14 dias de estocagem acelerada, os teores mais elevados para o γ -tocoferol foram o TOC+TBHQ e o TOC, com 132,50 e 130,20 mg/kg, respectivamente. No final da estocagem, 21 dias, destacaram-se o TOC, TOC+TBHQ e o ECR+TBHQ, com 123,02, 122,25 e 119,83 mg/kg, respectivamente. Tal fato, demonstra, novamente, o efeito sinérgico entre os antioxidantes e ação do TOC atuando isoladamente.

Embora o ECR+TBHQ não tenha obtido o maior teor de γ -tocoferol ao final da estocagem em estufa a 60°C, constatou-se, através da Figura 18b, destaque no teor residual deste isômero, com 91,83% de retenção, evidenciando outra vez o efeito sinérgico na proteção de γ -tocoferol.

Hiromoto, Umeda e Jorge (2021) utilizando de 300 mg/kg de extrato de hibisco (*Hibiscus sabdariffa* L.) adicionado ao óleo de soja em estocagem acelerada a 60°C por 12 dias, conseguiram 99,2% de retenção de γ -tocoferol. Nas mesmas condições, em 20 dias de estocagem, Santos *et al.* (2021), em pesquisa realizada com 50 mg/kg de extrato de *Curcuma longa* L. e 50 mg/kg de TBHQ, obtiveram retenção deste isômero de 97,28% da concentração inicial.

Da mesma forma, Kim *et al.* (2008) acompanharam o comportamento dos tocoferóis em óleos de soja, uva e azeite de oliva durante oxidação em estocagem em estufa por 120 dias. Estes autores também observaram maior degradação do α -tocoferol no período inicial da oxidação, seguida de degradação mais intensa do γ -tocoferol, após 20 dias de oxidação.

O δ -tocoferol foi o isômero que menos se deteriorou ao final do tempo de estocagem. Em todos os tempos de estocagem, o TOC se sobressaiu em relação aos outros tratamentos, devido à adição de Toco 70 Ip contendo 21% deste isômero no tratamento empregado. Aos 21 dias, verificou-se elevados teores de δ -tocoferol nos tratamentos TOC, TOC+PA, TOC+TBHQ, e ECR+TBHQ, com 39,90, 37,57, 37,07 e 35,54 mg/kg, respectivamente. O que retrata, novamente, o efeito sinérgico e o poder antioxidante do TOC.

O δ -tocoferol foi o mais resistente dentre os isômeros estudados ao longo da estocagem em estufa a 60°C. Na retenção de δ -tocoferol, Figura 18c, sobressaíram os tratamentos, o ECR+TBHQ (91,94%) e ECR (90,94%), evidenciando que o antioxidante natural de extrato de cascas de cebolas foi eficiente na proteção deste isômero no óleo de soja, agindo de forma sinérgica com o TBHQ e isoladamente.

Jorge, Veronezi e Pereira (2018), pesquisaram extrato de pimenta e antioxidantes sintéticos e constataram que em 20 dias de estocagem acelerada em estufa a 60°C, o extrato com 200 mg/kg adicionado ao óleo de soja apresentou 65,4 mg/kg de δ -tocoferol, correspondendo a 93,3% de retenção.

Dias, Menis e Jorge (2014) adicionaram 50 mg/kg de extrato de alecrim e 50 mg/kg de TBHQ em óleo de soja sob estocagem em estufa a 60°C por 20 dias e constataram teor de δ -tocoferol, 78,2 mg/kg, ou seja, 79,63% de teor residual em relação a concentração inicial.

Os resultados encontrados também estão de acordo com a ordem de estabilidade sugerida pela literatura, onde o δ -tocoferol > γ -tocoferol, α -tocoferol (CHAYASIT *et al.*, 2007; SEPPANEN *et al.*, 2010). Da mesma forma, Player *et al.* (2006) testaram a estabilidade de homólogos de tocoferóis em óleo de soja a 50°C e descobriram que as taxas de degradação seguem a ordem de α - > γ - > δ -tocoferol.

Em tocoferóis totais, o tratamento TOC, adicionado do antioxidante Toco 70 Ip (46% de γ -tocoferol + β -tocoferol, 21% de δ -tocoferol, 7% de α -tocoferol) se sobressaiu aos 0 e 7 dias, com 276,92 e 263,80 mg/kg, respectivamente. Em 14 dias de estocagem em estufa foram evidenciados os tratamentos: TOC+TBHQ (227,36

mg/kg), PA+TBHQ (218,25 mg/kg) e ECR+TBHQ (209,29 mg/kg). No final da estocagem, 21 dias, destacaram-se os tratamentos TOC+TBHQ e ECR+TBHQ, com 211,81 e 207,97 mg/kg, respectivamente. Portanto, esses tratamentos demonstraram sinergismo com o TBHQ contra a deterioração de tocoferóis totais.

Pode-se destacar na retenção de tocoferóis totais, Figura 18d, o sinergismo observado no tratamento ECR+TBHQ com 92,03% ao final da estocagem a 60°C.

Ribeiro e Jorge (2017) em estudo com adição de 100 mg/kg de extrato de cascas de café e 100 mg/kg de TBHQ ao óleo de soja em estocagem acelerada a 60°C por 20 dias, observaram efeito sinérgico entre os antioxidantes, apresentando 92,1% de retenção para os teores de tocoferóis totais.

Silva e Jorge (2014), em estudo com extratos metanólicos de cogumelos adicionados ao óleo de soja, observaram que em 15 dias de estocagem acelerada em estufa a 60°C, o shiitake e o cogumelo do sol apresentaram 363,05 e 477,20 mg/kg, respectivamente, de tocoferóis totais.

Geralmente, a atividade antioxidante dos tocoferóis diminui quando sua concentração excede a ótima, podendo apresentar efeito pró-oxidante, que pode ser mais pronunciado com o aumento da temperatura (entre 40 e 60°C) (EVANS; KODALI; ADDIS, 2002).

Dessa forma, pode-se dizer que o extrato de cebola roxa em sinergismo com o TBHQ conferiu proteção oxidativa aos isômeros e tocoferóis totais a 60°C no óleo de soja, o que demonstra um agente antioxidante natural promissor.

5.3 Termoxidação dos óleos

As análises de variância para as determinações de compostos polares e estabilidade oxidativa, utilizando os valores obtidos ao longo da termoxidação, estão apresentadas no Apêndice D. Observa-se que os testes F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados nas Tabelas 10 e 11.

5.3.1 Compostos polares totais

A quantidade de compostos polares totais é considerada um indicador confiável para avaliar a qualidade do óleo de fritura devido à sua precisão e repetibilidade (CHEN *et al.*, 2018).

A hidrólise, oxidação ou degradação térmica de óleos e gorduras produzem compostos não-voláteis, portanto, a qualidade do óleo comestível diminui à medida que os compostos polares aumentam (GHARACHORLOO *et al.*, 2010).

As amostras iniciais, por não terem passado pelo tratamento térmico da termoxidação, se encontravam estatisticamente iguais a 8,0% de compostos polares, (Tabela 10). Por outro lado, segundo Lumley (1988), a concentração inicial máxima encontrada para compostos polares totais em óleos refinados não deve exceder um teor de 6,4%.

Com 2 horas de termoxidação, os tratamentos tiveram um ligeiro aumento da quantidade de compostos polares, cujos valores variaram entre 12 e 13,5%. Segundo Masson *et al.* (1999), a velocidade de degradação é proporcional ao tempo de aquecimento, devido ao aumento dos compostos polares formados durante o processo.

Em 4 horas, destacaram-se o TBHQ, PA e o ECR com as menores quantidades de compostos polares com 12, 14 e 15%, respectivamente. Estes valores evidenciam que durante o aquecimento, a qualidade do óleo está sendo preservada (CELLA *et al.*, 2002).

Com 8 horas de termoxidação os tratamentos OS, TOC e ECR+TBHQ, TOC+PA extrapolaram o valor recomendado pelo Informe Técnico, que estabelece máximo de 25% de compostos polares totais (BRASIL, 2004). Nota-se que em 8 horas de aquecimento, o ECR apresentou capacidade de proteção do óleo de soja abaixo de 25%.

Os resultados permitem considerar que o extrato natural em estudo, apresentou-se como um agente antioxidante natural promissor. Também, destacaram os tratamentos ECR+TOC e ECR+PA com 23,5% e TOC+TBHQ com 22,0%, salientando o efeito sinérgico entre antioxidantes naturais e o TBHQ.

Em 16 horas, os tratamentos apresentaram valores superiores a 32,5%, acima dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes, portanto, sem condições de uso. Este aumento de compostos polares totais provavelmente pode estar relacionado aos parâmetros de tempo e temperatura (Zhang *et al.*, 2020).

Tabela 10 – Médias de compostos polares (%) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C.

Tratamentos	Tempos de termoxidação (horas)				
	0	2	4	8	16
OS	8,0 ± 0,00 ^{dA}	12,5 ± 0,00 ^{dC}	16,0 ± 0,00 ^{cD}	25,5 ± 0,00 ^{bA}	34,0 ± 0,00 ^{aF}
ECR	8,0 ± 0,00 ^{eA}	12,0 ± 0,00 ^{dD}	15,0 ± 0,00 ^{cF}	23,5 ± 0,00 ^{bB}	33,5 ± 0,00 ^{aG}
TOC	8,0 ± 0,00 ^{eA}	13,5 ± 0,00 ^{dA}	18,5 ± 0,00 ^{cA}	25,5 ± 0,00 ^{bA}	37,0 ± 0,00 ^{aC}
PA	8,0 ± 0,00 ^{eA}	11,5 ± 0,00 ^{dE}	14,0 ± 0,00 ^{cG}	22,5 ± 0,00 ^{bD}	32,5 ± 0,00 ^{aI}
TBHQ	8,0 ± 0,00 ^{eA}	11,5 ± 0,00 ^{dE}	12,0 ± 0,00 ^{cH}	24,5 ± 0,00 ^{bB}	32,5 ± 0,00 ^{aI}
ECR+TOC	8,0 ± 0,00 ^{eA}	13,5 ± 0,00 ^{dA}	16,0 ± 0,00 ^{cD}	23,5 ± 0,00 ^{bC}	36,0 ± 0,00 ^{aD}
ECR+PA	8,0 ± 0,00 ^{eA}	12,0 ± 0,00 ^{dD}	16,5 ± 0,00 ^{cC}	23,5 ± 0,00 ^{bB}	35,0 ± 0,00 ^{aE}
ECR+TBHQ	8,0 ± 0,00 ^{eA}	12,0 ± 0,00 ^{dD}	16,5 ± 0,00 ^{cC}	25,5 ± 0,00 ^{bA}	38,0 ± 0,00 ^{aA}
TOC+PA	8,0 ± 0,00 ^{eA}	13,0 ± 0,00 ^{dB}	16,0 ± 0,00 ^{cD}	25,5 ± 0,00 ^{bA}	37,5 ± 0,00 ^{aB}
TOC+TBHQ	8,0 ± 0,00 ^{eA}	12,5 ± 0,00 ^{dC}	17,5 ± 0,00 ^{cB}	22,0 ± 0,00 ^{bE}	33,5 ± 0,00 ^{aG}
PA+TBHQ	8,0 ± 0,00 ^{eA}	12,5 ± 0,00 ^{dC}	15,5 ± 0,00 ^{cE}	23,0 ± 0,00 ^{bD}	33,0 ± 0,00 ^{aH}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona.

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

Casarotti e Jorge (2012) verificaram elevado teores de compostos polares em extrato de alecrim adicionado ao óleo de soja em 20 horas de aquecimento a 180°C. Carrilho (2018) também verificou aumento dos compostos polares totais em extrato de amendoim adicionado ao óleo de soja em 5 horas de termoxidação a 180°C

Pitaro *et al.* (2020) utilizando de 2.000 mg/kg de extrato de *Thymus vulgaris* L. em óleo de soja sob termoxidação a 180°C por 30 horas, encontraram em 20 horas de aquecimento, valor extrapolado de 26,1%, de acordo com a legislação vigente (25%).

Ao avaliar o potencial antioxidante do extrato de coentro e do palmitato de ascorbila em óleo de girassol refinado sob termoxidação (180°C), Angelo e Jorge (2008) encontraram em 10 e 20 horas de aquecimento teores de 20,22 e 40,08% de compostos polares totais, respectivamente.

Ramalho e Jorge (2008) constataram 7,99% de compostos polares totais para 1.000 mg/kg de extrato de alecrim adicionado óleo de soja em 10 horas de termoxidação a 180°C. Delfanian, Kenari e Sahari (2016) encontraram 18,63% de compostos polares totais em óleo de soja adicionado de 400 mg/kg de extrato de casca de nêspera (*Eriobotrya japonica*) aquecido durante 12 horas a 180°C.

Jorge, Veronezi e Del Ré (2014) adicionaram mistura de extrato de orégano (*Origanum vulgare* L.) e tomilho (*Thymus vulgaris* L.), 3.000 mg/kg de cada, em óleo de soja e verificaram 13,84 h de estabilidade oxidativa ao final de 30 horas sob termoxidação a 180°C. Segundo Casarotti e Jorge (2012), a concentração de produtos de degradação formados em decorrência da alteração oxidativa do óleo, aumenta em função da temperatura, limitando a utilidade do óleo.

Dessa maneira, em 8 horas de termoxidação, considerando 25% o valor máximo de compostos polares totais, de acordo com a legislação vigente, os tratamentos ECR, PA, TBHQ, ECR+TOC, ECR+PA, TOC+TBHQ e PA+TBHQ se mostraram capazes de proteger o óleo.

5.3.2 Índice de estabilidade oxidativa

O índice de estabilidade oxidativa das amostras submetidas à termoxidação (180°C) durante 16 horas, pode ser evidenciado na Tabela 11. Para todos os tratamentos houve uma redução brusca na estabilidade do óleo de soja ao longo do período, principalmente depois de 2 horas de aquecimento.

Tabela 11 – Médias do índice de estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C.

Tratamentos	Tempos de termoxição (horas)				
	0	2	4	8	16
OS	6,86 ± 0,59 ^{aC}	4,14 ± 0,12 ^{bA}	3,64 ± 0,02 ^{bBC}	2,02 ± 0,01 ^{cEF}	1,02 ± 0,01 ^{cBCD}
ECR	6,60 ± 0,35 ^{aC}	4,43 ± 0,04 ^{bA}	3,73 ± 0,21 ^{bBC}	2,23 ± 0,08 ^{cDE}	1,07 ± 0,02 ^{dBC}
TOC	6,24 ± 0,54 ^{aC}	4,63 ± 0,16 ^{bA}	3,54 ± 0,02 ^{cC}	2,75 ± 0,00 ^{cA}	0,77 ± 0,09 ^{dEF}
PA	8,78 ± 0,15 ^{aC}	4,49 ± 0,13 ^{bA}	4,04 ± 0,02 ^{bcCB}	2,30 ± 0,05 ^{bcCD}	1,42 ± 0,11 ^{dA}
TBHQ	16,19 ± 0,20 ^{aA}	4,39 ± 0,43 ^{bA}	4,25 ± 0,35 ^{bAB}	2,53 ± 0,02 ^{cB}	1,38 ± 0,01 ^{dA}
ECR+TOC	7,00 ± 0,33 ^{aC}	3,97 ± 0,01 ^{bA}	3,58 ± 0,02 ^{bBC}	2,57 ± 0,08 ^{cAB}	0,92 ± 0,10 ^{dCDE}
ECR+PA	8,40 ± 0,06 ^{aC}	4,07 ± 0,36 ^{bA}	3,90 ± 0,14 ^{bABC}	2,24 ± 0,08 ^{cD}	1,06 ± 0,01 ^{dBC}
ECR+TBHQ	13,55 ± 0,62 ^{aB}	4,40 ± 0,00 ^{bA}	3,98 ± 0,04 ^{bABC}	1,90 ± 0,10 ^{cF}	1,22 ± 0,01 ^{cAB}
TOC+PA	8,63 ± 0,21 ^{aC}	4,55 ± 0,14 ^{bA}	3,85 ± 0,16 ^{cABC}	2,51 ± 0,08 ^{dBC}	1,05 ± 0,02 ^{eBCD}
TOC+TBHQ	14,16 ± 0,79 ^{aAB}	4,73 ± 0,28 ^{bA}	3,88 ± 0,17 ^{bABC}	1,91 ± 0,02 ^{cF}	0,66 ± 0,04 ^{cF}
PA+TBHQ	16,16 ± 0,01 ^{aA}	4,36 ± 0,09 ^{bA}	3,58 ± 0,04 ^{bBC}	2,47 ± 0,02 ^{cBC}	0,83 ± 0,00 ^{dDEF}

OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona.

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

Segundo Antoniassi (2001), a estabilidade oxidativa pode ser estabelecida como o tempo para se alcançar nível de rancidez perceptível ou alteração no teor de oxidação, sendo influenciada pelo antioxidante, uma vez que, sofre a ação de altas temperaturas.

Neste estudo, independentemente do uso de antioxidantes, o índice de estabilidade à oxidação do óleo de soja diminuiu significativamente com o aumento do tempo de aquecimento. Portanto, os antioxidantes estudados não foram efetivos em manter a estabilidade do óleo ao longo do tempo de aquecimento em alta temperatura.

O TBHQ e o PA+TBHQ obtiveram melhores índices de estabilidade, 16,19 e 16,16 h, respectivamente, devido à capacidade antioxidante do TBHQ. E observa-se que os resultados entre os tempos 0 e 2 horas de termoxidação apresentaram uma queda de aproximadamente quatro vezes em relação ao tempo inicial.

O TOC apresentou as maiores estabilidades oxidativas entre os tratamentos nos tempos 2 e 8 horas com 4,63 e 2,75 h, respectivamente. Em contrapartida, nos tempos 0, 4 e 16 horas, apresentou baixa estabilidade oxidativa.

Em 2 e 4 horas, o ECR+PA apresentou os maiores índices de estabilidade oxidativa com 4,07 e 3,90 h, respectivamente. Os tratamentos PA, TBHQ e ECR+TBHQ foram os mais eficientes ao final do período de termoxidação, com 1,42, 1,38 e 1,22 h, respectivamente.

Carrilho (2018) também constatou efeito sinérgico entre extrato de amendoim variedade IAC Runner 886 (50 mg/kg) e TBHQ (50 mg/kg) adicionados ao óleo de soja ao longo de 5 horas de termoxidação.

As diferenças observadas podem estar relacionadas às interações de natureza antioxidante e pró-oxidante dos compostos bioativos presentes e/ou adicionados ao óleo de soja. Também podem estar relacionadas a erros inerentes ao método analítico, considerando-se que o ensaio de estabilidade oxidativa pode ocasionar variações consideráveis devido a possíveis variações no fluxo de ar (PRZYBYLSKI; WU; ESKIN, 2013).

A insaturação e os antioxidantes são os dois principais fatores que determinam a estabilidade à oxidação dos óleos comestíveis, ambos afetados pelo calor. Por meio da análise do índice de estabilidade à oxidação, pode-se avaliar a estabilidade do óleo comestível à reação de oxidação, bem como avaliar os compostos carbonílicos secundários voláteis produzidos pela oxidação (GAMEZ-MEZA *et al.*, 2009).

Jorge *et al.* (2018) observaram que a concentração de 100 mg/kg de extrato de *Portulaca oleracea* L. adicionado ao óleo de soja proporcionou um período de indução de 5,7 horas por cinco horas de termoxidação a 180°C. Por outro lado, Luzia e Jorge (2008), encontraram um período de indução, 16,67 horas, com adição 2.400 mg/kg de extrato de sementes de limão ao óleo de soja.

Barrera-Arellano *et al.* (2002) pesquisando a formação de compostos de degradação em óleo de soja submetido a aquecimento sob condições de fritura, encontraram 7,80 h de período de indução, embora tenham adicionado 500 mg/kg de α -tocoferol e, no presente trabalho utilizou-se de 200 mg/kg de tocoferóis contendo 46% de γ -tocoferol + β -tocoferol, 21% de δ -tocoferol, 7% de α -tocoferol.

Angelo e Jorge (2008) verificaram que a capacidade antioxidante do extrato de coentro e do palmitato de ascorbila aumentou o período de indução do óleo de girassol quando adicionados juntos, em comparação com a aplicação de cada antioxidante isoladamente.

Ao final de 15 horas de termoxidação a 180°C, Pitaro *et al.* (2020) utilizando de 2.000 mg/kg de extrato de *Thymus vulgaris* L. em óleo de soja encontraram 9,0 h de período de indução. Em estudo realizado por Ramalho e Jorge (2008), a adição do extrato de alecrim em óleo de soja, sob termoxidação a 180°C por 10 horas, apresentou eficiência na proteção do óleo.

Quanto à estabilidade oxidativa, ao final do tempo de termoxidação, os tratamentos PA, TBHQ e ECR+TBHQ foram os mais eficientes ao final do período de aquecimento, destacando-se o efeito sinérgico entre o extrato de cebola e o antioxidante sintético, TBHQ.

5.3.3 Tocoferóis

As análises de variância para as determinações de tocoferóis totais e seus isômeros, utilizando os valores obtidos ao longo da termoxidação a 180°C por 16 horas, estão apresentadas no Apêndice E. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos, tempos de estocagem e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados na Tabela 12.

Além dos efeitos para a saúde humana, os tocoferóis são importantes do ponto de vista industrial e tecnológico, pois são potentes antioxidantes capazes de minimizar as consequências negativas da oxidação lipídica (CHAYASIT *et al.*, 2007; SHAHIDI; ZONG, 2010).

Tabela 12 – Médias de tocoferóis (mg/kg) da interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C.

(continua)

Tocoferóis/ Tratamentos	Tempos de termoxidação (horas)			
	0	4	8	16
α-tocoferol				
OS	55,22 ± 0,30 ^{aE}	23,68 ± 0,33 ^{bC}	0	0
ECR	54,47 ± 0,15 ^{aE}	22,87 ± 0,20 ^{bC}	5,39 ± 0,15 ^{cE}	0
TOC	61,36 ± 0,23 ^{aA}	20,59 ± 0,11 ^{bDE}	7,42 ± 0,46 ^{cC}	0
PA	55,41 ± 0,42 ^{aE}	29,25 ± 0,13 ^{aB}	5,96 ± 0,04 ^{cDE}	0
TBHQ	55,40 ± 0,18 ^{aE}	35,94 ± 0,29 ^{bA}	6,92 ± 0,11 ^{cC}	0
ECR+TOC	60,01 ± 0,33 ^{aB}	7,96 ± 0,31 ^{bH}	6,76 ± 0,32 ^{bCD}	0
ECR+PA	56,76 ± 0,24 ^{aD}	16,19 ± 0,32 ^{bG}	7,53 ± 0,06 ^{cC}	0
ECR+TBHQ	56,84 ± 0,18 ^{aD}	18,59 ± 0,35 ^{bF}	5,23 ± 0,18 ^{cE}	0
TOC+PA	54,58 ± 0,14 ^{aE}	19,83 ± 0,07 ^{bE}	10,40 ± 0,11 ^{cA}	0
TOC+TBHQ	59,47 ± 0,16 ^{aB}	20,97 ± 0,12 ^{bD}	6,84 ± 0,02 ^{cC}	0
PA+TBHQ	57,86 ± 0,30 ^{aC}	16,10 ± 0,07 ^{bG}	9,50 ± 0,33 ^{cB}	0
γ-tocoferol				
OS	130,63 ± 0,67 ^{aFG}	53,48 ± 0,42 ^{bE}	7,14 ± 0,29 ^{cH}	1,13 ± 0,04 ^{dF}
ECR	134,20 ± 0,20 ^{aE}	55,92 ± 0,01 ^{bD}	16,08 ± 0,13 ^{cD}	2,68 ± 0,13 ^{dD}
TOC	165,92 ± 0,25 ^{aA}	48,10 ± 0,11 ^{bF}	21,80 ± 0,26 ^{cB}	0
PA	130,86 ± 0,21 ^{aFG}	60,91 ± 0,09 ^{bC}	16,57 ± 0,21 ^{cD}	1,65 ± 0,02 ^{dE}
TBHQ	132,11 ± 0,42 ^{aF}	84,47 ± 0,62 ^{bA}	12,39 ± 0,14 ^{cF}	3,91 ± 0,08 ^{dB}
ECR+TOC	146,43 ± 0,44 ^{aB}	28,53 ± 0,27 ^{bH}	13,63 ± 0,30 ^{cE}	0,88 ± 0,01 ^{dF}
ECR+PA	130,93 ± 0,27 ^{aFG}	48,79 ± 0,17 ^{bF}	16,00 ± 0,09 ^{cD}	3,28 ± 0,05 ^{dC}
ECR+TBHQ	130,49 ± 0,59 ^{aG}	52,37 ± 0,13 ^{bE}	9,20 ± 0,28 ^{cG}	2,51 ± 0,08 ^{dD}
TOC+PA	137,56 ± 0,28 ^{aD}	63,66 ± 0,21 ^{bB}	23,77 ± 0,28 ^{cA}	4,16 ± 0,04 ^{dAB}
TOC+TBHQ	140,97 ± 0,35 ^{aC}	61,58 ± 0,20 ^{bC}	9,68 ± 0,13 ^{cG}	0
PA+TBHQ	134,26 ± 0,43 ^{aE}	45,46 ± 0,37 ^{bG}	18,29 ± 0,18 ^{cC}	4,35 ± 0,21 ^{dA}
δ-tocoferol				

Tabela 12 – Médias de tocoferóis (mg/kg) da interação tratamentos x tempos de aquecimento a 180°C.

(conclusão)

Tocoferóis/ Tratamentos	Tempos de termoxidação (horas)			
	0	4	8	16
OS	35,81 ± 0,16 ^{aG}	23,80 ± 0,21 ^{bF}	16,78 ± 0,16 ^{cI}	15,48 ± 0,17 ^{cD}
ECR	34,22 ± 0,18 ^{aH}	27,39 ± 0,23 ^{bC}	18,85 ± 0,28 ^{cEF}	17,64 ± 0,19 ^{cC}
TOC	49,65 ± 0,01 ^{aA}	26,23 ± 0,13 ^{bD}	23,37 ± 0,50 ^{cB}	15,48 ± 0,12 ^{dD}
PA	36,83 ± 0,21 ^{aFG}	29,68 ± 0,01 ^{bB}	22,28 ± 0,09 ^{cC}	17,69 ± 0,30 ^{dC}
TBHQ	38,04 ± 0,04 ^{aEF}	35,59 ± 0,25 ^{bA}	19,68 ± 0,13 ^{cDE}	19,57 ± 0,30 ^{cB}
ECR+TOC	45,48 ± 0,44 ^{aB}	18,69 ± 0,36 ^{bH}	17,06 ± 0,27 ^{cH}	15,73 ± 0,30 ^{dD}
ECR+PA	38,52 ± 0,64 ^{aE}	22,07 ± 0,17 ^{bG}	18,02 ± 0,07 ^{cG}	16,00 ± 0,24 ^{dD}
ECR+TBHQ	38,65 ± 0,36 ^{aE}	21,86 ± 0,19 ^{bG}	20,02 ± 0,15 ^{bD}	18,29 ± 0,12 ^{cC}
TOC+PA	41,89 ± 0,27 ^{aCD}	26,81 ± 0,14 ^{bCD}	25,06 ± 0,13 ^{bA}	20,80 ± 0,04 ^{cA}
TOC+TBHQ	42,70 ± 0,24 ^{aC}	25,07 ± 0,02 ^{bE}	23,52 ± 0,26 ^{cB}	17,73 ± 0,13 ^{dC}
PA+TBHQ	41,17 ± 0,25 ^{aD}	23,29 ± 0,18 ^{bF}	22,76 ± 0,15 ^{bBC}	17,79 ± 0,27 ^{cC}
Totais				
OS	221,65 ± 1,13 ^{aH}	100,96 ± 0,97 ^{bE}	23,91 ± 0,45 ^{cH}	16,61 ± 0,21 ^{dG}
ECR	222,88 ± 0,23 ^{aGH}	106,17 ± 0,42 ^{bD}	40,31 ± 0,26 ^{cDE}	20,31 ± 0,33 ^{dDE}
TOC	276,92 ± 0,48 ^{aA}	94,92 ± 0,09 ^{bF}	52,58 ± 1,22 ^{cB}	15,48 ± 0,12 ^{dH}
PA	223,09 ± 0,41 ^{aFGH}	119,83 ± 0,03 ^{bB}	44,80 ± 0,27 ^{cC}	19,34 ± 0,32 ^{dE}
TBHQ	225,54 ± 0,28 ^{aEFG}	155,99 ± 1,16 ^{bA}	38,99 ± 0,39 ^{cEF}	23,48 ± 0,37 ^{dB}
ECR+TOC	251,92 ± 1,21 ^{aB}	55,18 ± 0,32 ^{bH}	37,44 ± 0,89 ^{cF}	16,61 ± 0,30 ^{dG}
ECR+PA	226,21 ± 1,15 ^{aE}	87,05 ± 0,66 ^{bG}	41,55 ± 0,22 ^{cD}	19,28 ± 0,19 ^{dE}
ECR+TBHQ	225,98 ± 0,42 ^{aEF}	92,82 ± 0,67 ^{bF}	34,44 ± 0,24 ^{cG}	20,79 ± 0,20 ^{dD}
TOC+PA	234,03 ± 0,41 ^{aD}	110,30 ± 0,28 ^{bC}	59,22 ± 0,04 ^{cA}	24,96 ± 0,01 ^{dA}
TOC+TBHQ	243,14 ± 0,74 ^{aC}	107,61 ± 0,06 ^{bD}	40,03 ± 0,41 ^{cDE}	17,73 ± 0,13 ^{dF}
PA+TBHQ	233,28 ± 0,98 ^{aD}	84,85 ± 0,12 ^{bG}	50,55 ± 0,66 ^{cB}	22,14 ± 0,48 ^{dC}

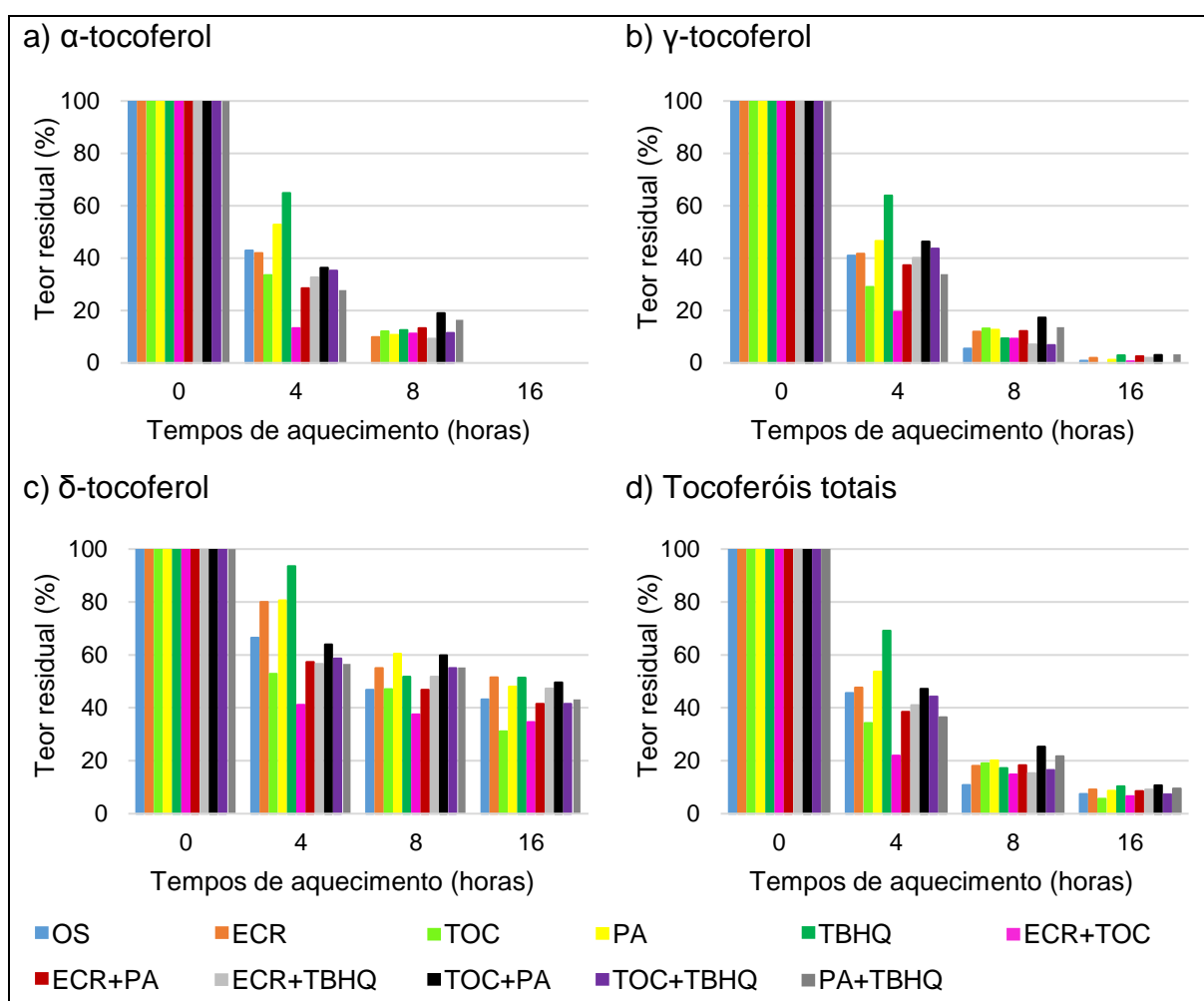
OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona. Médias ± desvios padrões seguidas de mesmas letras minúsculas nas linhas e maiúsculas nas colunas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Segundo Medina-Juarez *et al.* (2000), em diferentes etapas do processo de produção do óleo comestível, a perda de tocoferol pode ser superior a 56% do valor

inicial. Portanto, a perda de tocoferóis nos óleos comestíveis durante o aquecimento é muito importante.

Na Tabela 12 e Figura 19 pode-se averiguar a diminuição dos isômeros e tocoferóis ao longo do período de termoxidação a 180°C por 16 horas. O isômero β -tocoferol não foi detectado nos tratamentos TOC, ECR+TOC, TOC+PA e TOC+TBHQ, apesar da adição do antioxidante Toco 70 Ip constituído por 46% de γ -tocoferol + β -tocoferol, 21% de δ -tocoferol, 7% de α -tocoferol

Figura 19 – Teor residual (%) de tocoferóis totais e seus homólogos em óleo de soja adicionado de antioxidantes durante termoxidação a 180°C.



OS: óleo de soja; ECR: óleo de soja + Extrato de cebola roxa; TOC: óleo de soja + Tocoferol; PA: óleo de soja + Palmitato de ascorbila; TBHQ: óleo de soja + Terc-butilhidroquinona; ECR+TOC: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Tocoferol; ECR+PA: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Palmitato de ascorbila; ECR+TBHQ: óleo de soja + Extrato de cebola roxa + Terc-butilhidroquinona; TOC+PA: óleo de soja + Tocoferol + Palmitato de ascorbila; TOC+TBHQ: óleo de soja + Tocoferol + Terc-butilhidroquinona; PA+TBHQ: óleo de soja + Palmitato de ascorbila + Terc-butilhidroquinona.

O *Codex Alimentarius Commission* (2015) estabelece padrões para cada um dos isômeros de tocoferóis no óleo de soja, ou seja, α -tocoferol de 9-352 mg/kg; β -tocoferol de 0-36 mg/kg; γ -tocoferol de 89-2307 mg/kg; δ -tocoferol de 154-932 mg/kg; e tocoferóis totais de 600-3.370 mg/kg.

No tempo inicial, 0 horas, dentre os tratamentos avaliados para o α -tocoferol, o TOC apresentou a maior quantidade, com 61,36 mg/kg, tal fato se deve a adição de 200 mg/kg do antioxidante natural (Toco 70 Ip), que continha 7% de α -tocoferol. Já em 4 horas, os destaques foram o TBHQ (35,94 mg/kg) e PA (29,25 mg/kg).

Em 8 horas, o OS foi o único tratamento em que se obteve nulo o α -tocoferol, já que não houve proteção, por não ter sido adicionados de antioxidantes. Pode-se destacar o TOC+PA, que continha 10,40 mg/kg, demonstrando um certo sinergismo entre os antioxidantes. Em 16 horas de termoxidação, em todos os tratamentos não houve retenção do isômero α -tocoferol, demonstrado na Figura 19a. Existem evidências de que, em certas condições, o α -tocoferol também pode agir como pró-oxidante nos óleos vegetais (SEPPANEN *et al.*, 2010; ELISIA *et al.*, 2013).

Carrilho (2018) também verificou queda no teor de α -tocoferol ao adicionar extrato de cascas de amendoim ao óleo de soja durante 10 horas de termoxidação, com redução de 62,25%. Oliveira, Veronezi e Jorge (2020) avaliaram óleo de soja adicionado de extrato de cascas de romã (*Punica granatum L.*) (100 mg/kg) sob termoxidação a 180°C por cinco horas e encontraram 46,4 mg/kg de α -tocoferol.

Em relação ao isômero γ -tocoferol, constatou-se que houve diminuição deste isômero ao longo da termoxidação. No tempo inicial, também pode-se destacar o TOC com maior teor (165,92 mg/kg). Em 4 horas, o TBHQ se sobressaiu com 84,47 mg/kg. Em 8 horas de termoxidação, os tratamentos que obtiveram maiores teores de γ -tocoferol foram o TOC+PA e PA+TBHQ com 23,77 e 18,29 mg/kg, respectivamente. No entanto, vale salientar que os tratamentos ECR, TOC, PA, ECR+TOC e ECR+PA que obtiveram teores mais elevados que o TBHQ. Ao final da termoxidação, ou seja, 16 horas, os tratamentos PA+TBHQ e TOC+PA obtiveram baixos teores de γ -tocoferol com 4,35 mg/kg e 4,16 mg/kg, respectivamente, com retenções apenas cerca de 3% como pode ser observado na Figura 19b.

Barrera-Arellano *et al.* (2002) em estudo realizado empregando mistura de tocoferóis (250 mg/kg de cada isômero: α -, β -, γ -, δ -tocoferol) adicionada ao óleo de soja sem antioxidante em 10 horas de termoxidação a 180°C e constataram 23,0 mg/kg de γ -tocoferol. Por outro lado, Freitas *et al.* (2017), em estudo com óleo de soja

adicionado de extrato de sementes de uva (*Vitis labrusca L.*) (100 mg/kg) não encontraram quantidades de γ -tocoferol sob termoxidação a 180°C por 20 horas.

Para o δ -tocoferol, pode-se observar que houve menores perdas em relação a outros isômeros ao longo da termoxidação. Inicialmente (0 horas), destacou-se o TOC com 49,65 mg/kg e em 4 horas, o TBHQ com 35,59 mg/kg, seguidos pelos tratamentos PA e ECR com 29,68 e 27,39 mg/kg, respectivamente. O TOC+PA se sobressaiu com 25,06 e 20,80 mg/kg, em 8 e 16 horas, respectivamente. Embora, o ECR, não tenha se destacado pelos elevados teores de δ -tocoferol, o extrato natural, obteve 51,54% de retenção de δ -tocoferol, enquanto que o TOC+PA, 49,64% ao final da termoxidação, mostrada na Figura 19c.

Jorge *et al.* (2018) adicionaram 100 mg/kg de extrato de *Portulaca oleracea L.* ao óleo de soja sob termoxidação a 180°C por cinco horas, resultando em 74,6 mg/kg de δ -tocoferol. Da mesma maneira, Casarotti e Jorge (2012) evidenciaram a eficiência na preservação do isômero δ -tocoferol em relação aos demais isômeros quando adicionaram extrato de alecrim em óleo de soja sob aquecimento a 180°C por 20 horas.

Pode-se verificar que o δ -tocoferol apresentou maior estabilidade que o γ -tocoferol, seguido pelo α -tocoferol. Segundo Kamal-Eldin (1996), a sequência de estabilidade sugerida em várias referências para diferentes frações de tocoferóis é: δ - > γ - > β - > α -tocoferol.

Em relação aos tocoferóis totais, no início da termoxidação, o TOC se sobressaiu dos demais tratamentos com 276,92 mg/kg. Em 4 horas, pode-se destacar o TBHQ com 155,99 mg/kg. No final do tempo de termoxidação, 16 horas, nota-se maiores quantidades de tocoferóis totais para TOC+PA, TBHQ e PA+TBHQ com 24,96, 23,48 e 22,14 mg/kg, correspondendo às retenções de 10,66, 10,41 e 9,49%, respectivamente.

No entanto, vale acentuar os tratamentos ECR+PA, ECR+TBHQ e ECR, que obtiveram 20,79, 20,31 e 19,28 mg/kg, respectivamente, e retenções entre 8,52 e 9,20% (Figura 19d). As quantidades e retenções de tocoferóis totais de ECR+TBHQ, ECR e ECR+PA, demonstram um pequeno efeito protetor do ECR e o sinergismo entre o extrato de cebola e os antioxidantes TBHQ e PA na oxidação lipídica.

Por outro lado, Freitas *et al.* (2020) em pesquisa realizada com óleo de soja adicionado de 100 mg/kg de extrato residual de tomate verificaram 88% de retenção de tocoferóis totais após 5 horas de aquecimento a 180°C.

Veronezi, Costa e Jorge (2012) avaliaram o efeito da adição de 3.000 mg/kg de extrato de manjeriço na retenção dos tocoferóis em óleo de soja submetido a 10 horas de termoxidação a 180°C e encontraram 460,35 mg/kg de tocoferóis totais valor superior ao presente estudo.

Dessa maneira, evidenciou-se que a quantidade de tocoferóis totais diminuiu ao longo do tempo de termoxidação a 180°C. Nayak *et al.* (2016) relataram que existem fortes evidências que esse teor diminui durante o aquecimento.

A atividade antioxidante dos tocoferóis, de acordo com a sua habilidade em doar H, apresenta a seguinte ordem decrescente: α - > β - > γ - > δ -tocoferol (SEPPANEN *et al.*, 2010). Entretanto, essa ordem pode ser alterada por diversos fatores, tais como temperatura, concentração de oxigênio disponível, exposição à luz (YOSHIDA *et al.*, 2008). Além disso, muitos autores demonstraram que a atividade antioxidante dos tocoferóis é dependente das suas concentrações no meio de reação (DOLDE; WANG, 2011).

De forma geral, na termoxidação a 180°C, verificou-se o efeito sinérgico no tratamento TOC+PA, resultando nas maiores retenções dos isômeros e tocoferóis totais.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apontam que o rendimento, assim como as maiores quantidades de compostos fenólicos e atividade antioxidante, pelos métodos DPPH^{*} e FRAP foram encontradas no extrato hidroalcoólico de cascas de cebola roxa.

No ensaio de estocagem acelerada em estufa a 60°C, destacaram-se os tratamentos TBHQ e PA+TBHQ, pois mostraram maior eficiência na inibição da formação de compostos primários e secundários da oxidação lipídica, ganho de massa e estabilidade oxidativa. Entretanto, o ECR apresentou moderada proteção no início da estocagem (7 dias) quando comparado ao OS, nas análises de dienos conjugados, índice de peróxidos, *p*-anisidina e valor *Totox*. Em ganho de massa, o ECR apresentou maior eficiência em um dia em relação ao OS. Na análise de tocoferóis, o ECR contribuiu com 90,46 e 90,74 % de retenções de γ - e δ -tocoferol, respectivamente, ao final do ensaio.

Na termoxidação a 180°C, em 8 horas, os tratamentos ECR, PA, TBHQ, ECR+TOC, ECR+PA, TOC+TBHQ e PA+TBHQ obtiveram valores menores que 25% de compostos polares totais. Quanto à estabilidade oxidativa, os tratamentos PA, TBHQ e ECR+TBHQ foram os mais eficientes ao final do período de aquecimento. Em relação às análises de tocoferóis, o ECR foi o tratamento que proporcionou maior retenção de δ -tocoferol, 51,54%.

O ECR+TBHQ apresentou sinergismo na estocagem acelerada em estufa a 60°C, proporcionando retenções acima de 91% para os isômeros α -, γ -, δ -tocoferol e tocoferóis totais. Para a termoxidação, o efeito sinérgico foi atribuído ao tratamento TOC+PA, resultando em maior retenção de δ -tocoferol (49,64%).

Dessa maneira, pode-se concluir que o ECR se mostrou capaz de retardar moderadamente a oxidação lipídica. Além disso, o efeito sinérgico entre o ECR e TBHQ possibilita a redução da concentração do antioxidante sintético a ser aplicado ao óleo de soja, contribuindo para uma melhor segurança à saúde.

A pesquisa demonstrou que o efeito da substituição dos antioxidantes sintéticos pelos naturais é satisfatório, mas em alguns casos, o efeito dos antioxidantes sintéticos ainda é mais eficaz. Neste caso, pode ser empregada a combinação destes aditivos com o intuito de diminuir a concentração dos sintéticos nos alimentos.

Estudos futuros ainda devem ser realizados para melhorar o processo de extração, conhecer as concentrações adequadas e mais análises devem ser

realizadas para a possível substituição total ou parcial, já que os antioxidantes sintéticos podem causar efeitos nocivos ao ser humano. Assim, a utilização do antioxidante natural de extrato de cascas de cebola pode ser uma alternativa promissora e saudável.

REFERÊNCIAS

- ABE, L. T.; MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 394-400, 2007.
- ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Brasil - Complexo Soja Balanço de Oferta/Demanda, mar. 2021**. Disponível em: <<http://https://abiove.org.br/estatisticas/>> Acesso em: 24 de jun. de 2021.
- AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food lipids. Chemistry, nutrition and biotechnology**. 2 ed., New York: CRC Press, 2002. p. 1005.
- ALBISHI, T.; JOHN, J. A.; AL-KHALIFA, A. S.; SHAHID, F. Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. **Journal of Functional Foods**, Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 1191-1203, 2013.
- ALKHALIDY, H.; WANG, Y.; LIU, D. Dietary flavonoids in the prevention of T2D: An overview. **Nutrients**, Basel, v. 10, n. 4, p. 438, 2018.
- ALMEIDA, Luana. **Estudo cinético da hidrólise em água subcrítica do óleo de soja usado em fritura**. Orientador: Fernando A. Pedersen Voll. 2016. 48 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B. Chapter One - Natural antioxidants of plant origin. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 90, p. 1-81, 2019.
- AMAWI H.; ASHBY, C. R. JR.; TIWARI, A. K. Cancer chemoprevention through dietary flavonoids: What's limiting?. **Chinese Journal of Cancer**, Sheung Wan, v. 36, p. 50-57, 2017.
- ANDREO, D.; JORGE, N. Avaliação da capacidade antioxidante do extrato etanólico de gengibre (*Zingiber officinale*) em teste de estocagem acelerada. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, p. 152-157, 2007.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Evaluation of stored sunflower oil with the addition of antioxidants. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 498-502, 2008.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, 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.
- ARAÚJO, J. M. A. Oxidação de lipídios em alimentos. In: ARAÚJO, J. M. A. (Ed.). **Química de alimentos: teoria e prática**. 3 ed., Viçosa: Editora UFV, 2006. p. 1-67.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4 ed., Jaboticabal: FUNEP, 2006. p.1-237.

BARRERA-ARELLANO, D.; RUIZ-MÉNDEZ, V.; VELASCO, J.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, R. C. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 82, p. 1696-1702, 2002.

BEDRNÍČEK, J.; KADLEČ, J.; LAKNEROVÁ, I.; MRÁZ, J.; SAMKOVÁ, E.; PETRÁŠKOVÁ, E.; HASONOVÁ, L.; VÁCHA, F.; KRON, V.; SMETANA, P. Onion peel powder as an antioxidant-rich material for sausages prepared from mechanically separated fish meat. **Antioxidants**, Basel, v. 9, p. 974, 2020.

BELITZ, H. D.; GROSH, W.; SCHIEBERLE, P. Lipids. In: BELITZ, H. D.; GROSH, W. (Eds.). **Food Chemistry**, London, 4. ed. Hamburg: Springer, 2009, p. 191-193.

BENÍTEZ, V.; MOLLÁ, E.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; AGUILERA, Y.; LÓPEZ-ANDRÉU, F. J.; COOLS, K.; TERRY, L. A.; ESTEBAN, R. M. Dietary Fibre and Bioactive Compounds. **Food Chemistry**, London, v. 23, n.17, p. 234-246, 2011.

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

BONACCORSI, P.; CARISTI, C.; GARGIULLI, C.; LEUZZI, U. Flavonol glucosides in *Allium* species: A comparative study by means of HPLC–DAD–ESI–MS–MS. **Food Chemistry**, London, v. 107, n. 4, p.1668-1673, 2008.

BÖTTCHER, S.; STEINHÄUSER, U.; DRUSCH, S. Off-flavour masking of secondary lipid oxidation products by pea dextrin. **Food Chemistry**, London, v. 169, p. 492-498, 2015.

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

BRASIL. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. "Dispõe sobre a utilização e descarte de óleos e gorduras utilizados para fritura. Compostos polares". Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 01 de mai. de 2021.

BRASIL. Resolução RDC nº 64, de 16 de setembro de 2005. "Regulamento Técnico sobre atribuição de aditivos e seus limites máximos para alimentos". Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>> Acesso em: 01 de mai. de 2021.

BRASIL. Resolução RDC nº 481, de 15 de março de 2021. "Dispõe sobre os requisitos sanitários para óleos e gorduras vegetais". Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 01 de mai. de 2021.

BRITAIN, G.; TOREL, J.; CILLARD, J.; CILLARD, P. Activity of flavonoids and reactivity. **Phytochemistry**, Oxford, v. 25, n. 2, p. 383-385, 1986.

BUCK, D. F. Antioxidants in soya oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 58, n. 3, p. 275-278, 1981.

CAMPONE, L.; CELANO, R.; PICCINELLI, A. L.; PAGANO, I.; CARABETTA, S.; DI SANZO, R.; RUSSO, M.; IBÁÑEZ, E.; CIFUENTES, A.; RASTRELLI, L. Response surface methodology to optimize supercritical carbon dioxide/co-solvent extraction of brown onion skin by-product as source of nutraceutical compounds. **Food Chemistry**, London, v. 269, p. 495-502, 2018.

CARRILHO, Kamila Teresa Amorim. **Extratos de películas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) como antioxidantes naturais em óleo de soja**. Orientadora: Neuza Jorge. 2018. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2018.

CASAROTTI, S, N.; JORGE, N. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 38, n. 1, p. 136-145, 2012.

CELLA, R. C. F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 22, n. 2, p. 111-116, 2002.

CERT, A.; MOREDA, W. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 881, p. 131-148, 2000.

CHEN, J.; ZHANG, L.; GENG, Q.; JING, B.; YU, X. Determination of total polar compounds in frying oils by PE-Film-Based FTIR and ATR-FTIR spectroscopy. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 120, n.12, p. p.1800250, 2018.

CHOI, I. S.; CHO, E. J.; MOON, J. H.; BAE, H. J. Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and biosugar. **Food Chemistry**, London, v. 188, p. 537-542, 2015.

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

CHU, Y.; CHANG, C.; HSU, H. Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Hoboken, v. 56, n. 10, p. 561-566, 2000.

CODEx ALIMENTARIUS COMMISSION. Codex standard for named vegetable oils (CXS 210-1999, Amended 2003-2019). Rome: FAO, 2015.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira, Grãos, safra 2020/21 8º Levantamento.** Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acesso em: 24 jun. 2021.

COPPEN, P. P.; ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. The use of antioxidants. In: ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. (Eds.). **Rancidity in Foods**. 2 ed., London: Elsevier Applied Science, 1989. p. 244.

ČRNIVEC, I. G. O.; SKRT, M.; ŠEREMET, D.; STERNIŠA, M.; FARČNIK, D.; ŠTRUMBELJ, E.; POLJANŠEK, A.; CEBIN, N.; POGAČNIK, L.; MOŽINA, S. S.; HUMAR, M.; KOMES, D.; ULRIH, N. P. Waste streams in onion production: Bioactive compounds, quercetin and use of antimicrobial and antioxidative properties. **Waste Management**, London, v. 126, p. 476-486, 2021.

DELFIANIAN, M.; KENARI, R. E.; SAHARI, M. A. Effect of natural extracted antioxidants from *Eriobotrya japonica* (Lindl.) fruit skin on thermo oxidative stability of soybean oil during deep frying, **International Journal of Food Properties**, London, v. 19, n. 5, p. 958-973, 2016.

DERGAL, B. S. **Química de los alimentos**. 4 ed., Nancalpon de Juárez: Pearson Educación de México, 2006. p. 736.

DESHMUKH, R. K. The effect of repeatedly cooking oils effects on health and wealth of a country: a short communication. **Journal of Food Processing & Technology**, Brussels, v. 10, n. 8, p. 807, 2019.

DIAS, L. S.; MENIS, M. E.; 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**, Hoboken, v. 95, n. 10, p. 2021-7, 2014.

DOLDE, D.; WANG, T. Oxidation of corn oils with spiked tocopherols. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, p. 1759-1765, 2001.

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

DUCHATEAU, G. S. M. J. E. BAUER-PLANK, C. G.; LOUTER, 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**, Chicago, v. 79, n. 3, p. 273-278, 2002.

DUTCOSKY, S. D. **Análise sensorial de alimentos**. Curitiba: Champagnat, 2011. p. 426.

ELISIA, I.; YOUNG, J. W.; YUAN, Y. V.; KITTS, S. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. **Food Research International**, Barking, v. 52, p. 508-514, 2013.

EMBRAPA. **A cultura da cebola**. 1 ed., Coleção Embrapa, 2002. p. 24-39.

ENDO, Y.; TOMINAGA, M.; TAGIRI-ENDO, M.; KUMOZAKI, K.; KOUZUI, H.; SHIRAMASA, H.; MIYAKOSHI, K. A modified method to estimate total carbonyl compounds in frying oils using 1-butanol as a solvent. **Journal of Oleo Science**, Chuo-ku, v. 52, p. 353-358, 2003.

ESKIN, N. A. M.; WARNER, K. **Methods to Assess Quality and Stability of oils and Fat-containing Foods**. 1 ed., Champaign: AOCS Press, 2002. p. 219.

EVANS, C. D.; LIST, G. R.; S.; MOSER, A.; COWAN, J. C. Long term storage of soybean and cottonseed salad oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 50, n. 6, p. 218-222, 1973.

EVANS, J. C.; KODALI, D. R.; ADDIS, P. B. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, p. 47-51, 2002.

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. **Countries by commodity**, 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity>. Acesso em 08 de jun. 2021

FARHADI, F.; KHAMENEH, B.; IRANSHAHI, M.; IRANSHAHY, M. Antibacterial activity of flavonoids and their structure-activity relationship: an update review. **Phytotherapy Research**, Hoboken, v. 33, p. 13-40, 2018.

FARHOOSH, R.; PAZHOUHANMEHR, S. Relative contribution of compositional parameters to the primary and secondary oxidation of canola oil. **Food Chemistry**, London, v. 114, n. 3, p. 1002-1006, 2009.

FERNÁNDEZ-ROJAS, B.; GUTIÉRREZ-VENEGAS, G. Flavonoids exert multiple periodontic benefits including anti-inflammatory, periodontal ligament-supporting, and alveolar bone-preserving effects. **Life Sciences**, Amsterdam, v. 209, p. 435-454, 2018.

FERREIRA, V. L. P. **Análise sensorial: testes discriminativos e afetivos**. 1 ed., Campinas: SBCTA, 2000. p. 127.

FOCKE, W. W.; WESTHUIZEN, I. V. D.; OOSTHUYSEN, X. Biodiesel oxidative stability from Rancimat data. **Thermochimica Acta**, London, v. 633, p. 116-121, 2016.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 19, n. 12, p. 1-22, 1980.

FREITAS, I. R.; CATTELAN, M. G.; RODRIGUES, M. L.; LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Effect of grape seed extract (*Vitis labrusca* L.) on soybean oil under thermal oxidation. **Nutrition & Food Science**, London, v. 47, n. 5, p. 610-622, 2017.

FREITAS, I. R.; MACHADO, T. L. S.; LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Tomato waste extract (*Lycopersicon esculentum*) as a natural antioxidant in soybean oil under heating. **Journal of Bioenergy and Food Science**, Macapá, v. 7, e2852020JBFS, 2020.

GALANO, J. M.; LEE, Y. Y.; DURAND T.; LEE, J. C. Special issue on “analytical methods for oxidized biomolecules and antioxidants” the use of isoprostanoids as biomarkers of oxidative damage, and their role in human dietary intervention studies. **Free Radical Research**, London, v. 49, n. 5, p. 583-598, 2015.

GAMEZ-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**, Hoboken, v. 33, p. 110-120, 2009.

GAWLIK-DZIKI, U.; SWIECA, M.; DZIKI, D.; BARANIAK, B.; TOMIŁO, J.; CZYŻ, J. Quality and antioxidant properties of breads enriched with dry onion (*Allium cepa* L.) skin. **Food Chemistry**, London, v. 138, p. 1621-1628, 2013.

GAZZANI, G.; PAPETTI, A.; MASSOLINI, G.; DAGLIA, M. Atividade antioxidante e pró-oxidante dos componentes solúveis em água de alguns vegetais da dieta comum e o efeito do tratamento térmico. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 6, p. 4118-4122, 1998.

GERTZ, C. Chemical and physical parameters as quality indicators of used frying fats. **European Food Research and Technology**. New York, v. 102, p. 566-572, 2000.

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 Chemists' Society**, Chicago, v. 87, p. 355-360, 2010.

GONÇALVES, L. A. G. Análisis de lípidos: una visión práctica. In: BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. (Ed.). **Temas selectos em aceites y grasas**. 1 ed., São Paulo: Blucher, 2009. p. 37-58.

GORDON, M. H. The development of oxidative rancidity in foods. In: POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. H. (eds). **Antioxidants in food: practical applications**. Cambridge: Woodhead, 2003, p. 7-21

GUINAZ, M.; MILAGRES, R. C. R. M.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; CHAVES, J. B. P. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

GUNATHILAKE, K. D. P.; RANAWEERA; K. K. D. S.; RUPASINGHE, H. P. V. Effect of different cooking methods on polyphenols, carotenoids and antioxidant activities of selected edible leaves. **Antioxidants**, Basel, v. 9, n. 9, p. 117-126, 2018.

GUNSTONE, F. D. **Modifying lipids for use in food**. 1 ed., Amsterdam: Food Science, Technology and Nutrition Woodhead Publishing, 2006. p. 624.

GUNSTONE, F. D. **Composition and properties of edible oils**. 1 ed., Hoboken: Food Science, Technology and Nutrition BlackWell, 2013. p. 543.

GUO, Q.; GAO, S.; SUN, Y.; GAO, Y.; WANG, X.; ZHANG, Z. Antioxidant efficacy of rosemary ethanol extract in palm oil during frying and accelerated storage. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 94, p. 82-88, 2016.

GUZMAN, R.; TANG, H.; SALLEY, S.; SIMON NG, K. Y. Synergistic effects of antioxidants on the oxidative. **Food Chemistry**, London, v. 11, p. 125-143, 2014.

HERTOG, M. G. L.; HOLLMAN, P. C. H.; KATAN, M. B. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 40, p. 2379-2383, 2000.

HIDALGO, F. H.; ZAMORA, R. 2-Alkenal-scavenging ability of *m*-diphenols. **Food Chemistry**, London, v. 160, p. 118-126, 2014.

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**, Sharjah, v. 17, p. 1-0, 2021.

HOSSEINI, H. M. GHORBANI, N. MESHGINFAR, A. S. MAHOONAK. A review on frying: Procedure, fat, deterioration progress and health hazards. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 93, p. 445-466, 2016.

HRASŤ, A. R.; HADOLIN, M.; KNEZ, Ž.; BAUMAN, D. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with-tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry**, London, v. 71, p. 229-233, 2000.

HUI, Y. H.; PALIYATH, G.; BENJAKUL, S.; TOLDRÁ, F.; NOLLET, L. **Food Biochemistry and Food Processing**. 1 ed., Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. p. 896.

HUNTER, S. C.; CAHOON, E. B. Enhancing vitamin E in oilseeds: unraveling tocopherol and tocotrienol biosynthesis. **Lipids**, Chicago, v. 42, p. 97-108, 2007.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. **Produção Agrícola, 2019**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cebola/sp>>. Acesso em: 11 mai. 2021.

IFESAN, B. O. T.; FADIPE, E. A; IFESAN, B. T. Investigation of antioxidant and antimicrobial properties of garlic peel extract (*Allium sativum*) and its use as natural food additive in cooked beef. **Journal of Scientific Research & Reports**, Hooghly, v. 3, n. 5, p. 711-721, 2014.

İNANÇ HORUZ, T.; MASKAN, M. Effect of the phytochemicals curcumin, cinnamaldehyde, thymol and carvacrol on the oxidative stability of corn and palm oils at frying temperatures. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 12, p. 8041-8049, 2015.

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

JIANG, Q. Natural forms of vitamin E: metabolism, antioxidant and anti- inflammatory activities and the role in disease prevention and therapy. **NIH Public Access**, Rockville Pike, v. 154, n. 11, p. 2262–2265, 2014.

JIN, E. Y.; LIM, S.; KIM, S.; PARK, Y. Optimization of Various Extraction Methods for Quercetin from Onion Skin Using Response Surface Methodology. **Food Science Biotechnology**, New York, v. 20, n. 6, p. 1727-1733, 2011.

JIN, E. Y.; LIM, S.; KIM, S.; PARK, Y.; JANG, J. K.; CHUNG, M.; PARK, H. Optimization of various extraction methods for quercetin from onion skin using response surface methodology. **Food Science and Biotechnology**, New York, v. 20, n. 6, p. 1727-1733, 2011.

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

JORGE, N.; PIETRO, T. A.; LUZIA, D. M. M.; VERONEZI, C. M. Caracterização fitoquímica do óleo de soja adicionado de extrato de *Portulaca oleracea* L. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 65, n.1, p. 1-6, 2018.

JORGE, N.; VERONEZI, C. M.; DEL RÉ, P. V. Antioxidant effect of thyme (*Thymus vulgaris* L.) and oregano (*Origanum vulgare* L.) extracts in soybean oil under thermoxidation. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 39, n. 6, p. 1399-1406, 2015.

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**, New York, v. 14, n. 4, p. 108-113, 2018.

JORGE, N.; VERONEZI, C. M.; PEREIRA, D. C. Extracts of red peppers: antioxidant activity and sensory evaluation. **Nutrition & Food Science**, London, v. 46, p. 228-236, 2016.

KALLEL, F.; DRISS, D.; CHAARI, F.; BELGHITH, L.; BOUAZIZ, F.; GHORBEL, R.; CHAABOUNI, S. E. Garlic (*Allium sativum* L.) husk waste as a potential source of phenolic compounds: Influence of extracting solvents on its antimicrobial and antioxidant properties. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 62, p. 34-41, 2014.

KAMAL-ELDIN, A. **Lipid Oxidation Pathways**. 1 ed., Chicago, AOCS Press, 2003. p. 316.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L. A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, Chicago, v. 31, p. 671-701, 1996.

KARRE, L.; LOPEZ, K.; GETTY, K. J. K. Natural antioxidants in meat and poultry products. **Meat Science**, Amsterdam, v. 94, n. 2, p. 220-227, 2013.

KASHINO, Y.; MUROTA, K.; MATSUDA, N.; TOMOTAKE, M.; HAMANO, T.; MUKAI, R.; TERAOKA, J. Effect of processed onions on the plasma concentration of quercetin in rats and humans. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 80, n. 11, p. 2597-2602, 2015.

KELLER, J.; CAMARÉ, C.; BERNIS, C.; ASTELLO-GARCÍA, M.; DE LA ROSA, A. P.; ROSSIGNOL, M.; DEL SOCORRO S. D. M.; SALVAYRE, R.; NEGRE-SALVAYRE, A.; GUÉRAUD, F. Antiatherogenic and antitumoral properties of *Opuntia cladodes*: inhibition of low density lipoprotein oxidation by vascular cells, and protection against the cytotoxicity of lipid oxidation product 4-hydroxynonenal in a colorectal cancer cellular model. **Journal of Physiology and Biochemistry**, New York, v. 71, n. 3, p. 577-587, 2015.

KERRIHARD, A. L.; PEGG, R. B.; SARKAR, A.; CRAFT, B. D. Update on the methods for monitoring UFA oxidation in food products. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 117, n. 1, p. 1-14, 2015.

KHALIFA, S. A.; GOMAA, A. M. Effect of anthocyanins extracted from peanut skins, roselle calyces and outer peels of onions on quality and colour stability of yoghurt beverages during storage. **Journal of Food and Dairy Sciences**, Mansoura, v. 12, n. 3, p. 49-58, 2021.

KI LIN, C. S.; PFALTZGRAFF, L. A.; HERRERO-DAVILA, L.; MUBOFU, E. B.; ABDERRAHIM, S.; CLARK, J. H.; KOUTINAS, A. A.; KOPSAHELIS, N. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 6, p. 426-464, 2013.

KIM, K.; TSAO, R.; YANG, R.; CUI, S. W. Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions. **Food Chemistry**, London, v. 95, p. 466-473, 2006.

KIM, S.; JONES, R.; YOO, K. S.; PIKE, L. M. Gold color in onions (*Allium cepa*): a natural mutation of the chalcone isomerase gene resulting in a premature stop codon. **Molecular Genetics and Genomics**, New York, v. 272, p. 411-419, 2004.

KIM, S.; YOO, K. S.; PIKE, L. M. The basic color factor, the C locus, encodes a regulatory gene controlling transcription of chalcone synthase genes in onions (*Allium cepa*). **Euphytica**, New York, v. 142, p. 273-282, 2005.

KIM, T.S.; YEO, J.; KIM, J.Y.; KIM, M.J.; LEE, K. Determination of the degree of oxidation in highly-oxidised lipids using profile changes of fatty acids. **Food Chemistry**, London, v. 138, p. 1792-1799, 2013.

KUBOW, S. Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods. **Free Radical Biology and Medicine**, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 63-81, 1992.

KUPPUSAMY, S.; VENKATESWARLU, K.; MEGHARAJ, M. Examining the polyphenol content, antioxidant activity and fatty acid composition of twenty-one different wastes of fruits, vegetables, oilseeds and beverages. **SN Applied Sciences**, New York, v. 2, p. 673, 2020.

KURIAKOSE, L. L.; TEENU, M.; STEPHEN, E. A. Optimization of various extraction methods, for quercetin from onion skin. **International Journal of Humanities**, Mandsaur, v. 5, n. 12, p. 109-116, 2017.

KWAK, J.; MIN, N.; KIM, M.; VALAN, S.; KIM, M.; KYOUNG, S.; KIM, J. Variation of quercetin glycoside derivatives in three onion (*Allium cepa* L.) varieties. **Saudi Journal of Biological Sciences**, Amsterdam, v. 24, p. 1387-1391, 2017.

LAND, D. G.; SHEPHERD, R. Scaling and ranking methods. In: PIGGOTT, J.R. (Ed.) **Sensory analysis of foods**. 1 ed., London: Elsevier Applied Science, 1988 p. 155.

LEE, J.; KOO, N.; MIN, D. B. Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Hoboken, v. 3, p. 21-33, 2004.

LEE, K. A.; KIM, K.; KIM, Y. J.; CHUNG, M.; CHANG, P.; PARK, H.; PAI, H. Antioxidant activities of onion (*Allium cepa* L.) peel extracts produced by ethanol, hot water, and subcritical water extraction. **Food Science and Biotechnology**, New York, v. 23, n. 2, p. 615-621, 2014.

LEE, K. A.; KIM, K.; NAH, S.; CHUNG, M.; CHO, S.; PAIK, H. Antimicrobial and antioxidative effects of onion peel extracted by the subcritical water. **Food Science and Biotechnology**, New York, v. 20, n. 2, p. 543-548, 2011.

LIU, C.; LI, J.; BI, Y.; WANG, X.; SUN, S.; YANG, G. Thermal losses of tertiary butylhydroquinone (TBHQ) and its effect on the qualities of palm oil. **Journal of Oleo Science**, Chuo-ku, v. 748, n. 9, p. 739-748, 2016.

LI, Y.; LI, F.; YANG, R.; LIU, C.; ZHAO, Q.; JIN, X.; WANG, X. Oxidation degree of soybean oil at induction time point under Rancimat test condition: Theoretical derivation and experimental observation. **Food Research International**, Barking, v. 120, p. 756-762, 2019.

LIU, S.; LIN, J.; WANG, C.; CHEN, H. Antioxidant properties of various solvent extracts from lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) flowers. **Food Chemistry**, London, v. 114, n. 2, p. 577-581, 2009.

LUMLEY, I. D. Polar compounds in heated oils. In: VARELA, G.; BENDER, A. E.; MORTON, I. D.; HORWOOD, E. (eds.). **Frying of foods: principles, changes, new approaches**, 1 ed., Chichester, Ellis Horwood Series in Food Science and Technology, 1988. p. 166-173.

LUZIA, D. M. M. ; JORGE, N. . Extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) como fonte natural de antioxidantes. **Revista Universidade Rural. Série Ciências da Vida**, Niterói, v. 29, p. 1-6, 2009.

MALACRIDA, R.; JORGE, N. Alterations of soybean oil and a mixture of "dendê" oil and soybean oil (1:1) during the discontinuous frying of Chips. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 6, n. 2, p. 245-249, 2003.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Influência da relação superfície/volume e do tempo azeite de dendê-óleo de soja. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 4, p. 724-730, 2006.

MALCOLMSON, L. J.; VAISEY-GENSER, M.; PRZYBYLSKI, R.; ESKIN, N. A. M. Sensory stability of canola oil: present status of shelf life studies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 71, n. 4, p. 435-440, 1994.

MANOHAR, C. M.; MURAYYAN, A.; SHI, J. Screening Ontario grown onion varieties for antioxidant properties. **La Société Canadienne de Génie Agroalimentaire et de Bioingénierie**, n. CSBE16-021, 2016.

MARTINS, Patricia Fazzio. **Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular**. Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 225 f. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MASSON, B. L.; ROBERT, P.; IZAURIETA, M.; ROMERO, N.; ORTIZ, J. Fat deterioration in deep fat frying of french fries potatoes at restaurant and food sliop sector. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 50, p. 460-468, 1999.

MATTHÄUS, B.; HAASE, N. U.; UNBEHEND, G. Chemical and sensory characteristics of products fried in high-oleic, low-linolenic rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 86, n. 8, 799-808, 2009.

MASZEWSKA, M. A.; FLOROWSKA, E.; DLUZEWSKA, M.; WRONIAK, K.; MARCINIAK-LUKASIAK, A.; ZBIKOWSKA, M. Oxidative stability of selected edible oils. **Molecules**, Basel, v. 23 n. 7, p. 1746-1758, 2018.

MEDINA-JUAREZ, L. A.; GAMEZ-MEZA, N.; ORTEGA-GARCIA, J.; NORIEGA-RODRIGUEZ, J. A.; ANGULO-GUERRERO, O. Trans fatty acid composition and tocopherol content in vegetable oils produced in Mexico. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, p. 721-724, 2000.

MEILGAARD, M. C.; CARR, B. T.; CIVILLE, G. V. **Sensory Evaluation Techniques**, 4 ed., Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. p. 464.

MENEZES, E. G. T.; DO CARMO, J. R.; MENEZES, A. G.; ALVES, J. G.; PIMENTA, C. J.; QUEIROZ, F. Use of different extracts of coffee pulp for the production of bioethanol. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 169, p. 673-687, 2013.

MICHALAK-MAJEWSKA, M.; ZŁOTEK, U.; SZYMANOWSKA, U.; SZWAJGIER, D.; STANIKOWSKI, P.; MATYSEK, M.; SOBOTA, A. Antioxidant and potentially anti-inflammatory properties in pasta fortified with onion skin. **Applied Sciences**, Basel, v. 10, p. 8164, 2020.

MINIM, V. P. R. **Análise sensorial: estudos com consumidores**. 1 ed., Viçosa: Ed. UFV, 2006. p. 23-33.

MOBIN, L.; PIRZADA, Z.; SAEED, G. Stabilization of edible oil by onion peel and ratan jot extract on world journal of pharmaceutical research jot extract on storage to prevent human health. **World Journal of Pharmaceutical Research**, Sofia, v. 4, n. 4, p. 12-24, 2015.

MORAES, M. A. C. **Métodos para a avaliação sensorial dos alimentos**. 7 ed., Campinas: Unicamp, 1988. p. 66-74.

MOSTAFA TAGHVAEI; JAFARI, S. M. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 52, n. 5, p. 1272-1282, 2015.

MOURE, A.; CRUZ, J. M.; FRANCO, D.; DOMÍNGUEZ, J. M.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M. J.; PARAJÓ, J. C. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, London, v. 72, n. 2, p. 145-171, 2001.

MUNIR, A.; SULTANA, B.; BASHIR, A.; GHAFAR, A.; MUNIR, B.; SHAR, G. A.; NAZIR, A.; IQBAL, M. Evaluation of antioxidant potential of vegetables waste. **Polish Journal of Environmental Studies**, Wrocław, v. 27, n. 2, p. 947-952, 2018.

MUROTA, K.; TERAOKA, J. Antioxidative flavonoid quercetin: implication of its intestinal absorption and metabolism. **Biochemistry and Biophysics**, Amsterdam, v. 417, p. 12-17, 2003.

NAQVI, S. A. Z.; IRFAN, A.; ZAHOR, A. F.; ZAFAR, M.; MARIA, A.; CHAND, A. J.; ASHFAQ, S. Determination of antimicrobial and antioxidant potential of agro-waste peels. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Campinas, v. 92, n. 2, e20181103, 2020.

NAYAK, P. K.; DASH, U.; RAYAGURU, K.; KRISHNAN, K. R. Physio-chemical changes during repeated frying of cooked oil: a review. **Journal of Food Biochemistry**, Hoboken, v. 40, p. 371-390, 2016.

NG, S.; CHOONG, Y.; TAN, C.; LONG, K.; NYAM, K. Effect of total solids content in feed emulsion on the physical properties and oxidative stability of microencapsulated kenaf seed oil. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 58, n. 2, p. 627-632, 2014.

NIKI, E.; TRABER, M. G. A History of Vitamin E. **Annals of Nutrition and Metabolism**, Basel, v. 61, p. 207-212, 2012.

NILE, S. H.; NILE, A. S.; KEUM, Y. S.; SHARMA, K. Utilization of quercetin and quercetin glycosides from onion (*Allium cepa* L.) solid waste as an antioxidant, urease and xanthine oxidase inhibitors. **Food Chemistry**, London, v. 235, p. 119-126, 2017.

NUUTILA, A. M.; PUUPPONEN-PIMIÄ, R.; MARJUKKA, A.; OKSMAN-CALDENTEY, K. Comparison of antioxidant activities of onion and garlic extracts by Inhibition of lipid peroxidation and radical scavenging activity. **Food Chemistry**, London, v. 81, p. 485-493, 2003.

O'BRIEN, R. D. **Oils and fats: formulating and processing for applications**. 3 ed., New York: CRC Press, 2008. p. 423-430.

O'KEEFE, S. F.; PIKE, O. A. **Fat Characterization**. 4th ed. New York: Springer Science and Business Media, 2010, p. 119.

OLIVEIRA, V. A.; VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Avaliação do óleo de soja adicionado de extratos de cascas e sementes de romã (*Punica granatum* L.). **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Francisco Beltrão, v. 14, n.02, p. 3284-3297, 2020.

OLIVEIRA, V. R.; MENDONÇA, J. L.; SANTOS, C. A. F. **Sistemas de produção. Embrapa hortaliças**, Brasília, Embrapa, 2004. p. 83-98.

OMRAN, A. A.; SELEEM, H. A.; ALFAUOMY, G. A. Evaluation of pan bread quality enriched with onion peels powder. **Plant Archives**, Uttar Pradesh, v. 20, n. 2, p. 9029-9038, 2020.

ORDOÑEZ, J. A. P. **Tecnologia de alimentos: componentes dos alimentos e processos**. Porto Alegre: Artmed, 2005. p. 294.

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**, Araraquara, v. 21, n. 1, p. 47-55, 2010.

OU, B.; HUANG, D.; HAMPSCH-WOODILL, M.; FLANAGAN, J.; DEEMER, E. Analysis of antioxidant activities of common vegetables employing oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays: a comparative study. **Journal of Agriculture Food and Chemistry**, Washington, v. 50, p. 3122-3128, 2002.

PATTERSON, H. B. W. **Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice**. Champaign: AOCS Press, 1992. p. 457-470.

PETROPOULOS, S. A.; NTATSI, G.; FERNANDEZS. Â.; BARROS, L.; BARREIRA, J. C. M.; FERREIRA, I. C. F. R.; ANTONIADIS, V. Long-term storage effect on chemical composition, nutritional value and quality of Greek onion landrace "Vatikiotiko". **Food Chemistry**, London, v. 201, p. 168-176, 2016.

PINELA, José Virgílio Santulhão. **Efeito do processo de secagem no potencial antioxidante e na composição fitoquímica de plantas medicinais da família Fabaceae**. Orientador: Isabel Cristina Fernandes Rodrigues Ferreira. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Escola Superior Agrária de Bragança, Bragança, 2012.

PITARO, S. P.; LUZIA, D. M. M.; SILVA, A. C.; JORGE, N. Efficiency of spice extracts in soybean oil stability during heating. **Carpathian Journal of Food Science and Technology**, Cluj Napoca, v. 12, n. 1, p. 102-109, 2020.

PLAYER, M. E.; KIM, H. H.; LEE, H. O.; MIN, D. B. Stability of α -, γ -, or δ -tocopherol during soybean oil oxidation. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 71, p. C456-C460, 2006.

PODSEDEK, A. Natural antioxidants and antioxidant capacity of *Brassica* vegetables : a review. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 40, p. 1-11, 2007.

POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S.; PARKÁNYIOVÁ, J. Ultraviolet-visible spectrophotometry in the analysis of lipid oxidation. In: KAMAL-ELDIN, A.; POKORNÝ, J. **Analysis of lipid oxidation**. Champaign: AOCS Press, 2005. p. 341-370.

PROKOPOV, T.; SLAVOV, A.; PETKOVA, N.; YANAKIEVA, V.; BOZADZHIEV, B.; TANEVA, D. Study of onion processing waste powder for potential use in food sector. **Acta Alimentaria**, Budapest, v. 47, n. 2, p. 181-188, 2018.

PRZYBYLSKI, R.; WU, J.; ESKIN, M. A rapid method for determining the oxidative stability of oils suitable for breeder size samples. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 90, p. 933-939, 2013.

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

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. . Antioxidant action of rosemary extract in soybean oil submitted to thermoxidation. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 59, p. 128-131, 2008.

RE, R. PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS^{•+} radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, Amsterdam, v. 26, n. 9, p. 1231-1237, 1999.

REISCHE, D. W.; LILLARD, D. A.; EITENMILLER, R. R. Antioxidants. In: **Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**, 2 ed.; AKOH, C. C.; MIN, D. B. New York: Ed. Marcel Dekker: 2002, p. 489-516.

RIBEIRO, E. F.; JORGE, N. Oxidative stability of soybean oil added to coffee husk extract (*Coffea arabica* L.) under accelerated storage conditions. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 37, p. 5-10, 2017.

RIERA, J. B.; CODONY, R. **Recycled cooking oils : assessment of risks for public health final study**, Luxembourg: Scientific and Technological Options Assessment. 2000. p. 70.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: OMNI, 2001, p. 71.

RODRÍGUEZ GALDÓN, B.; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, D. R. Flavonoids in onion cultivars (*Allium cepa* L.). **Food Chemistry**, London, v. 73, n. 8, p. 599-605, 2008.

RODRÍGUEZ GALDÓN, B.; RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ, E. M.; DÍAZ ROMERO, C. Flavonoids in onion cultivars (*Allium cepa* L.). **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 73, p. 599-605, 2008.

ROSSELL, J. B. **Rancidity in foods**. London: Applied Science Publishers Ltd., 1983, p. 199.

SAGAR, N. A.; PAREEK, S. Dough rheology, antioxidants, textural, physicochemical characteristics, and sensory quality of pizza base enriched with onion (*Allium cepa* L.) skin powder. **Scientific Reports**, New York, v. 10, p. 18669, 2020.

SAGAR, N. A.; PAREEK, S.; GONZALEZ-AGUILAR, G. A. Quantification of flavonoids, total phenols and antioxidant properties of onion skin: a comparative study of fifteen Indian cultivars. **Journal of Food Science and Technology**, New York, v. 57, n. 7, p. 2423-2432, 2020.

SAINI, R. K.; KEUM, Y. -S. Tocopherols and tocotrienols in plant and products: a review on methods of extraction, chromatographic separation, and detection. **Food Research International**, Braking, v. 82, p. 59-70, 2016.

SALDEEN, K.; SALDEEN, T. Importance of tocopherols beyond α -tocopherol: Evidence from animal and human studies. **Nutrition Research**, Amsterdam, v. 25, p. 877-889, 2005.

SANTOS, L. R.; CLARA, M. P. F.; VERONEZI, C. M.; JORGE, N. Efeito do extrato de *Curcuma longa* L. como antioxidante natural em óleo de soja. **Diversitas Journal**, Santana do Ipanema, v. 6, n. 2, p. 1966-1979, 2021.

SASSE, A.; COLINDRES, P.; BREWER, M. S. Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of cooked. **Journal of Food Science**, Hoboken, v. 74, n. 1, p. 1-6, 2009.

SAVIC-GAJIC, I. M.; SAVIC, I. M.; NIKOLIC, V. D. Modelling and optimization of quercetin extraction and biological activity of quercetin-rich red onion skin extract from Southeastern Serbia. **Journal of Food and Nutrition Research**, Newark, v. 57, n. 1, p. 15-26, 2018.

SEPPANEN, C.; SONG, Q.; CSALLANY, A. The antioxidant functions of tocopherol and tocotrienol homologues in oils, fats, and food systems. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 87, p. 469-481, 2010.

SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. New York: John Wiley & Son, 2005. p. 3616.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, U. N. Measurement of lipid oxidation and evaluation of antioxidant activity. SHAHIDI, F. (Ed.), **Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications**, Illinois: AOCS Press, 1997, p. 379-396.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 39, v. 4067-4079, 2010.

SHARMA, K.; MAHATO, N.; NILE, S. Economical and environment-friendly approaches for usage of onion (*Allium cepa* L.) wastes. **International Journal of Food Science & Technology**, Cambridge, v. 51, n. 2, p. 1-12, 2016.

SHARMA, K.; MAHATO, N.; NILE, H. S.; LEE, T.; LEE, Y. R. Economical and environmentally-friendly approaches for usage of onion (*Allium cepa* L.) waste. **Food & Function**, Cambridge, v. 7, p. 3354-3369, 2016.

SHERWIN, E. R. Antioxidants for vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 53, n. 6, p. 430-436, 1976.

SHIM, S.; YI, H.; KIM, Y. Bioaccessibility of flavonoids and total phenolic content in onions and its relationship with antioxidant activity. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, London, v. 62, n. 8, p. 835-838, 2011.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Influence of *Lentinus edodes* and *Agaricus blazei* extracts on the prevention of oxidation and retention of tocopherols in soybean oil in an accelerated storage test. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 51, n. 6, p. 1208-1212, 2014.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Methods for the evaluation of the degree of lipid oxidation and the antioxidant activity. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1998.

SILVA, M. L. C.; COSTA, R. S.; SANTANA, A. S.; KOBLITZ, M. G. B. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, p. 669-681, 2010.

SIMIC, M. G. Free radical mechanisms in autoxidation processes. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 58, n. 2, p. 125, 2009.

SINDI, H. A.; MARSHALL, L. J.; MORGAN, M. R. A. Comparative chemical and biochemical analysis of extracts of *Hibiscus sabdariffa*. **Food Chemistry**, London, v. 164, p. 23-29, 2014.

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

SLIMESTAD, T. F.; VÁGEN, I. M. Onions: A source of unique dietary flavonoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, p. 10.067-10.080, 2007.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 15, n. 1, p. 71-81, 2002.

SOUSA, C. M. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR, G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, B. M.; BRANDÃO, M. S. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, 2007.

SOUZA, Michele Moraes. **Avaliação da atividade antifúngica e antimicotoxinas de extratos de farelo de arroz, cebola e microalga chlorella**. Orientadora: Eliana Badiale Furlong. 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

SPIRIDON, I.; DARIE-NITA, R.N.; ELENA, G.; LUDWICZAK, J.; ALEXANDRA, I.; SPIRIDON, C.; NICULAU, M. New opportunities to valorize biomass wastes into green materials. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 133, p. 235-242, 2016.

STAUFFER, C. E.. **Fats & oils: practical guides for the food industry**. 2 ed., St. Paul: Eagan Press, 1999 p. 211-220.

STEVENSON, S. G.; ESKIN, N. A. M. Quality control in the use of deep frying oils. **Journal American Oil Society**, Chicago, v. 61, n. 6, p. 1102-1103, 1984.

SUHAJ, M. Spice antioxidants isolation and their antiradical activity : a review. **Journal of Food Composition and Analysis**, Amsterdam, v. 19, p. 531-537, 2006.

SZYDŁOWSKA-CZERNIAK, A.; DIANOCZKIB, C.; RECSEGB, K.; KARLOVITS, G.; SZŁYK, E. Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods. **Talanta**, Amsterdam, v. 76, p. 899-905, 2008.

TAGHAVIPOUR, M.; GHASEMI, Y.; AKBARI, M.; SHAFIEE, A.; HAJIGHADIMI, S.; MORADIZARMEHRI, S.; RAZI, E.; SAVARDASHTAKI, A.; MIRZAEI, H. Quercetin and cancer: new insights into its therapeutic effects on ovarian cancer cells. **Cell & Bioscience**, New York, v. 10, p. 10-32, 2020.

TAKESHITA, Y.; YONEYAMA, S.; TANABE, S.; MIKI, S.; ARAKAWA, A.; IIMURA, K.; SHIKAMA, T.; SHIMIZU, Y.; SUZUKI, O.; TANAKA, A.; HARA, S. Determination of peroxide value by acetic acid-isooctane method. **Journal of Japan Oil Chemists' Society**, Tokyo, v. 43, p. 586-593, 1994.

THUY PHAM, T. P.; KAUSHIK, R.; PARSHETTI, G. K.; MAHMOOD, R.; BALASUBRAMANIAN, R. Food waste to energy conversion technologies: current status and future directions. **Waste Management**, Amsterdam, v. 38, p. 399-408, 2015.

TOHMA, S.; TURAN, S. Rosemary plant (*Rosmarinus of ficinalis* L.), solvent extract and essential oil can be used to extend the usage life of hazelnut oil during deep frying. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 117, p. 1.978-1.990, 2015.

TRINDADE, A. S. N.; Dantas, A. F.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C.; Teixeira, L. S. G. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 185, p. 145-150, 2015.

UBHAYASEKERA, Sarojini. **Sterols and oxysterols: occurrence and analysis in by-product feed fats and animal tissues**. Orientador: Paresh Chandra. 2009. 74 f. Tese (Doctoral in Food Science and Technology). Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2009.

URBANČIČ, M. H.; KOLAR, D.; DIMITRIJEVIĆ, L.; DEMŠAR, R.; VIDRIH, S. Stabilisation of sunflower oil and reduction of acrylamide formation of potato with rosemary extract during deep-fat frying. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 57, p. 671-678, 2014.

VAFADAR, A.; SHABANINEJAD, Z.; MOVAHEDPOUR, A.; FALLAHI, F.; TAGHAVIPOUR, M.; GHASEMI, Y.; AKBARI, M.; SHAFIEE, A.; HAJIGHADIMI, S.; MORADIZARMEHRI, S.; RAZI, E.; SAVARDASHTAKI, A.; MIRZAEI, H. Quercetin and cancer: new insights into its therapeutic effects on ovarian cancer cells. **Cell & Bioscience**, New York, v. 10: 32.

VERCELLOTTI, J. R.; ANGELO, A. J. S.; SPANIER, A. M. Lipid oxidation in foods. **Journal of Chemical Information and Modeling**, Washington, v. 24, n. 7, p. 987-998, 2010.

VERONEZI, C. M.; COSTA, T.; JORGE, N. Basil (*Ocimum basilicum* L.) as a natural antioxidant. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 38, n. 2014, p. 255-261, 2012.

VIAN, M. A.; ELMAATAOUI, M.; DANGLES, O. A remarkable influence of microwave extraction: Enhancement of antioxidant activity of extracted onion varieties. **Food Chemistry**, London, v. 127, n. 4, p. 1472-1480, 2011.

VIANA, L. T. Sensory analysis in the food industry. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 64, n. 366, p. 12-21, 2009.

VIERA, V. B.; PIOVESAN, N.; RODRIGUES, J. B.; MELLO, R. DE O.; PRESTES, R. C.; SANTOS, R. C. V DOS.; VAUCHER, R. DE A.; HAUTRIVE, T. P.; KUBOTA, E. H. Extraction of phenolic compounds and evaluation of the antioxidant and antimicrobial capacity of red onion skin (*Allium cepa* L.). **International Food Research Journal**, Serdang, v. 24, n. 3, p. 990-999, 2017.

WAI, W. T.; SAAD, B.; LIM, B. P. Determination of *TOTOX* value in palm oleins using a FI-potentiometric analyzer. **Food Chemistry**, London, v.113, p. 285-290, 2009.

WEISS, M.; HAUFE, J.; CARUS, M.; BRAND, M.; BRINGEZU, S.; HERMANN, B.; PATEL, M. K. A review of the environmental impacts of biobased materials. **Journal of Industrial Ecology**, Hoboken, v. 16, p. S169-S181, 2012.

XIE, Y. S.; JIANG, M.; LI, Y.; GUO, Y.; CHENG, H.; QIAN, W. YAO, H. Evaluation on the formation of lipid free radicals in the oxidation process of peanut oil. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 104, p. 24-29, 2019.

XU, X. Q. A new spectrophotometric method for rapid assessment of deep frying oil quality. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 77, p. 1083-1086, 2000.

YANG, X. Z.; SUN, W.; WANG, Q.; ZHOU, G.; SHI, F.; WEI, G.; JIANG, Y. Developmental toxicity of synthetic phenolic antioxidants to the early life stage of zebrafish. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 643, p. 559-568, 2018.

YOSHIDA, Y.; NIKI, E.; NOGUCHI, N. Comparative study on the action of tocopherols and tocotrienols as antioxidant: chemical and physical effects. **Chemistry and Physics of Lipids**, Amsterdam, v. 123, n. 1, p. 63-75, 2003.

YOSHIDA, Y.; SAITO, Y.; JONES, L.; SHIGERI, Y. Chemical reactivities and physical effects in comparison between tocopherols and tocotrienols: physiological significance and prospects as antioxidants. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Amsterdam, v. 104, p. 439-45, 2008.

YOUNG, E.; NILE, S. H.; WON, S. Effect of different exposed lights on quercetin and quercetin glucoside content in onion (*Allium cepa* L.). **Saudi Journal of Biological Sciences**, Amsterdam, v. 22, n. 4, p. 398-403, 2015.

ZHANG, C. X.; WU, H.; WENG, X. C. Two novel synthetic antioxidants for deep frying oils. **Food Chemistry**, London, v. 84, p. 219-222, 2004.

ZHANG, Q.; WAN, C.; TIAN, J.; QI, D.; LIU, S.; WU, D.; CHEN, H.; HU, B.; DONG, H.; QIN, W. Use of ethanol extract of *Chuanminshen Violaceum* to inhibit the deterioration of frying oil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 155, 112808, 2020.

ZHANG, Y.; YANG, L.; ZU, Y.; CHEN, X.; WANG, F.; LIU, F. Oxidative stability of sunflower oil supplemented with carnosic acid compared with synthetic antioxidants during accelerated storage. **Food Chemistry**, London, v. 118, n. 3, p. 656-662, 2010.

ZHAO, X. S.; WU, G.; GONG, G.; LI, L.; ZHUANG, H. TBHQ and peanut skin inhibit accumulation of PAHs and oxygenated PAHs in peanuts during frying. **Food Control**, Amsterdam, v. 75, p. 99-107, 2017.

ZOTAJ, J.; ÇAÇI, A.; TARE, K.; KOKALARI, J.; LAME, A.; KOKALARI, T. Quercetin extracted from onion skin is an efficient green inhibitor against the corrosion of metals. **Albanian Journal of Agricultural Sciences**, Tirana, p. 459-462, 2017.

Apêndice A – Análises de variância para as determinações de rendimento, compostos fenólicos totais, DPPH[•] e FRAP.

Causas da variação	G.L.	Quadrados médios			
		Rendimento	Fenólicos totais	DPPH [•]	FRAP
Tratamentos	2	79,6420**	194.277,4**	1.681,03**	33.036,45**
Resíduo	3	0,0004	0,00	0,00	13,44
Desvio padrão		5,6437	1,7213	5,9320	2,7792
Coefficiente de variação (%)		0,68	1,28	2,71	0,92

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice B – Análises de variância para as determinações de dienos conjugados, índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor *Totox* e ganho de massa para estocagem acelerada a 60°C.

Causas da variação	G.L.	Quadrados médios					
		Dienos conjugados	Peróxidos	<i>p</i> -anisidina	<i>Totox</i>	Ganho de massa	Estabilidade oxidativa
Tratamentos	10	0,1389**	37.051,3023**	13,2245**	6.247,4874**	0,57345**	114,704**
Tempos	3	1,3158**	1.461,8218**	301,0978**	50.344,7664**	20,4185**	139,009**
Tratamentos x tempos	30	0,0466**	10.738,2332**	4,6868**	2.045,4266**	2,5663**	0,974**
Resíduo	44	0,000002	479,8626	0,0026	0,4321	0,2027	0,105
Desvio padrão		0,28	2,53	3,68	2,21	1,38	1,71
Coefficiente de variação (%)		5,22	1,29	3,61	3,56	1,85	1,06

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice C – Análises de variância para as determinações de α -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e tocoferol totais para estocagem acelerada a 60°C.

Causas da variação	G.L.	Quadrados médios			
		α -tocoferol	γ -tocoferol	δ -tocoferol	Tocoferol totais
Tratamentos	10	4695,63**	8481,01**	1559,2**	29037**
Tempos	3	9531,22**	8809,03**	556,51**	45471,00**
Tratamentos x tempos	30	3971,01**	2820,04**	138,20**	13019,02**
Resíduo	44	3,2	6,00	6,2	5,34
Desvio padrão		3,20	1,62	0,50	3,17
Coeficiente de variação (%)		1,40	1,52	0,54	3,38

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice D – Análises de variância para as determinações do índice de estabilidade oxidativa e compostos polares totais para a termoxidação a 180°C.

Causas da variação	G.L.	Quadrados médios	
		Compostos polares totais	Estabilidade oxidativa
Tratamentos	10	8,61**	8,798**
Tempos	4	2.429,46**	358,275**
Tratamentos x tempos	40	2,4909**	7,8881**
Resíduo	55	0,00	0,109
Desvio padrão		1,53	4,35
Coeficiente de variação (%)		0,50	0,82

** Significativo ($p < 0,01$).

Apêndice E – Análises de variância para as determinações de α -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e tocoferol totais para a termoxidação a 180°C.

Causas da variação	G.L.	Quadrados médios			
		α -tocoferol	γ -tocoferol	δ -tocoferol	Tocoferol totais
Tratamentos	10	209,88**	1.355,90**	637,49**	4.417,80**
Tempos	3	42.864,11**	246.302,50**	9.314,98**	616.221,90**
Tratamentos x tempos	30	1.097,14**	5.322,50**	528,80**	15.627,30
Resíduo	44	1,82	3,30	6,00	14,30
Desvio padrão		2,25	5,39	1,09	2,40
Coeficiente de variação (%)		2,40	5,74	1,17	5,89

** Significativo ($p < 0,01$).

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 09/09/2021

Wellington M. Umeda.

Assinatura do autor