



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

Larissa da Rocha dos Santos

**Efeito da atividade antioxidante de extratos de bagaços de uvas na
estabilidade oxidativa de óleos vegetais**

São José do Rio Preto
2021

Larissa da Rocha dos Santos

**Efeito da atividade antioxidante de extratos de bagaços de uvas na
estabilidade oxidativa de óleos vegetais**

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

S237e

Santos, Larissa da Rocha dos

Efeito da atividade antioxidante de extratos de bagaços de uvas na estabilidade oxidativa de óleos vegetais / Larissa da Rocha dos Santos. -- São José do Rio Preto, 2021

129 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. Óleos e gorduras. 2. Óleos vegetais. 3. Antioxidantes. 4. Resíduos agroindustriais. 5. Extrato de bagaço de uva. 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.

Larissa da Rocha dos Santos

**Efeito da atividade antioxidante de extratos de bagaços de uvas na
estabilidade oxidativa de óleos vegetais**

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 de São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Ailey Aparecida Coelho Tanamati
UTFPR – Câmpus Campo Mourão

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

Prof^a. Dr^a. Carolina Médici Veronezi
UNILAGO – São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Cintia Nanci Kabori
UFSJ – Câmpus Sete Lagoas

São José do Rio Preto
27 de agosto de 2021

A meta foi alcançada, o sonho foi cumprido, mas até tudo se tornar realidade houve um longo percurso onde várias pessoas se tornaram fundamentais. Dedico a todos que contribuíram para que o dia de hoje se concretizasse.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por me dar a oportunidade de estar findando mais esta etapa tão importante da minha vida.

Aos meus pais, Eduardo e Edna, meus maiores exemplos. Obrigada por cada incentivo, orientação e pelas orações em meu favor. A minha irmã Laisa e a todos os meus familiares que sempre estiveram presentes, ainda que à distância, e que de alguma forma, me incentivaram na constante busca pelo conhecimento.

Agradeço a minha orientadora, Professora Neuza Jorge, pela receptividade, paciência, confiança e incentivo, pelos ensinamentos a mim transmitidos que contribuíram e muito para minha formação.

Aos professores e técnicos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, pelos ensinamentos transmitidos e contribuição na minha formação acadêmica.

Agradeço imensamente aos amigos que o doutorado me proporcionou conhecer Wellington Umeda, Maria Paula, Carolina Kurebayashi, Kamila Carrilho, Patricia Hiromoto, Suzane Martins, Iasnaia Tavares, Guilherme Schuina, Mariana Molina, Arturo Solis, Elisa Franco, Tiago Polachini e Flávia Villas Boas. Todos em algum momento me ajudaram, escutaram, incentivaram, com certeza fizeram toda a diferença nos meus momentos difíceis e deixou meus dias mais felizes. Obrigada pelas cervejinhas brindadas, pelas gordices divididas, enfim, por todos momentos maravilhosos que passamos juntos.

Às minhas queridas amigas Mariana Oliveira e Jéssica Thaís, que sempre estiveram por perto, dispostas a me ajudar, ouvindo minhas angústias e dividindo momentos felizes, com vocês pude desfrutar momentos de descontração, aprendizado, motivação e amizade, além de dividir momentos de incertezas, dúvidas e tristezas. Obrigada por torcerem por mim e me incentivarem não só na vida profissional, mas em todos os assuntos.

Ao meu namorado Victor Herrera por todo incentivo, apoio, paciência e compreensão durante esse período.

À Vinícola Goes por ceder gentilmente o bagaço de uva Lorena e à Dupond – Danisco por doar o antioxidante TBHQ.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço aos professores Ailey Tanamati, Ana Carolina da Silva, Carolina Veronezi, Thiago Hideyuki, Cíntia Kobori, Irene Rodrigues e Patricia Vieira, por aceitarem o convite para participar da banca examinadora e contribuir com esta tese.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial antioxidante dos extratos de bagaço de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada na estabilidade oxidativa dos óleos de soja e canola durante os testes de estocagem acelerada em estufa e termoxidação. Os extratos hidroalcóolicos dos bagaços de uvas foram avaliados quanto ao teor de compostos fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante por meio dos métodos DPPH e FRAP. Os tratamentos contendo o antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ), extratos de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, e suas combinações foram submetidos aos ensaios de estocagem acelerada em estufa (60 °C/21 dias), com amostras tomadas em 0, 7, 14 e 21 dias e à termoxidação (180 °C/15 horas), cujas amostras foram avaliadas nos intervalos de tempo 0, 5, 10 e 15 horas quanto ao índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor de oxidação total, dienos conjugados, ácidos graxos livres, ganho de massa, compostos polares totais, estabilidade oxidativa e tocoferóis. A concentração de compostos fenólicos totais foi de 16,47 mg EAG/g para o extrato de uva BRS Lorena e 33,60 mg EAG/g para o extrato de uva Niágara Rosada, demonstrando potencial ação antioxidante natural. No ensaio de estocagem acelerada, o antioxidante TBHQ provou ser mais eficiente na prevenção da reação de oxidação do que os antioxidantes naturais utilizados. Entretanto, os tratamentos contendo as combinações de TBHQ e os extratos de bagaço de uvas demonstraram eficácia similar, inclusive na retenção de tocoferóis, possibilitando, assim, aplicação aos óleos visando a redução da concentração deste antioxidante sintético. Já para o ensaio de termoxidação, os antioxidantes naturais, obtidos das uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, e suas combinações promoveram maior eficiência na inibição da formação de compostos primários e secundários da oxidação lipídica, apresentando maiores estabilidades oxidativas e retenções de tocoferóis para os óleos de soja e canola, superando o TBHQ na maioria dos casos, casos, principalmente, o extrato do bagaço da uva BRS Lorena.

Palavras-chave: Antioxidantes naturais. BRS Lorena. Niágara Rosada. Estocagem acelerada. Termoxidação.

ABSTACT

The present work aimed to evaluate the antioxidant potential of BRS Lorena and Niágara Rosada grape pomace extracts oxidative stability of soybean and canola oils during accelerated storage tests in an oven and thermooxidation. The hydroalcoholic extracts of grape pomace were removed for the content of total phenolic compounds, total anthocyanins and antioxidant activity using the DPPH and FRAP methods. The treatments containing the antioxidant tert-butyl-hydroquinone (TBHQ), BRS Lorena and Niágara Rosada grape extracts, and their transactions were carried out in the accelerated storage tests in an oven (60 °C/21 days), with expiration of 0, 7, 14 and 21 days and at thermoxidation (180 °C/15 hours), samples were evaluated at time intervals 0, 5, 10 and 15 hours for peroxide index, *p*-anisidine, total oxidation value, conjugated dienes, free fatty acids, mass gain, total polar compounds, oxidative stability and tocopherols. The concentration of total phenolic compounds was 16.47 mg EAG/g for the BRS Lorena grape extract and 33.60 mg EAG/g for the Niágara Rosada grape extract, demonstrating potential natural antioxidant action. In the accelerated storage trial, the antioxidant TBHQ proved to be more efficient in preventing the oxidation reaction than the natural antioxidants used. However, the trials containing combinations of TBHQ and grape pomace extracts showed similar efficacy, including the retention of tocopherols, allowing the reduction of this synthetic antioxidant in oils. As for the thermoxidation test, the natural antioxidants, from grapes BRS Lorena and Niágara Rosada, and their combinations promoted greater efficiency in inhibiting the formation of primary and secondary compounds from lipid oxidation, greater oxidative stabilities and retention of tocopherols for soybeans and canola oils, surpassing TBHQ in most cases, mainly, the extract of the BRS Lorena grape pomace.

Keywords: Natural antioxidants. BRS Lorena. Niágara Rosada. Accelerated storage. Thermoxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de ação da oxidação lipídica.....	26
Figura 2 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.....	43
Figura 3 – Diagrama simplificado de produção de vinho, contendo a fonte e a composição do resíduo de bagaço.....	48
Figura 4 – Bagaços liofilizados de uvas: BRS Lorena (a) e Niágara Rosada (b).	52
Figura 5 – Bagaços triturados de uvas: BRS Lorena (a) e Niágara Rosada (b).	52
Figura 6 – Amostras termoxidadas de óleos de soja e canola a 180 °C por diferentes tempos de aquecimento: 0 h (A), 5 h (B), 10 h (C) e 15 h (D).	55
Figura 7 – Valor de oxidação total (Totox) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C: óleos de soja (a) e canola (b).	77
Figura 8 – Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de soja.	82
Figura 9 – Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de canola.	83
Figura 10 – Estabilidade oxidativa para a interação de tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C: óleos de soja (a) e canola (b).	85
Figura 11 – Valor de oxidação total (Totox) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação: óleos de soja (a) e canola (b).	93
Figura 12 – Estabilidade oxidativa para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação: óleos de soja (a) e canola (b).	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Codificação e especificações dos tratamentos.....	54
Tabela 2 – Caracterização dos bagaços de uvas liofilizados.	62
Tabela 3 – Composição de tocoferóis (mg/kg) nos óleos dos bagaços de uvas.	66
Tabela 4 – Rendimento, compostos fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante dos extratos de bagaços de uva.	67
Tabela 5 – Índices de peróxidos (meq/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).	73
Tabela 6 – Índice de p-anisidina para a interação tratamentos x tempos estocagem em estufa a 60 °C para os óleos de soja (S) e canola (C).	75
Tabela 7 – Dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para os óleos de soja (S) e canola (C).	79
Tabela 8 – Ácidos graxos livres (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para os óleos de soja (S) e canola (C).	80
Tabela 9 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação de tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de soja.	86
Tabela 10 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação de tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de canola.	88
Tabela 11 – Índices de peróxidos (meq/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).	90
Tabela 12 – Índices de p-anisidina para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).	92
Tabela 13 – Dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).	95
Tabela 14 – Compostos polares totais (%) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).	96
Tabela 15 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para óleo de soja.	100
Tabela 16 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para óleo de canola.	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Atividade antioxidante
ABTS	2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico
AGL	Ácidos graxos livres
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
AOM	<i>Active oxygen method</i>
Ar	Anel aromático
AT	Antocianinas totais
<i>a_w</i>	Atividade de água
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida
cm	Centímetro
CFT	Compostos fenólicos totais
CPT	Compostos polares totais
DPPH•	Radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazil
EAG	Equivalente de ácido gálico
EC₅₀	Eficiência de concentração
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FRAP	<i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i>
GD	Galato dodecila
GO	Galato de octila
GP	Galato de propila
h	Hora
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IpA	Índice de <i>p</i> -anisidina
IP	Índice de peróxidos

min	Minuto
mg	Miligrama
mm	Milímetro
mv35diglc	Malvidina 3,5-diglicosídeo
µg	Micrograma
µM	Micromolar
nm	Nanômetro
OSI	<i>Oxidative Stability Index</i>
PUFAs	<i>Polyunsaturated fatty acids</i>
R²	Coeficiente de determinação
R•	Radical livre
RH	Ácido graxo insaturado
ROO•	Radical peróxido
ROOH	Hidroperóxido
TBA	Ácido tiobarbitúrico
TBHQ	Terc-butil-hidroquinona
TOTOX	Valor de oxidação total

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Óleos e gorduras	19
3.1.1	<i>Óleo de soja</i>	<i>21</i>
3.1.2	<i>Óleo de canola</i>	<i>21</i>
3.2	Oxidação lipídica.....	22
3.2.1	<i>Mecanismos de oxidação lipídica.....</i>	<i>24</i>
3.2.1.1	Reações hidrolíticas	24
3.2.1.2	Oxidação enzimática	24
3.2.1.3	Fotooxidação	25
3.2.1.4	Auto-oxidação.....	25
3.2.2	<i>Avaliação da estabilidade oxidativa.....</i>	<i>27</i>
3.2.2.1	Teste acelerado em estufa	28
3.2.2.2	Termoxidação.....	29
3.2.3	<i>Avaliação da qualidade dos óleos</i>	<i>30</i>
3.2.3.1	Índice de peróxidos	30
3.2.3.2	Dienos conjugados	31
3.2.3.3	Índice de <i>p</i> -anisidina.....	31
3.2.3.4	Valor de oxidação total (Totox).....	32
3.2.3.5	Método do ácido tiobarbitúrico (TBA)	32
3.2.3.6	Acidez.....	32
3.2.3.7	Ganho de massa	33
3.2.3.8	Compostos polares totais	33
3.2.3.9	Índice de iodo	34
3.2.3.10	Índice de estabilidade oxidativa.....	34
3.2.3.11	Análise de voláteis por cromatografia a gás.....	35
3.2.3.12	Métodos sensoriais.....	35
3.3	Antioxidantes.....	36
3.3.1	<i>Sintéticos.....</i>	<i>38</i>
3.3.2	<i>Naturais</i>	<i>39</i>

3.3.3	<i>Sinergismo</i>	41
3.3.4	<i>Mecanismo de ação</i>	42
3.4	Uva	44
3.4.1	<i>BRS Lorena</i>	45
3.4.2	<i>Niágara Rosada</i>	45
3.4.3	<i>Vinificação</i>	46
3.4.4	<i>Bagaço de uva</i>	47
3.5	Métodos de extração de compostos fenólicos	49
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	Material	51
4.1.1	<i>Obtenção e preparação dos bagaços</i>	51
4.1.2	<i>Extração dos óleos dos bagaços de uvas</i>	52
4.1.3	<i>Óleos vegetais e antioxidante sintético</i>	53
4.1.4	<i>Extratos hidroalcoólicos</i>	53
4.2	Ensaio experimentais	53
4.2.1	<i>Estocagem acelerada em estufa</i>	54
4.2.2	<i>Termoxidação</i>	54
4.3	Métodos	55
4.3.1	<i>Caracterização dos bagaços</i>	55
4.3.1.1	Composição centesimal	55
4.3.1.2	Determinação da atividade de água	56
4.3.1.3	Determinação da cor	56
4.3.1.4	Teor de tocoferóis dos óleos	56
4.3.2	<i>Análises nos extratos</i>	57
4.3.2.1	Rendimento	57
4.3.2.2	Conteúdo de compostos fenólicos totais	57
4.3.2.3	Antocianinas totais	57
4.3.2.4	Atividade antioxidante	58
4.3.3	<i>Análises nos óleos vegetais</i>	59
4.3.3.1	Índice de peróxidos	59
4.3.3.2	Índice de <i>p</i> -anisidina.....	59
4.3.3.3	Valor de oxidação total (Totox).....	59
4.3.3.4	Dienos conjugados.....	59
4.3.3.5	Ácidos graxos livres.....	60
4.3.3.6	Ganho de massa	60

4.3.3.7	Compostos polares totais	60
4.3.3.8	Estabilidade oxidativa.....	60
4.3.3.9	Perfil de tocoferóis.....	61
4.4	Análises estatísticas	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Bagaços de uva	62
5.1.1	<i>Caracterização físico-química</i>	62
5.1.2	<i>Teor de tocoferóis.....</i>	65
5.2	Análises dos extratos	67
5.2.1	<i>Rendimento</i>	67
5.2.2	<i>Compostos fenólicos totais.....</i>	68
5.2.3	<i>Antocianinas totais</i>	70
5.2.4	<i>Atividade antioxidante</i>	71
5.3	Análises nos óleos vegetais - Estocagem acelerada em estufa	72
5.3.1	<i>Índice de peróxidos</i>	72
5.3.2	<i>Índice de p-anisidina.....</i>	74
5.3.3	<i>Valor de oxidação total (Totox).....</i>	76
5.3.4	<i>Dienos conjugados.....</i>	78
5.3.5	<i>Ácidos graxos livres.....</i>	80
5.3.6	<i>Ganho de massa</i>	81
5.3.7	<i>Estabilidade oxidativa.....</i>	84
5.3.8	<i>Perfil de tocoferóis.....</i>	85
5.4	Análises nos óleos vegetais - Termoxidação	89
5.4.1	<i>Índice de peróxidos</i>	89
5.4.2	<i>Índice de p-anisidina.....</i>	91
5.4.3	<i>Valor de oxidação total (Totox).....</i>	93
5.4.4	<i>Dienos conjugados.....</i>	94
5.4.5	<i>Compostos polares totais.....</i>	96
5.4.6	<i>Estabilidade oxidativa.....</i>	98
5.4.7	<i>Perfil de tocoferóis.....</i>	99
6	CONCLUSÕES	104
	REFERÊNCIAS.....	106
	APÊNDICE A – Análises de variância para índice de peróxidos, p-anisidina, totox, dienos conjugados, ácido graxos livres, ganho de massa e estabilidade	

oxidativa dos tratamentos submetidos à estocagem em estufa para óleos de soja e canola.....	121
APÊNDICE B – Valor de oxidação total para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).	122
APÊNDICE C – Ganho de massa (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).	123
APÊNDICE D – Estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C). .	124
APÊNDICE E – Análises de variância para tocoferóis dos tratamentos submetidos à estocagem em estufa para óleos de soja e canola.	125
APÊNDICE F – Análises de variância para índice de peróxidos, p-anisidina, totox, dienos conjugados, ácido graxos livres, compostos polares e estabilidade oxidativa dos tratamentos submetidos à termoxidação para óleos de soja e canola.....	126
APÊNDICE G – Valor de oxidação total para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).	127
APÊNDICE H – Estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para o óleo de soja (S) e canola (C).	128
APÊNDICE I – Análises de variância para tocoferóis dos tratamentos submetidos à termoxidação para os óleos de soja e canola.	129

1 INTRODUÇÃO

A estabilidade oxidativa dos óleos e gorduras comestíveis é um indicador importante da qualidade físico-química e nutricional, entretanto, durante o processamento e armazenamento, estes estão passíveis de sofrer oxidação lipídica. A oxidação lipídica não só pode produzir odores rançosos, sabores desagradáveis, diminuição da vida útil e modificações de cor, mas também, pode diminuir a qualidade nutricional e segurança dos óleos devido à formação de compostos de degradação, resultando em efeitos nocivos à saúde humana.

A oxidação lipídica é uma reação autocatalítica, que, uma vez iniciada, ocorre a autopropagação e autoaceleração. Inicia-se com a formação de produtos de oxidação primários, tais como ácidos graxos livres, dienos ou trienos conjugados e peróxidos; seguido de produtos secundários, como álcoois, aldeídos e cetonas.

Vários são os fatores que influenciam na propagação da oxidação, dentre eles, temperatura e tempo de exposição, luz, oxigênio, umidade, presença ou ausência de antioxidantes, metais e natureza lipídica. Sendo assim, é de suma importância diminuir a incidência de todos esses fatores, a fim de reduzir a oxidação lipídica.

Os antioxidantes são empregados em óleos vegetais com o objetivo de prevenir ou retardar as ações provocadas pelos radicais livres e compostos oxidantes. Os sintéticos, mais comumente utilizados pelas indústrias de alimentos são butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e galato de propila (GP), no entanto, estes vêm sendo associados a possíveis efeitos carcinogênicos.

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

Antioxidantes naturais são encontrados em alimentos como legumes, frutos, grãos, especiarias e ervas. Os resíduos agrícolas e industriais também são fontes atraentes desses antioxidantes, como as cascas e as sementes de certos frutos, que

exibem atividade antioxidante mais elevada do que a própria polpa, e que o perfil dos fitoquímicos antioxidantes é diferenciado nestas partes do vegetal.

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

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

Desta forma, é de suma importância realizar estudos relacionados à atividade e aplicabilidade de antioxidantes naturais provenientes de resíduos de frutos. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo utilizar os bagaços de uvas provenientes do processo do vinho, como antioxidante natural frente à oxidação lipídica em óleos vegetais, de soja e canola, que foram selecionados devido a sua diferente composição de ácidos graxos. O óleo de canola apresenta uma maior quantidade de ácidos graxos monoinsaturados, enquanto que o de soja apresenta mais poliinsaturados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo teve como principal finalidade avaliar o efeito antioxidante dos extratos de bagaços de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada sobre a estabilidade oxidativa de óleos de soja e canola submetidos a diferentes condições de aquecimento.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os bagaços de uvas quanto à sua composição centesimal, atividade de água, cor e tocoferóis da fração lipídica;
- Medir o teor de compostos fenólicos e antocianinas totais, bem como a atividade antioxidante por meio dos sistemas DPPH e FRAP nos extratos de bagaços de uvas;
- Avaliar a eficiência dos extratos de uvas em reduzir a oxidação lipídica de óleos vegetais, submetidos à estocagem acelerada em estufa (60 °C/21 dias);
- Analisar a capacidade dos extratos de uvas em diminuir a oxidação lipídica de óleos vegetais, submetidos à termoxidação (180 °C/15 horas).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras compõem uma parte do grupo de macronutrientes denominados lipídios, essenciais na dieta humana, e ao lado das proteínas e carboidratos compreende uma das três maiores classes dos constituintes dos alimentos (LAWSON, 1995), que podem se originar principalmente de plantas (sementes, grãos e frutos), animais (banha, sebo, óleo de peixe e gordura do leite) e fontes microbianas (leveduras, algas e bactérias) (GHAZANI; MARANGONI, 2015).

Os lipídios são um grupo heterogêneo de moléculas que compartilham as propriedades comuns de serem predominantemente hidrofóbicos e solúveis em um ou mais solventes orgânicos (JORGE, 2009). Variam na estrutura de cadeias simples de hidrocarbonetos curtos a moléculas mais complexas, incluindo triacilgliceróis, fosfolipídios, esteróis e seus ésteres. Dentro de cada classe podem diferir no número de átomos de carbono e ligações duplas, na ramificação da cadeia de hidrocarbonetos, na posição e orientação das ligações duplas, na adição de grupos polares e glicosilação (BURDGE; CALDER, 2015).

São denominados de triglicérides ou triacilgliceróis porque são ésteres compostos de três unidades de ácidos graxos ligados ao glicerol. Cada triacilglicerol tem sua própria combinação de ácidos graxos que determinam as propriedades funcionais da gordura ou óleo, podendo diferenciar entre ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados (WEI *et al.*, 2019; WOODGATE; VAN DER VEEN, 2014).

Um triacilglicerol é chamado de gordura se for sólido a 25 °C, e de óleo se for líquido a essa temperatura. Essas diferenças nos pontos de fusão refletem em alterações no grau de insaturação e no número de átomos de carbono nos ácidos graxos constituintes. Os triacilglicerois obtidos a partir de fontes animais são geralmente sólidos, enquanto os de origem vegetal são geralmente líquidos. Portanto, comumente nomeados de gorduras animais e óleos vegetais (BALL; HIL; SCOTT, 2019).

Óleos vegetais são produtos naturais que consistem em misturas de éster derivadas de glicerol com cadeias de ácidos graxos contendo cerca de 14 a 20 átomos de carbono com diferentes graus de instauração (ALUYOR; OBOH, 2014). São misturas complexas compostas principalmente de triacilgliceróis de ácidos

graxos como oléico, linoleico, α -linolênico, palmítico e esteárico (95-98%) e outros insaponificáveis menores (2-5%) (FERRETTI; SPOTTI; DI COSIMO, 2018; SHI *et al.*, 2019). A composição de ácidos graxos varia dependendo de vários fatores, como clima, solo, frutos, sementes ou maturidade das plantas, variação genética e grau de refinação do óleo (SAVVA; KAFATOS, 2015).

Originados de plantas, como sementes, nozes, frutos e vegetais (ALUYOR; OBOH, 2014), são comercialmente disponíveis como totalmente refinados, parcialmente refinados, virgens ou prensados a frio, dependendo das etapas de processamento envolvidas na produção (REDONDO-CUEVAS *et al.*, 2018). A refinação tem como intuito remover conteúdos indesejáveis, como ácidos livres e materiais oxidados, e alterar suas propriedades, como cor e odor. Além disso, possibilita a produção de óleos comestíveis de melhor qualidade em termos de sabor, odor, aparência e estabilidade, aumentando sua vida útil (GHAZANI; MARANGONI, 2015).

Considerado parte importante de uma dieta energeticamente equilibrada e saudável, alguns óleos vegetais como soja, canola, oliva, colza, girassol entre outros, são fontes de ácidos graxos essenciais, como ômega-3 e ômega-6, denominados assim por não serem produzidos pelo corpo humano, devendo ser obtidos por meio de alimentos (SEMENOV *et al.*, 2019). Além disso, fornecem energia para processos metabólicos ou aumento da temperatura corporal, vitaminas lipossolúveis (A, D, E, e K), construção de componentes de paredes celulares e proteção de órgãos e, ainda, conferem valor nutritivo aos alimentos (LIU *et al.*, 2017).

Além das funções biológicas e propriedades nutricionais, exibem uma funcionalidade chave na qualidade final dos produtos alimentícios, contribuindo para as características sensoriais, como sabor, cor, odor e textura (BOCKISCH, 1998; GHAZANI; MARANGONI, 2015), e também têm a função de conferir uma sensação de saciedade e palatabilidade aos alimentos (FRANKEL, 2012a).

O consumo de óleos vegetais vem crescendo cada vez mais, devido ao aumento da população, descoberta de novos usos e visto que é uma alternativa ao uso de gorduras de origem animal, que são geralmente associadas a problemas de saúde (WANG *et al.*, 2019). Podem ser diretamente adicionados no preparo de alimentos em domicílios, estabelecimentos comerciais ou em indústrias (KARUNARATHNA *et al.*, 2019). Entretanto, um fator preocupante da indústria é a oxidação lipídica, que pode ocorrer durante o processamento e armazenamento,

diminuindo a qualidade nutricional do produto (HUYAN *et al.*, 2019). Por este motivo, óleos vegetais devem ser armazenados em locais escuros, frescos e secos, pois são sensíveis ao calor, à luz e à exposição ao oxigênio (SAVVA; KAFATOS, 2015).

3.1.1 Óleo de soja

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) é a principal semente oleaginosa produzida no mundo e o óleo de soja é o segundo mais produzido após o de palma. Os principais produtores mundiais de óleo de soja são Brasil, Estados Unidos, Argentina e China (QI *et al.*, 2021).

No Brasil, o consumo de óleo de soja corresponde a 95% do consumo total de óleos vegetais, sendo utilizado, dentre muitas aplicações, no preparo de assados, margarinas, maioneses e, preferencialmente, como base para frituras (SAVVA; KAFATOS, 2015). Sua composição, do total de lipídios presentes, é representada por cerca de 85% de ácidos graxos insaturados, e destes, 60% são constituídos pelos ácidos graxos essenciais como o linoleico e α -linolênico. Os ácidos graxos saturados, como palmítico e esteárico, representam 16,6%. Dentre os compostos minoritários do óleo de soja, estão os tocoferóis que despertam grande interesse devido a seu caráter vitamínico e a sua atividade antioxidante (JORGE, 2009). O óleo de soja essencialmente carece de fitoesteróis, mas os principais são β -sitosterol (52%), campesterol (25%) e estigmasterol (23%) (GHAZANI; MARANGONI, 2015). A instabilidade do óleo de soja está atribuída ao seu conteúdo de ácido α -linolênico (GANESAN; SUKALINGAM; XU, 2018).

Em comparação a outros óleos vegetais, o de soja apresenta: alto nível de insaturação; capacidade de ser hidrogenado parcialmente; facilidade de remoção de fosfatos, restos de metais e sabões que permanecem após a extração; e contém antioxidante natural - os tocoferóis (JORGE, 2009).

3.1.2 Óleo de canola

O óleo de canola é extraído principalmente das sementes de *Brassica napus* L. geneticamente modificadas, mas uma pequena parte extraída de *Brassica rapa* L. É uma planta de flor amarela, pertencente à família *Brassicaceae*. Após os óleos de palma e soja, o óleo de canola é o mais produzido no mundo (GHAZANI;

MARANGONI, 2015). Os principais produtores são Canadá, China e Estados Unidos (SHUVO, 2021).

Dentre os óleos vegetais, o óleo de canola apresenta o menor conteúdo de ácidos graxos saturados, 2,5 a 6,5% de palmítico e 0,8 a 3% de esteárico. Tem elevado teor de monoinsaturados, 53 a 70% de ácido oléico e também alto teor de poli-insaturados, 15 a 30% de ácido linoléico e 5 a 13% de ácido α -linolênico (JORGE, 2009).

As recomendações nutricionais em todo o mundo sugerem que a ingestão de ácidos graxos saturados seja mantida baixa. O nível de ácidos graxos saturados na canola é de aproximadamente 7%, tornando-o uma excelente opção na formulação de dietas para atender às recomendações de baixo teor de ácidos graxos saturados. Comparado com os óleos de milho de soja, o nível de ácidos graxos saturados no óleo de canola é de aproximadamente metade (AUKEMA; CAMPBELL, 2011).

Muitos nutricionistas acreditam que o óleo de canola pode ser considerado o óleo comestível mais saudável. O óleo de canola tem características únicas, como composição de ácidos graxos (ω -3) e níveis de tocoferóis (vitamina E), fitoesteróis e polifenóis (SAVVA; KAFATOS, 2015). Além disso, dados clínicos e experimentais sugeriram que o óleo de canola possui componentes cardioprotetores que regulam os lipídios e lipoproteínas plasmáticas, inibem a oxidação do LDL e a sensibilidade à insulina (GANESAN; SUKALINGAM; XU, 2018).

3.2 Oxidação lipídica

A oxidação lipídica ainda é uma das principais preocupações no processamento de alimentos, especialmente em óleos vegetais (ALBUQUERQUE; OLIVEIRA; COSTA, 2018). É uma das causas da degradação do óleo durante o processamento e armazenamento, resultando em alteração dos parâmetros da qualidade como cor, sabor, aroma, textura, comprometendo a qualidade nutricional, devido à degradação dos ácidos graxos essenciais e à produção de compostos tóxicos (CHOE; MIN, 2006; RAMADAN, 2013; REDONDO-CUEVAS *et al.*, 2018).

Este processo complexo envolve múltiplas interações relacionadas a inúmeros fatores, como temperatura, exposição à luz, catalisadores, radicais livres, espécies reativas de oxigênio, metais, pigmentos, composição glicerídica, natureza e concentração dos antioxidantes e pró-oxidantes (BAO; CHEN; LIU, 2019; GÓMEZ-CORTÉS; CAMIÑA, 2019; HUYAN *et al.*, 2019; CHOE; MIN, 2006).

Estas interações podem ocasionar a (i) perda ou modificação de compostos químicos (ácidos graxos poli-insaturados, antioxidantes como fenóis, tocoferóis e carotenoides), que são apreciados por sua implicação nutricional na saúde humana; (ii) formação de outros compostos químicos (hidroperóxidos e ácidos graxos livres), que não têm efeitos benéficos à saúde e estão envolvidos na formação de produtos secundários de oxidação; (iii) produtos secundários de oxidação, que modificam as propriedades sensoriais dos óleos e gorduras, como consequência da formação de aldeídos e cetonas insaturados, responsáveis por defeitos “rançosos” que podem resultar na rejeição do produto pelo consumidor (TENA *et al.*, 2019).

Os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos insaturados, e estes são os principais substratos da oxidação, uma vez que são um dos alvos mais importantes das espécies reativas de oxigênio. Devido à presença de várias ligações duplas, os ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs) são particularmente sensíveis aos efeitos deletérios das espécies reativas. Desta forma, qualquer contato entre espécies reativas e PUFAs desencadeia uma reação química chamada peroxidação lipídica, que resulta em sua degradação (SOCRIER *et al.*, 2019).

Segundo Frankel (2012a), alguns métodos eficazes de controle contra a oxidação lipídica incluem: inativar metais pró-oxidantes; processar reduzindo ou eliminando a contaminação com metal, exposição à luz e minimizar a perda de tocoferóis naturais; hidrogenar parcialmente a gordura poli-insaturada; *blends* de gorduras poli-insaturadas com gorduras monoinsaturadas mais estáveis; melhoramento e modificação genética da composição de ácidos graxos e conteúdo de tocoferol; embalagem para minimizar a exposição ao ar e umidade; uso de antioxidantes.

A rancidez hidrolítica e oxidativa são os dois principais processos que levam à deterioração de lipídios durante a armazenagem (JORGE, 2009). De acordo com o fator que atua como fonte de energia para iniciar a oxidação, diferentes tipos de processos podem ser identificados: reações hidrolíticas; oxidação catalisada por enzimas; fotoxidação que ocorre quando os óleos são expostos à luz e a autooxidação que acontece quando há disponibilidade de oxigênio e os compostos orgânicos reagem com o oxigênio molecular (TENA *et al.*, 2019).

3.2.1 Mecanismos de oxidação lipídica

Nos alimentos, a degradação oxidativa dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por reações hidrolíticas, enzimáticas, fotoxidação e autooxidação. Este último processo é um dos mais conhecidos e a causa das alterações mais frequentes durante o armazenamento.

3.2.1.1 Reações hidrolíticas

A rancidez hidrolítica ou lipolítica pode ocorrer de duas maneiras. Na primeira forma, os cetoácidos são produzidos por uma reação entre um triacilglicerol e água na presença de calor. Estes cetoácidos são bastante instáveis e perdem dióxido de carbono para formar metil cetonas e ácidos graxos hidroxil que, por sua vez, são precursores da formação de g-lactonas e d-lactonas. Em sua segunda forma, a rancidez hidrolítica precisa de água e de uma lipase ativa. A quebra hidrolítica resultante da molécula de triacilgliceróis libera uma, duas ou três moléculas de ácido graxo livre. À medida que as moléculas de ácido graxo são liberadas, o triacilglicerol é convertido primeiro em diacilglicerol, depois um monoacilglicerol e, finalmente, em glicerol (O'BRIEN, 1998; TALBOT, 2011).

3.2.1.2 Oxidação enzimática

Um dos caminhos para a formação direta de hidroperóxidos é a oxidação enzimática pela enzima lipoxigenase, que pertence ao grupo oxido-redutases. As lipoxigenases existem em quase todas as células vivas e são capazes de catalisar reação entre oxigênio e ácidos graxos cis-cis-insaturados para formar peróxidos. Os principais substratos das lipoxigenases são os ácidos graxos livres. Algumas também usam triacilgliceróis como substrato, mas com menor especificidade (MATTHÄUS, 2010).

Muitos tecidos vegetais e animais contêm a enzima lipoxigenase, que pode catalisar alterações oxidativas nas sementes. A formação de hidroperóxidos em sementes oleaginosas, como a soja por exemplo, e qualquer posterior conversão destes em aldeídos, significa que o óleo dentro da semente é oxidado mesmo antes de ter sido extraído. E quando o óleo é extraído das sementes, os hidroperóxidos e seus produtos de degradação são extraídos juntos (TALBOT, 2011).

3.2.1.3 Fotoxidação

A fotoxidação é promovida essencialmente pela radiação ultravioleta (UV) em presença ou não de fotossensibilizadores, como clorofila, mioglobina, riboflavina entre outros (BERGER; HAMILTON, 1995), tendo em vista que a reação direta dos substratos lipídicos com o oxigênio atmosférico é termodinamicamente improvável de acontecer (GORDON, 1990). Sem sensibilizante, os ácidos graxos são ativados diretamente pela luz UV de ondas curtas, o que resulta na formação de radicais livres capazes de reagir com o oxigênio tripleto. E se um sensibilizador está presente no sistema, é necessário distinguir entre dois tipos de fotoxidação (MATTHÄUS, 2010). Tipo I: a luz ativa o sensibilizador, que transfere energia para o ácido graxo, resultando na formação de um radical que pode reagir com o oxigênio tripleto (por exemplo, riboflavina). Tipo II: após a ativação por luz, o sensibilizador reage com oxigênio tripleto para formar oxigênio reativo singleto que, então, reage com a molécula de ácido graxo (por exemplo, clorofila, feofitina).

Estes sensibilizadores são responsáveis por absorver a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$), gerando o estado singleto ($^1\text{O}_2$) (NAWAR, 1996). O oxigênio singleto reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam aldeídos, alcoóis e hidrocarbonetos (SÁ; OLIVEIRA; REGITANO D'ARCE, 2004; SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

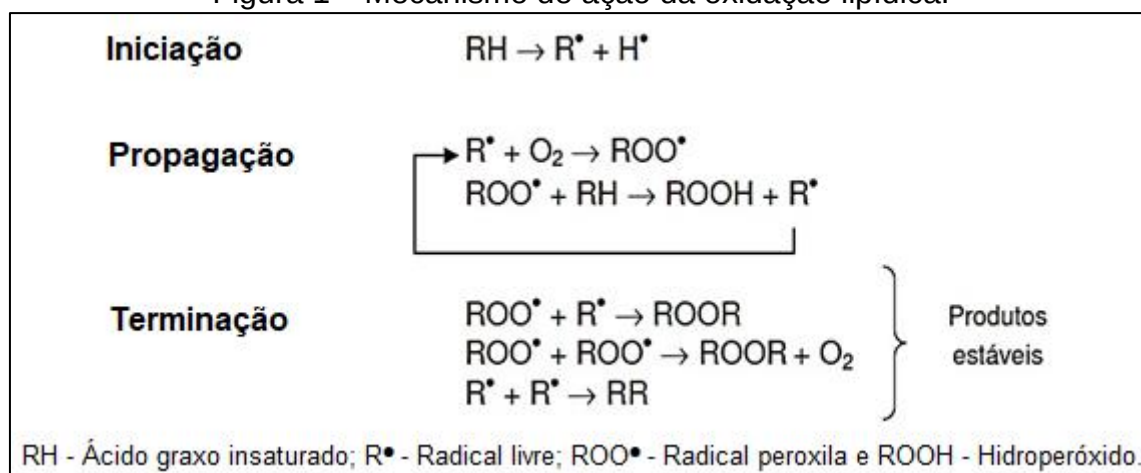
3.2.1.4 Auto-oxidação

A auto-oxidação, também conhecida como peroxidação mediada por radicais livres, é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (TENA *et al.*, 2019). A reação em cadeia radical é responsável por diversas características cinéticas únicas que apresentam desafios na medição e controle da oxidação lipídica, e é parte da razão pela qual a oxidação lipídica é um problema na estabilidade de alimentos durante o armazenamento (SCHAICH *et al.*, 2013).

A oxidação lipídica é autocatalítica, uma vez iniciada, a reação é autopropagadora e autoaceleradora. Entretanto, existem alguns fatores pró-oxidantes como íons de metais pesados, que aceleram a reação e outros fatores, como os antioxidantes, que diminuem a velocidade. A auto-oxidação produz

hidroperóxidos e passa por três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, como mostra a Figura 1. Uma vez que os hidroperóxidos tenham sido formados, podem se decompor em aldeídos e cetonas, sendo principalmente esses produtos de degradação que têm os sabores e aromas associados à rancidez oxidativa (CHOE; MIN, 2006; SCHAICH *et al.*, 2013).

Figura 1 – Mecanismo de ação da oxidação lipídica.



Fonte: Adaptada de Jorge (2009).

A auto-oxidação é produzida devido à presença de oxigênio no ar, o que é muito difícil de evitar. As ligações duplas dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos e gorduras apresentam suscetibilidade a auto-oxidação, dependendo da quantidade e da posição no ácido graxo (TENA *et al.*, 2019).

O primeiro estágio da auto-oxidação, iniciação, é geralmente muito lento, e antes de iniciar há o "período de indução" (TALBOT, 2011). Esta fase é caracterizada pela formação de radicais livres ($R^{\bullet}$), e devido à presença de catalisadores, como 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), ocasionando formação de átomos constituídos por elétrons não pareados nos orbitais externos. A presença de radicais livres torna a molécula altamente reativa e capaz de reagir com qualquer composto situado próximo a sua órbita externa, apresentando uma função oxidante ou redutora de elétrons (JORGE, 2009).

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

livres formados atuam como propagadores da reação, resultando num processo autocatalítico. Os produtos primários da oxidação lipídica (peróxidos e hidroperóxidos) são de natureza instável e, com o decorrer da reação, se decompõem em compostos responsáveis pelo odor característico de ranço, como aldeídos, cetonas e ácidos (SIMIC, 1981).

Por fim, na etapa de terminação, os radicais peroxilas podem formar produtos menos reativos, como peróxidos cíclicos e hidroperóxidos. Estas moléculas podem ser ainda degradadas numa ampla gama de compostos como: aldeídos 4-hidroxi-2-transnonenal e malonaldeído, álcoois, epóxidos, éter e hidrocarbonetos. A etapa de terminação também pode ocorrer quando um radical livre reage com outro ou se divide para formar produtos estáveis (SOCRIER *et al.*, 2019).

Como discutido, a oxidação lipídica pode ocorrer de várias formas, e uma vez iniciada não há como reverter esse processo. Logo, é necessário minimizar a incidência de todos os fatores que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de formação de radicais livres, como a exposição à luz, temperatura elevada, metais, contato com o oxigênio e bloquear a formação de radicais livres por meio da adição de antioxidantes (GROSSHAGAUER; STEINSCHADEN; PIGNITTER, 2019). Estes apresentam capacidade de diminuir a velocidade de reação ou prolongar o período de indução, retardando ou inibindo a reação de oxidação (JORGE; GONÇALVES, 1998).

3.2.2 Avaliação da estabilidade oxidativa

A estabilidade pode ser definida como a resistência de um lípidio à oxidação e à deterioração resultante devido à geração de sabor e odor, causando rancidez oxidativa e diminuindo a qualidade dos alimentos (AHMED *et al.*, 2016). Testes para verificar a estabilidade oxidativa tentam acelerar o processo de oxidação normal para produzir resultados que podem ser traduzidos em parâmetros de qualidade, sendo uma importante ferramenta de controle de qualidade para prever o prazo de validade dos alimentos. Os métodos de estabilidade são particularmente valiosos na pesquisa e avaliação de antioxidantes e seus efeitos na proteção de alimentos contra a oxidação lipídica (FRANKEL, 2012c).

Duas estratégias diferentes podem ser utilizadas para estudar a oxidação de óleos e gorduras: métodos para determinar o estado de oxidação e métodos para determinar a estabilidade oxidativa. O primeiro, consiste em determinar a

concentração ou valor de um parâmetro de qualidade selecionado que é indicativo do processo de oxidação. Esses métodos fornecem informações sobre o estado de oxidação do produto no momento da análise. O outro método é indicado para prever o "prazo de validade" do produto, neste caso, é necessário aplicar métodos para determinar a estabilidade oxidativa, sendo os parâmetros de qualidade estudados em um período de tempo (TENA *et al.*, 2019).

Os métodos para determinar a estabilidade oxidativa seguem diferentes procedimentos para forçar ou acelerar a oxidação e medir a evolução da oxidação com base em diferentes parâmetros químicos. Os métodos mais utilizados são índice de estabilidade do óleo (OSI), também conhecido como Rancimat, método do oxigênio ativo (AOM), método de captação de oxigênio (*Oxidograph* ou *RapidOxy*), teste acelerado em estufa (*Schaal oven test*) e testes reais de armazenamento (GERTZ; KOCHHAR, 2001; RAGNARSSON; LABUZA, 1977; TENA *et al.*, 2019).

3.2.2.1 Teste acelerado em estufa

Testes de armazenamento conduzidos sob condições normais de uso do produto fornecem a determinação mais realista de estabilidade, entretanto, esses testes geralmente tomam um tempo muito grande, desta forma, para avaliações laboratoriais, foi desenvolvido um método de teste de armazenamento acelerado. Os métodos de estabilidade acelerada são projetados para agilizar o processo de manipulação, utilizando-se condições pró-oxidantes, como temperatura, catalisadores de metal, pressão de oxigênio, agitação e exposição à luz, a fim de determinar a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras ou alimentos gordurosos em um curto período de tempo (LIANG; SCHWARZER, 1998).

O teste acelerado em estufa, conhecido como *Schaal Oven Test* é um dos métodos mais utilizados para se avaliar a estabilidade oxidativa. Neste método, o óleo é mantido em estufa com circulação de ar forçado, em temperatura de aproximadamente 60 °C, e é monitorado periodicamente por meio das análises de produtos primários e secundários da oxidação a fim de averiguar a ocorrência de alterações químicas, físicas e sensoriais (GERTZ; KOCHHAR, 2001; PAZZOTI *et al.*, 2018). Um dia de armazenamento sob as condições do teste acelerado em estufa a 60 °C é equivalente a um mês de armazenamento em temperatura ambiente (ABOUGHARBIA *et al.*, 1996; CHONG *et al.*, 2015; DOUNY *et al.*, 2016; EVANS *et al.*, 1973; YIM *et al.*, 2013).

Os resultados deste teste se correlacionam melhor com a vida útil atual porque o ponto final representa um grau menor de oxidação. As determinações de peróxidos, dienos conjugados ou valores de carbonila são mais significativas com óleos aquecidos até 60 °C. Em temperaturas mais altas (100 °C), os resultados dessas determinações tornam-se questionáveis e difíceis de interpretar porque os hidroperóxidos são termicamente decompostos, e reações colaterais que formam polímeros e produtos de degradação tornam-se significativos (FRANKEL, 2012c).

3.2.2.2 Termoxidação

O processo de termoxidação tem como objetivo submeter óleos e gorduras à altas temperaturas (aproximadamente 180 °C), com o intuito de verificar os produtos da oxidação lipídica que podem ser formados durante o processo de fritura, porém, sem a presença do alimento, desta forma, as variáveis a serem consideradas neste processo são a influência da temperatura, oxigênio e tempo de exposição (LUZIA, 2009).

Realizada em altas temperaturas, ou seja, não ocorre durante o armazenamento de óleos e gorduras, a termoxidação é caracterizada por uma diminuição na solubilidade do oxigênio. Desta maneira, a formação de radicais alquila e alcoila é superior aos radicais alquilperoxila, e a formação de compostos diméricos e poliméricos é promovida (TENA *et al.*, 2019).

A química da oxidação em altas temperaturas é muito complexa, uma vez que tanto reações térmicas quanto oxidativas estão envolvidas. Durante a fritura ocorre uma série de reações químicas - hidrólise, oxidação, decomposição térmica e polimerização, que produzem os compostos polares (XU *et al.*, 2019). O mecanismo químico de oxidação térmica é o mesmo que o mecanismo de auto-oxidação, mas a taxa de oxidação térmica é mais rápida do que a taxa de auto-oxidação (MARINOVA *et al.*, 2012).

Com o tempo de aquecimento prolongado, o acúmulo de produtos de deterioração leva a falhas organolépticas e a uma diminuição do valor nutritivo. Diminui a quantidade de ácidos graxos insaturados e aumenta o material polar. Muitos métodos têm sido utilizados para determinar a deterioração de óleos termoxidados, como valor de peróxidos, dienos conjugados, ácidos graxos livres, compostos polares, etc. (MARINOVA *et al.*, 2012).

Óleos vegetais como de oliva (TENA; APARICIO; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2012), canola (TALPUR *et al.*, 2010), girassol (ANWAR *et al.*, 2007; MARMESAT *et al.*, 2012; SEGURA; LÁZARO; IRIGARAY, 2019) e soja (ARANHA; JORGE, 2012; CASAROTTI; JORGE, 2014; FREITAS *et al.*, 2017; JORGE; ANDREO, 2013; JORGE; VERONEZI; DEL RÉ, 2015) foram estudados em experimentos de termoxidação, e esse tipo de processo levou à mudanças na composição de ácidos graxos dos óleos e ao desenvolvimento de peróxidos, que se degradam facilmente em produtos secundários, devido a sua alta instabilidade. A maioria dos produtos secundários tem baixo peso molecular e é volátil, sendo os aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos e furanos os compostos dominantes (LI *et al.*, 2017). A presença de tais produtos de oxidação pode alterar as propriedades físico-químicas dos óleos e deteriorar sua vida útil, valor nutricional, textura, aparência e sabor (MOHANAN; NICKERSON; GHOSH, 2018).

3.2.3 Avaliação da qualidade dos óleos

Os métodos para determinar o estado de oxidação lipídica informam sobre o estado do óleo no momento da análise e baseiam-se na medição de produtos primários e secundários de oxidação, determinados por diferentes parâmetros de qualidade (TENA *et al.*, 2019).

3.2.3.1 Índice de peróxidos

Este é o método mais comumente usado para medir o *status* oxidativo. O índice de peróxidos (IP) fornece informações sobre a qualidade do óleo. É determinado permitindo que os peróxidos no óleo liberem o iodo molecular de uma solução saturada de iodeto de potássio. O iodo liberado é, então, titulado com tiosulfato de sódio (DIJKSTRA, 2015). Em geral, os óleos frescos têm um valor de peróxidos < 10 meq/kg, enquanto que valores entre 30 e 40 meq/kg podem estar associados ao ranço (TENA *et al.*, 2019).

Óleos bem refinados têm valores de IP menores que 1,0 meq/kg. Entretanto, índices acima deste nível podem ser medidos sem encontrar quaisquer sabores desagradáveis significativos, visto que os peróxidos e os hidroperóxidos medidos pelo teste são, em si, geralmente insípidos e precursores das reações. Por outro lado, também é possível ter IP bastante baixo em óleo altamente oxidado e rançoso,

porque os peróxidos são decompostos em aldeídos, cetonas, etc., que fornecem os aromas anormais ao produto. Por essa razão, é importante conhecer o óleo antes de interpretar os resultados (TALBOT, 2011). A ANVISA estabelece como limite máximo de peróxidos em óleos e gorduras refinados de 10 meq/kg (BRASIL, 2021).

3.2.3.2 Dienos conjugados

A determinação de dienos conjugados por espectrofotometria ultravioleta é relacionada ao conteúdo de hidroperóxidos poli-insaturados, que atuam como precursores, sendo absorvidos a 232 nm. Assim como os peróxidos, são produtos primários da oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados formados pelo deslocamento de duplas ligações. Essas medidas são sensíveis e reprodutíveis, mas as informações são úteis apenas para determinar precursores de voláteis formados a partir de óleos poli-insaturados (FRANKEL, 2012c).

3.2.3.3 Índice de *p*-anisidina

O índice de *p*-anisidina (IpA), resultado dos produtos secundários da oxidação, mede a quebra dos peróxidos e formação de aldeídos e cetonas, sendo a medida dos materiais que conferem ranço a óleos e gorduras. Um grama de gordura reage com 100 mL de uma solução de *p*-anisidina em iso-octano e a quantidade de produtos de reação é determinada espectrofotometricamente a 350 nm em uma célula de 10 mm. O IpA é definido como 100 vezes a absorbância da solução resultante desta reação. Assim, espera-se que o óleo refinado fresco tenha um valor de *p*-anisidina abaixo de 10 (MATTHÄUS, 2010).

O teste fornece informações úteis sobre compostos carbonílicos não voláteis formados em óleos durante o processamento. Em óleos processados, pode ser usado para indicar a vida útil aproximada durante armazenamento. Este teste também é útil para estimar a "oxidação oculta", na base de compostos de decomposição de alto peso molecular produzidos durante processamento de óleo vegetal e antes da desodorização (FRANKEL, 2012d).

3.2.3.4 Valor de oxidação total (Totox)

Um parâmetro utilizado para avaliar a qualidade dos óleos comestíveis é o valor totox, também conhecido como valor de oxidação total, que é definido como a soma do valor de anisidina e duas vezes o índice de peróxidos (MATTHÄUS, 2010). Uma justificativa para isso é que existem dois átomos de oxigênio por molécula de peróxido, mas apenas um átomo de oxigênio por molécula de aldeído. Em geral, há um consenso de que o valor totox de um óleo deve ser menor que 10 (TALBOT, 2011), entretanto, há autores que defendem que óleo de boa qualidade deve ter um valor totox inferior a 4 (FRANKEL, 2012d) e autoridades oficiais da indústria sugeriram valor de totox de 30 como um limite máximo (MATTHÄUS; HAASE; UNBEHEND, 2009).

3.2.3.5 Método do ácido tiobarbitúrico (TBA)

Esta determinação informa sobre os produtos secundários da oxidação responsáveis pelos aromas anormais nos lípidos, baseia-se na reação entre o TBA e os aldeídos, principalmente o malonaldeído, resultando em um complexo de cor vermelha com absorção máxima a 532 nm. Assim, a formação de malonaldeído, resulta dos hidroperóxidos formados a partir de ácidos graxos poli-insaturados, com três ligações duplas (trieno) ou mais (TENA *et al.*, 2019).

Este método não é tão específico e os resultados podem ser enganosos porque muitos produtos primários e secundários da oxidação formam substâncias reativas ao TBA. Este teste é mais sensível com gorduras poli-insaturadas contendo três ou mais ligações duplas e não sensíveis para os produtos de oxidação dos ácidos oleico e linoleico. Os resultados superestimam a quantidade de oxidação lipídica, porque materiais estranhos em alimentos como produtos de reação de escurecimento, produtos de degradação de proteína e açúcar interferem no teste de TBA (FRANKEL, 2012c).

3.2.3.6 Acidez

A rancidez hidrolítica, oriunda de processos degradativos, podem dar origem a ácidos graxos livres. A acidez livre presente no óleo decorre da presença de ácidos, e está intimamente relacionada com o estado de conservação do produto.

Esses ácidos graxos contribuem para a formação de fumaça durante o processo de fritura, além de contribuir para uma oxidação lipídica mais rápida e para a formação de ranço no caso de ácidos graxos de cadeia curta (JORGE, 2009; O'BRIEN, 2009).

O valor de acidez de um óleo é determinado por titulação de uma solução do óleo em éter dietílico com uma solução alcoólica de hidróxido de sódio ou potássio. É expresso como a quantidade de KOH (em mg) para neutralizar 1 g de óleo. Muitas vezes, o valor de ácido é convertido em um conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) pela multiplicação do valor de ácido com um fator que equivale ao peso molecular do ácido graxo em questão (geralmente ácido oleico) dividido por dez vezes o peso molecular do hidróxido de potássio (56,1) (DIJKSTRA, 2015). A legislação brasileira preconiza como limite máximo de 0,6 mg KOH/g em óleos e gorduras refinados (BRASIL, 2021).

3.2.3.7 Ganho de massa

A análise do ganho de massa é empregada para verificar a quantidade de oxigênio adicionada às moléculas insaturadas da amostra lipídica e também para acompanhar a formação de hidroperóxidos durante a oxidação. Este método consiste em medir o aumento de peso de uma amostra de óleo devido à absorção de oxigênio. O teste não é sensível e o ponto final é questionável porque requer um nível de oxidação muito alto que está além do ponto onde a deterioração do sabor ocorre, especialmente com óleos vegetais contendo ácido linoleico e óleos de peixe, contendo ácidos graxos ômega-3 (FRANKEL, 2012c).

3.2.3.8 Compostos polares totais

O teor de compostos polares totais é um indicador preciso e confiável da degradação oxidativa em óleos submetidos ao processo de fritura ou à altas temperaturas (LI *et al.*, 2017). Os compostos polares consistem principalmente de oligômeros de triacilgliceróis oxidados, dímeros de triacilgliceróis oxidados, monômeros de triacilgliceróis oxidados, diacilgliceróis e ácidos graxos livres. Estes compostos podem ser isolados e quantificados pelo método de cromatografia de exclusão de tamanho de alto desempenho (XU *et al.*, 2019).

Entretanto, existem testes rápidos, como Fri-check, Testo 265 e Viscofrit, disponíveis para a avaliação do óleo de fritura, baseados em mudanças na

constante dielétrica, que é conectada ao nível de compostos polares no óleo. As medidas de verificação de temperatura são baseadas em mudanças na densidade do óleo, viscosidade e tensão interfacial. O método é confiável e os resultados se correlacionam bem com aqueles obtidos pela determinação oficial de compostos polares totais (OSAWA *et al.*, 2012).

De acordo com as leis ou regulamentos do óleo de fritura, o teor máximo de compostos polares totais foi fixado em 24% na Alemanha; 25% no Brasil, Bélgica, França, Portugal, Itália e Espanha; 27% na Austrália, China e Suíça (BRASIL, 2004; LI *et al.*, 2019). No entanto, com base na legislação internacional, quando o teor de compostos polares totais atinge 25%, o óleo de fritura é considerado impróprio para o consumo (OSAWA *et al.*, 2012).

3.2.3.9 Índice de iodo

Este método mede o número de ligações insaturadas presentes nos óleos, é expresso em gramas de iodo que reage com as ligações duplas presentes em 100 g de gordura ou óleo. O óleo ou gordura é dissolvido em ciclohexano e ácido acético, então a solução de monocloreto de iodo em ácido acético, conhecida como “solução de Wijs”, é adicionada em excesso para acelerar a reação. O excesso de monocloreto de iodo é decomposto em iodo por adição de uma solução aquosa de iodeto de potássio. O iodo é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (DIJKSTRA, 2015).

O declínio no valor de iodo é usado para monitorar a redução de ácidos dienólicos durante o curso da auto-oxidação. À medida que o processo de oxidação avança, o número de insaturação diminui e, em consequência, o valor do iodo também diminui (TENA *et al.*, 2019).

3.2.3.10 Índice de estabilidade oxidativa

O índice de estabilidade oxidativa de um óleo é determinado em equipamento denominado Rancimat®. No equipamento, as amostras de óleo são mantidas a uma temperatura definida e o ar é borbulhado através da amostra a uma taxa definida. O ar que sai da amostra é borbulhado através de água destilada, cuja condutividade é monitorada. Nos estágios iniciais da medição, essa condutividade dificilmente muda, mas depois de um certo período, chamado de “período de indução”, aumenta porque

o ar removeu os ácidos voláteis, como o ácido fórmico, da amostra de óleo, por oxidação térmica (DIJKSTRA, 2015).

Os testes automatizados de Rancimat® podem ser executados a temperaturas variando de 100-140 °C, e os gases efluentes são conduzidos por meio de conexões para recipientes contendo água deionizada. O OSI é definido como o tempo em horas necessário para atingir a mudança máxima de condutividade (FRANKEL, 2012c).

A oxidação lipídica pode ser monitorada usando diferentes indicadores. Na maioria dos casos, devido à complexidade da reação oxidativa, uma mudança concomitante em vários índices oxidativos é geralmente observada. É conveniente monitorar pelo menos um índice de medida de composto primário e um secundário para ter uma imagem mais clara da situação de oxidação (MANZOCCO *et al.*, 2016).

3.2.3.11 Análise de voláteis por cromatografia a gás

Esta abordagem está mais relacionada com a avaliação do sabor e é adequada para comparação com resultados de testes de painel sensorial. Embora seja mais preciso que métodos sensoriais, os resultados variam com diferentes óleos insaturados, e com aditivos diferentes, tais como antioxidantes e inativadores de metais. Este método fornece dados úteis sobre a origem dos voláteis e precursores de sabor. Enquanto voláteis totais e individuais podem ser correlacionados com o tempo de oxidação (FRANKEL, 2012c).

3.2.3.12 Métodos sensoriais

O parâmetro mais importante para a avaliação de óleos comestíveis é a avaliação sensorial, porque o produto tem que se adequar ao gosto do consumidor, caso contrário, não tem chance no mercado (FRANKEL, 2012c).

A avaliação sensorial pode ser conduzida por um painel com um grande número de consumidores inexperientes que avaliam o produto em relação a gostos e desgostos. O resultado não diz nada sobre defeitos sensoriais do óleo resultante da deterioração, mas reflete a aceitação e a preferência do consumidor pelo produto. Também pode ser realizada por um grupo treinado de provadores, que já estão familiarizados com o produto, e assim, conseguem perceber possíveis alterações nos óleos (MATTHÄUS, 2010).

Esses são alguns dos métodos disponíveis para determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais e são, portanto, parâmetros que podem ser analisados principalmente, quando os antioxidantes estão sendo avaliados quanto à eficácia em retardar a rancidez nesses produtos.

3.3 Antioxidantes

A rancidez oxidativa é uma grande preocupação da indústria alimentícia, e é por isso que profissionais da área estão sempre buscando novos e melhores antioxidantes, para evitar a oxidação e, assim, suprimir a rancidez. Antioxidantes são compostos cuja afinidade por oxigênio é maior que a dos lipídios nos alimentos, assim, eles funcionam preferencialmente esgotando o suprimento de oxigênio absorvido no produto (BALL; HIL; SCOTT, 2019).

Segundo Halliwell (1990), um antioxidante pode ser definido como “uma substância que, quando presente em baixas concentrações comparada com aquelas de um substrato oxidável, atrasa ou previne significativamente a oxidação desse substrato”.

Os antioxidantes encontrados nos alimentos são uma categoria heterogênea de moléculas, compostos ou sistemas que podem interagir com segurança com os radicais livres e encerrar a reação em cadeia antes que as moléculas vitais sejam danificadas (OROIAN; ESCRICHE, 2015). Por sua função, ou modo de ação, os antioxidantes podem ser classificados como: (1) sequestradores de radicais livres (ou terminadores), que são inibidores da formação de radicais livres na fase de iniciação e disjuntores de cadeia que interrompem a fase de propagação; (2) quelantes de metais que podem converter íons metálicos em formas estáveis não disponíveis para transferência de elétrons; (3) extintores de oxigênio singlete que levam oxigênio ao estado fundamental; (4) sinergistas (ou regeneradores) que aumentam a atividade ou regeneram outros antioxidantes em uma mistura; (5) agentes redutores que doam um elétron a outros compostos oxidáveis; ou (6) inibidores enzimáticos que inativam enzimas oxidativas (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2018; TSAO, 2015).

A eficácia antioxidativa destes compostos depende das suas características químicas e localização física dentro de um alimento (proximidade de fosfolipídios membranares, interfaces de emulsão ou na fase aquosa). Antioxidantes têm diversas propriedades biológicas, como efeitos anti-inflamatórios, anticarcinogênicos

e antiateroscleróticos, reduzem a incidência de doenças coronarianas e contribuem para a manutenção do intestino (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

Os principais pré-requisitos para o uso de um composto ou uma mistura de compostos como antioxidantes são que este deve ser toxicologicamente inofensivo, eficaz mesmo em baixas concentrações, não ter cheiro e/ou gosto, não apresentar influência no alimento, ser solúvel em óleo com uma distribuição homogênea e estável durante o processamento (MATTHÄUS, 2010).

Métodos utilizados para investigar a atividade antioxidante de fenóis são baseados em reações de transferência de um único elétron ou átomo de hidrogênio. Para medir a capacidade antioxidante, o ensaio de 2,2'-azinobis (3 etilbenzotiazilina-6-sulfonato) (ABTS), bem como a capacidade de absorção de radicais livres de oxigênio, o radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH[•]) e propriedades antioxidantes redutoras FRAP são os métodos mais comumente usados (GROSSHAGAUER; STEINSCHADEN; PIGNITTER, 2019). Segundo Frankel (2013a), os métodos usados para avaliar antioxidantes em alimentos são complexos por muitos fatores:

(i) O uso de diferentes substratos lipídicos tem um impacto significativo sobre a atividade de vários antioxidantes, de acordo com sua natureza hidrofílica ou lipofílica.

(ii) As propriedades de solubilidade e partição afetam a atividade dos antioxidantes em sistemas heterogêneos, onde são distribuídos de forma diferente entre fase aquosa, fase lipídica com surfactante e micelas.

(iii) Diferentes resultados podem ser obtidos em diferentes temperaturas, porque o mecanismo de oxidação e decomposição de hidroperóxidos e a solubilidade do oxigênio mudam com a temperatura.

(iv) Diferentes métodos usados para seguir a oxidação podem dar resultados variados de acordo com os diferentes efeitos dos antioxidantes na formação de hidroperóxidos e sua decomposição.

Muitos países têm regulamentos restritos sobre a aplicação de antioxidantes sintéticos ou naturais em relação ao composto e à concentração, além disso, as aprovações regulamentares para a maioria dos compostos não estão disponíveis. Por este motivo, apenas um pequeno número de antioxidantes é utilizável na prática. Alguns antioxidantes sintéticos, como galato de propila (GP), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) ou terc-butil-hidroquinona (TBHQ), são permitidos em alguns tipos de alimentos (MATTHÄUS, 2010). No entanto, como os antioxidantes sintéticos são suspeitos de serem toxicologicamente inseguros, está

cada vez maior o interesse por antioxidantes de fontes naturais (BAO; CHEN; LIU, 2019; BAŞTÜRK *et al.*, 2018; GROSSHAGAUER; STEINSCHADEN; PIGNITTER, 2019; MANZOCCO *et al.*, 2016).

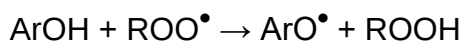
3.3.1 Sintéticos

Existem muitos compostos sintéticos que exibem melhor atividade antioxidante do que antioxidantes naturais, e estes são mais facilmente disponíveis. Têm sido utilizados em uma ampla variedade de produtos alimentares e são principalmente compostos fenólicos, sendo os mais comuns TBHQ, BHA, BHT, GP, além do galato de octila (GO) e galato dodecila (GD) (MAKAHLEH; SAAD; BARI, 2015).

Os quatro principais antioxidantes sintéticos em uso são submetidos a um limite de "boas práticas de fabricação" de 0,02% do teor de gordura ou óleo do alimento. O BHA e o BHT têm sido usados em produtos alimentícios desde o final dos anos 50, enquanto o TBHQ foi autorizado a ser utilizado em alimentos somente em 2004 na Europa, mas em alguns países como no Japão, ainda não foi aprovado (MAKAHLEH; SAAD; BARI, 2015).

Os antioxidantes que são estáveis ao calor têm a propriedade referida como "transporte", como exemplos temos o BHA e o BHT, que são razoavelmente estáveis ao calor e são frequentemente utilizados para a estabilização de gorduras em produtos assados e fritos. Já o TBHQ é o antioxidante mais adequado para óleos vegetais e os galatos possuem a desvantagem de serem sensíveis ao calor e tendem a formar compostos escuros (POKORNY *et al.*, 2010b).

Segundo Makaehleh, Saad e Bari (2015), a degradação de compostos à base de carbono é normalmente causada pela iniciação do radical peroxila ($\text{ROO}^\bullet$), seguida pela reação com o oxigênio molecular para gerar mais radicais peroxila. Esse processo (conhecido como auto-oxidação) pode se propagar e gerar mais peróxidos e radicais livres. Os antioxidantes fenólicos são eficazes na inibição do processo de oxidação prendendo os radicais peroxila. O fenol doa um átomo de hidrogênio e termina a propagação de mais reações radicais, como mostrado abaixo:



Uma propriedade única desses antioxidantes são seus efeitos sinérgicos. Alguns antioxidantes, como o BHA e o BHT, são usados em combinação com outros para potencializar o seu efeito. Como exemplo, o BHA é eficaz se usado isoladamente em óleo e gordura animal, mas sua eficácia aumenta significativamente quando aplicada com outros antioxidantes, como o GP (MAKAHLEH; SAAD; BARI, 2015; POKORNY *et al.*, 2010b).

O uso desses antioxidantes sintéticos está se tornando muito limitado e em alguns países já são proibidos devido às preocupações com sua toxicidade, pois mesmo em baixos níveis, possuem efeitos negativos sobre a saúde durante longos períodos de tempo (MELO *et al.*, 2016). Este problema levou a indústria alimentícia a procurar por antioxidantes alternativos, especialmente naturais de origem vegetal, para serem usados em sistemas alimentares para aumentar a vida útil dos lipídios e alimentos contendo lipídios (THOO *et al.*, 2013).

3.3.2 Naturais

Os antioxidantes abrangem diferentes classes de compostos que podem interferir nos ciclos oxidativos para inibir ou retardar o dano oxidativo das biomoléculas. Os tecidos vegetais foram considerados fontes naturais de antioxidantes por conterem diferentes tipos de compostos como vitaminas (ácido ascórbico, tocoferóis), carotenoides (taninos condensados, xantofilas e carotenos), flavonoides (flavonas, isoflavinas, flavonóis, flavanóis, flavanonas), ácidos fenólicos (ácido hidroxil benzóico e ácido cinâmico), álcoois fenólicos, estilbenos, lignanos, taninos, antioxidantes contendo enxofre e compostos neoformados (melanoidinas) (CÖMERT; GÖKMEN, 2018; DASGUPTA; KLEIN, 2014; OROIAN; ESCRICHE, 2015).

Por muito tempo, as pesquisas foram focadas na capacidade antioxidante dos tocoferóis, ácido ascórbico e carotenoides, entretanto, descobriu-se que compostos fenólicos eram mais poderosos do que os outros. Mais de 8.000 estruturas fenólicas foram relatadas e estão amplamente dispersas por todo o reino vegetal, muitas ocorrem nos alimentos. Sendo considerados os mais numerosos e onipresentes grupos de metabólitos secundários de plantas, podendo ser subdivididos em seis grupos gerais: flavonoides, ácidos fenólicos, álcoois fenólicos, estilbenos, lignanas e taninos (CÖMERT; GÖKMEN, 2018; OROIAN; ESCRICHE, 2015).

Compostos fenólicos são comumente encontrados em ervas, frutos, legumes, grãos e cereais. Muitos desses compostos fenólicos são responsáveis pela cor atraente de folhas, frutos e flores (LEOPOLDINI; RUSSO; TOSCANO, 2011). Além das fontes *in natura*, a maioria dos resíduos agroindustriais contém uma variedade de compostos que, através de diferentes mecanismos, podem prevenir danos oxidativos quando adicionados a alimentos contendo lipídios (MELO *et al.*, 2016). Ficou demonstrado que possuíam possíveis propriedades antioxidantes devido ao seu anel aromático, que poderia estabilizar e deslocar um elétron desemparelhado em sua estrutura (CÖMERT; GÖKMEN, 2018).

Leopoldini, Russo e Toscano (2011) propuseram o mecanismo para a atividade antioxidante dos polifenóis. Como antioxidantes primários, os polifenóis inativam os radicais livres de acordo com os mecanismos de transferência de átomos de hidrogênio e de transferência de elétrons simples. Primeiramente, a molécula de polifenol inativa os radicais livres de acordo com a transferência de átomos de hidrogênio e com mecanismos únicos de transferência de elétrons. O mecanismo de transferência de átomos de hidrogênio supõe que o antioxidante, ArOH, reage com o radical livre, R•, com transferência de átomos de hidrogênio: $\text{ArOH} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{ArO}^\bullet + \text{RH}$. O outro mecanismo, a transferência única de elétrons, supõe que o oxidante doa um elétron para a molécula antioxidante: $\text{ArOH} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{ArOH}^{\bullet+} + \text{R}^-$. Os produtos de reação dos dois mecanismos são uma espécie inofensiva (RH), um radical oxidado (ArO•), um radical de cátion (ArOH⁺) e uma espécie energeticamente estável (R⁻).

Os antioxidantes naturais são geralmente preferidos pelos consumidores e podem obter aprovação legislativa mais facilmente do que os aditivos sintéticos. No entanto, o fato de uma substância ser comumente encontrada em um alimento não garante que seja totalmente atóxica. Os antioxidantes sintéticos são testados quanto a efeitos carcinogênicos ou mutagênicos, mas muitos compostos alimentares naturais ainda não foram testados, por isso o uso de antioxidantes naturais em alimentos para prevenir a oxidação lipídica é limitado (POKORNY *et al.*, 2010b). Além disso, metodologias de extração, purificação, identificação e quantificação de antioxidantes usando técnicas ecologicamente corretas e mais econômicas precisam ser aprimoradas ou desenvolvidas para melhorar o rendimento da extração (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

3.3.3 Sinergismo

Sabe-se que muitas combinações de antioxidantes conferem mais proteção contra a oxidação lipídica do que a soma das atividades dos componentes usados separadamente. A inibição sinérgica efetiva pode ser alcançada se a iniciação e a propagação forem suprimidas (FRANKEL, 2013b).

O sinergismo pode ser definido como a ação coordenada ou correlacionada de duas ou mais estruturas, agentes ou processos fisiológicos, de modo que a ação combinada seja maior que a soma de cada um atuando separadamente (SONAM; GULERIA, 2017).

Segundo Tsao (2015), embora existam três tipos distintos de interações antioxidantes, a interação sinérgica é de maior interesse, pois pode ter várias vantagens, como: (i) aumento da eficácia que leva a maior qualidade e vida útil prolongada dos alimentos; (ii) quantidade reduzida de antioxidantes necessários, com menor custo de produção; (iii) uso reduzido ou substituição total de antioxidantes sintéticos, que podem ter efeitos adversos à saúde; e (iv) combinações sinérgicas podem fornecer uma distribuição mais completa de antioxidantes em alguns alimentos.

Observa-se geralmente sinergismo significativo quando se utilizam antioxidantes de quebra de cadeia juntamente com inibidores preventivos, como decompositores de hidroperóxidos, quelantes de metal e supressores de oxigênio singlete; a maioria dos sinergistas age de várias maneiras diferentes (POKORNY *et al.*, 2010b).

Uma mistura de α -tocoferol com fostatidiletanolamina (pertencente a classe dos fosfolipídeos) apresenta maior atividade antioxidante, resultando em proteção sinérgica efetiva contra a oxidação lipídica. Em geral, a presença de uma forte função geradora de ácido e próton é importante para esse sinergismo. Além de reforçar a atividade antioxidante dos tocoferóis, alguns fosfolipídeos também têm efeitos sinérgicos através do aumento da atividade antioxidante dos flavonoides nos lipídios dos alimentos. A fostatidiletanolamina também é um potente sinergista com antioxidantes sintéticos, como propilenoglicol, BHA, BHT e TBHQ a temperaturas elevadas (acima de 80 °C), mas tem pouca ação sinérgica em temperaturas mais baixas (FRANKEL, 2013c).

O efeito sinérgico dos ácidos cítrico e fítico é atribuído à quelação de metais. Outros ácidos polivalentes, como os ácidos tartárico, málico, glucônico, oxálico,

succínico e hidroxiglutarico, bem como trifosfato de sódio e pirofosfato, também possuem propriedades sinérgicas semelhantes às do ácido cítrico. O ácido ascórbico demonstrou ser um eliminador eficaz de radicais de superóxido, peróxido de hidrogênio, hidrocloreto, radical hidroxila, radical peroxila e oxigênio singlete; pode proteger contra a peroxidação lipídica prendendo o radical peroxila na fase aquosa antes que ele possa entrar na membrana lipídica das lipoproteínas; além de atuar como um sinergista com tocoferóis regenerando ou restaurando suas propriedades antioxidantes. O palmitato de ascorbila lipofílico mostrou-se não apenas sinérgico para α -tocoferol, mas também para atuar como um inibidor de aprisionamento radical (POKORNY *et al.*, 2010b).

O sinergismo também é observado entre dois antioxidantes de quebra de cadeia de diferentes atividades, como BHA e BHT ou BHA e galato de propila. Esse sinergismo pode ser explicado por um aumento na estabilidade oxidativa dos antioxidantes pela proteção mútua dos radicais antioxidantes em uma mistura. Outro tipo de sinergismo é observado com misturas de compostos fenólicos e lecitina polióis e aminoácidos. Esses componentes sinérgicos podem atuar como eliminadores de metais. A lecitina também pode se comportar por suas propriedades emulsificantes para melhorar o contato entre os antioxidantes fenólicos polares e o substrato lipídico menos polar (FRANKEL, 2013b).

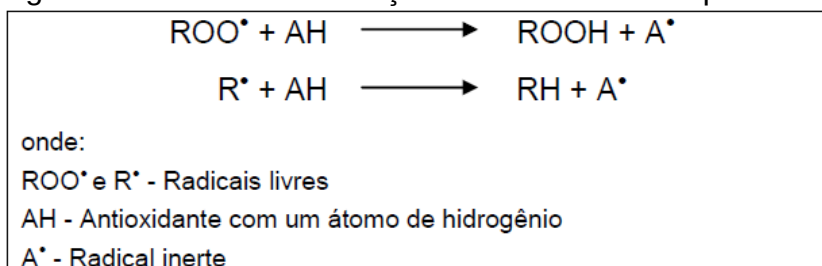
A combinação de antioxidantes de diferentes tipos pode ser vantajosa porque pode levar a efeitos sinérgicos, não só aumentando significativamente a eficácia da conservação de alimentos, mas também reduzindo a quantidade de aditivos alimentares necessários, particularmente os antioxidantes sintéticos, que estão relacionados a problemas de saúde (TSAO, 2015).

3.3.4 Mecanismo de ação

Antioxidantes podem inibir ou retardar a oxidação de duas maneiras por eliminação de radicais livres, caso em que o composto é descrito como um antioxidante primário; ou por um mecanismo que não envolve a eliminação direta de radicais livres, caso em que o composto é antioxidante secundário (POKORNY *et al.*, 2010a). Deve-se ressaltar que também existem antioxidantes de função mista que podem atuar como primários e secundários, como os polifenóis naturais (TSAO, 2015).

Os primários incluem compostos com estrutura fenólica, que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação, pela doação de átomos de hidrogênio para estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia (SIMIC; JAVANOVIC, 1994). Esses componentes são consumidos durante o período de indução. A Figura 2 representa o mecanismo de ação para os antioxidantes primários.

Figura 2 – Mecanismo de ação dos antioxidantes primários.



Fonte: Adaptado de Jorge (2009).

Antioxidantes sintéticos, como BHA, BHT, GP e TBHQ têm sido utilizados como antioxidantes primários para deter radicais livres e controlar a oxidação e o desenvolvimento de sabores estranhos (SHAHIDI, 2015).

Antioxidantes secundários são considerados antioxidantes preventivos que retardam a taxa de iniciação da oxidação por ligação de oxigênio do ar ou íons de metais catalíticos para retardar a oxidação. Os antioxidantes secundários são diferentes dos antioxidantes primários, pois não convertem os radicais livres em produtos não reativos mais estáveis (TSAO, 2015).

Os antioxidantes secundários são aqueles que neutralizam os catalisadores pró-oxidantes. Estes incluem vários mecanismos como: quelantes de íons metálicos pró-oxidantes (por exemplo, ferro e cobre), exemplificados pelo ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e ácido cítrico, desativam espécies reativas tais como oxigênio singlete (por exemplo, β -caroteno), remoção de oxigênio, conversão de hidroperóxidos em espécies não radicais ou absorção da radiação UV (SHAHIDI, 2015).

Normalmente, os antioxidantes secundários só apresentam atividade antioxidante quando um segundo componente menor está presente. Isso pode ser observado no caso de agentes sequestrantes, como o ácido cítrico, que são eficazes apenas na presença de íons metálicos e, agentes redutores, como o ácido ascórbico, que são eficazes na presença de tocoferóis ou outros antioxidantes primários (POKORNY *et al.*, 2010a).

O efeito da concentração de antioxidantes nas taxas de auto-oxidação depende de muitos fatores, incluindo a estrutura do antioxidante, as condições de oxidação e a natureza da amostra sendo oxidada. Muitas vezes, os antioxidantes fenólicos perdem sua atividade em altas concentrações e se comportam como pró-oxidantes (SHAHIDI, 2015).

3.4 Uva

A uva (*Vitis spp.*) classifica-se entre os cinco principais frutos em termos de produção global (MUHLACK; POTUMARTHI; JEFFERY, 2018), basicamente por ser matéria-prima de vários produtos, como sucos, vinho, passas, geleia, entre outros e o próprio consumo do fruto *in natura*. Existem cerca de 60 espécies de uvas, a maioria das quais são encontradas nas zonas temperadas do Hemisfério Norte, distribuídas quase igualmente entre a Ásia e a América (ZHU *et al.*, 2015).

Trata-se de uma fonte rica em carboidratos, ácidos orgânicos, vitaminas e minerais, mas o mais importante, os polifenóis. Polifenóis, tais como flavonóis (quercetina, kaempferol, miricetina), flavanóis (catequinas, epicatequinas), antocianinas (malvidina 3-O-glucoside, peonidina 3-O-glucoside, petunidina 3-O-glucoside) e estilbenos (resveratrol), estão predominantemente distribuídos nas cascas, sementes, caules e folhas das uvas (DENG; PENNER; ZHAO, 2011; PINTAĆ *et al.*, 2018; TOURNOUR *et al.*, 2015).

A uva é um dos frutos que possui concentrações significativas de compostos fenólicos, principalmente os flavonoides, e estes fazem parte de uma das principais classes de compostos antioxidantes naturais, seja nas formas livres ou complexadas. Estes compostos foram identificados e quantificados em diversos frutos e vegetais, e apresentam alta correlação com a atividade antioxidante (ZHANG *et al.*, 2017).

Estes compostos bioativos são conhecidos por seus vários efeitos benéficos para a saúde, possuindo muitas atividades biológicas, tais como propriedades antioxidantes, cardioprotetoras, anticâncer, anti-inflamatórias, antienvelhecimento e antimicrobiana, desta forma tornou-se uma fonte rica e barata para aproveitar esses componentes (PEIXOTO *et al.*, 2018; PORTO; NATOLINO; DECORTI, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2015).

No Brasil, o cenário vitivinícola apresenta uma grande diversidade de castas, e é comum o uso de uvas não viníferas (*Vitis labrusca* e híbridos). As principais

variedades utilizadas para a elaboração de vinhos no Brasil são Isabel, Concord e Bordô de *V. labrusca*. No entanto, o melhoramento genético permitiu a utilização de outras variedades, principalmente híbridas, como a BRS Lorena e Niágara Rosada (TECCHIO *et al.*, 2020).

3.4.1 BRS Lorena

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária da Uva e do Vinho lançou variedades de uvas híbridas adaptadas às condições específicas exigidas pelas novas regiões produtoras de uvas emergentes do Brasil. Em 2001, como alternativa para elaboração de vinhos brancos, foi desenvolvida a cultivar BRS Lorena, um híbrido obtido a partir do cruzamento entre Malvasia Bianca x Seyval (BARCIA *et al.*, 2014).

A cultivar BRS Lorena possui alta fertilidade de gemas e com tolerância às principais doenças da videira. É recomendada para regiões com similaridade climática como a Serra Gaúcha, onde apresenta as seguintes características químicas: 20 a 22°Brix e acidez titulável entre 100 e 110 meq/L (CAMARGO; MAIA; RITSCHHEL, 2010).

A caracterização dos compostos aromáticos de vinhos da cultivar BRS Lorena, mostrou teores de terpenos superiores aos níveis de percepção olfativa em mostos, sendo que a nota média dos degustadores tem sido maior para vinhos elaborados sem maceração (PEDRO JÚNIOR *et al.*, 2013). Além disso, a vinificação da uva BRS Lorena resulta em vinho com maior conteúdo de antioxidantes, apresentando também mostos de alta produtividade, ricos em açúcar e relativamente ácidos, adequados para a produção de vinhos brancos de mesa aromáticos, frisantes e destilados (CAMARGO; MAIA; RITSCHHEL, 2010).

A BRS Lorena é uma variedade de uva branca, portanto, não contém antocianinas e em estudo realizado por Barcia *et al.* (2014), detectou-se 12 flavonóis, oito derivados do ácido hidroxicinâmico e três estilbenos na composição polifenólica.

3.4.2 Niágara Rosada

A uva Niágara Rosada é o resultado de uma mutação somática natural da Niágara Branca (*Vitis labrusca* L. x *Vitis vinifera* L.) observada em 1933 nos vinhedos

localizados no atual município de Louveira-SP, passando, assim, a ser considerada o padrão de uva para mesa paulista (GOMES; FERRAZ; CIPOLLI, 2013).

No Brasil, a cultivar é amplamente produzida, principalmente para consumo *in natura*, apresenta polpa mucilagínosa, sabor aframboesado, cor atraente, aroma agradável, característica das uvas americanas, cachos médios cheios com fraca aderência de bagas, podendo alcançar entre 17° e 19°Brix, com baixa acidez (MAIA; RITSCHER; LAZZAROTTO, 2018).

Com essas características, aliadas à boa aceitação no mercado nacional, vem substituindo as uvas de mesa europeias em áreas onde as doenças causam sérios danos aos vinhedos (GOMES *et al.*, 2021; SANCHEZ-RODRIGUEZ; SPÓSITO, 2020)

Em trabalho desenvolvido por Abe *et al.* (2007) foram encontrados cianidina do grupo das antocianinas; em relação aos flavonoides: catequina, epicatequina, quercetina e caempferol; no conteúdo de fenólicos, os ácidos hidroxicinâmicos; e resveratrol.

3.4.3 Vinificação

A produção de vinho é uma das atividades agrícolas mais importantes em todo o mundo. Cerca de 80% do rendimento da uva são utilizados para a produção de vinho (ZHU *et al.*, 2015). Estima-se que para cada 6 L de vinho, 1 kg de bagaço de uva é produzido (TOURNOUR *et al.*, 2015). A vinificação envolve todas as etapas realizadas durante a elaboração do vinho a partir de uvas. É uma atividade sazonal, realizada principalmente durante o outono, onde cerca de 60-70% dos fluxos líquidos gerados são obtidos três meses após o início do processo (DEVESA-REY *et al.*, 2011).

O processo de vinificação é diferente para os vinhos tintos e brancos, porque o mosto de uva branca geralmente não é fermentado com as partículas sólidas de uva que é oposto ao mosto tinto, mas também difere entre as vinícolas que frequentemente aplicam sua própria prática de fabricação (PINTACÉ *et al.*, 2018).

Durante o processo de vinificação, resíduos sólidos denominado como bagaço de uva são gerados após a extração do suco para fermentar o vinho branco, e após a fermentação e prensagem para vinho tinto (MUHLACK; POTUMARTHI; JEFFERY, 2018).

No processamento do vinho tinto, as uvas estão totalmente presentes na fermentação e o suco e o bagaço são fermentados juntos. A presença da casca durante esta fase é responsável por fornecer pigmentos como antocianinas, necessários para criar a cor vermelha do vinho. No processo de vinificação branca, o bagaço não está presente na fermentação. Nesse caso, apenas o suco é fermentado após a prensagem. Por esta razão, o bagaço do processo de produção de vinho branco tem mais polpa e açúcar residual quando comparado ao bagaço de vinho tinto. A prensagem do vinho tinto ocorre somente após a fermentação, que é realizada a 28-30 °C, por uma ou duas semanas, e consiste na conversão de açúcar em álcool por leveduras (BERES *et al.*, 2017).

Os compostos polifenólicos presentes na transferência da uva para o vinho durante a etapa de maceração, dependem das características do processo de vinificação, por exemplo, tempo de maceração, temperatura, intensidade e duração da prensagem, uso de enzimas de maceração e estirpe de levedura. No entanto, uma alta proporção de polifenóis ainda permanece nos subprodutos sólidos da produção de vinho ou bagaço de uva (BARCIA *et al.*, 2014; PEDRAS *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Além disso, a composição química da baga depende da variedade da uva, do tipo de solo, localização, condições de fertilização, período de colheita, dos fatores agroclimáticos e das técnicas de vinificação aplicadas, como citado anteriormente (BERES *et al.*, 2017; PINTACÉ *et al.*, 2018).

3.4.4 Bagaço de uva

O bagaço de uva é o resíduo orgânico sólido do processo de vinificação, consiste em cascas, sementes e caules, respectivamente, cerca de 72, 17 e 11% da matéria seca total (TOSCANO *et al.*, 2013). É um material lignocelulósico complexo, e um dos resíduos de adega mais abundante e sem valor agregado, gerado após o processo de prensagem (DEVESA-REY *et al.*, 2011). Mas como cerca de 70% dos compostos fenólicos da uva permanecem no bagaço, este vem sendo cada vez mais estudado, para melhor aproveitamento (BERES *et al.*, 2017; MUHLACK; POTUMARTHI; JEFFERY, 2018; PORTO; NATOLINO; DECORTI, 2015).

Segundo Toscano *et al.* (2013), o subproduto mais importante, independente do processo de vinificação, é o bagaço de uva (Figura 3), que pode ser classificado como:

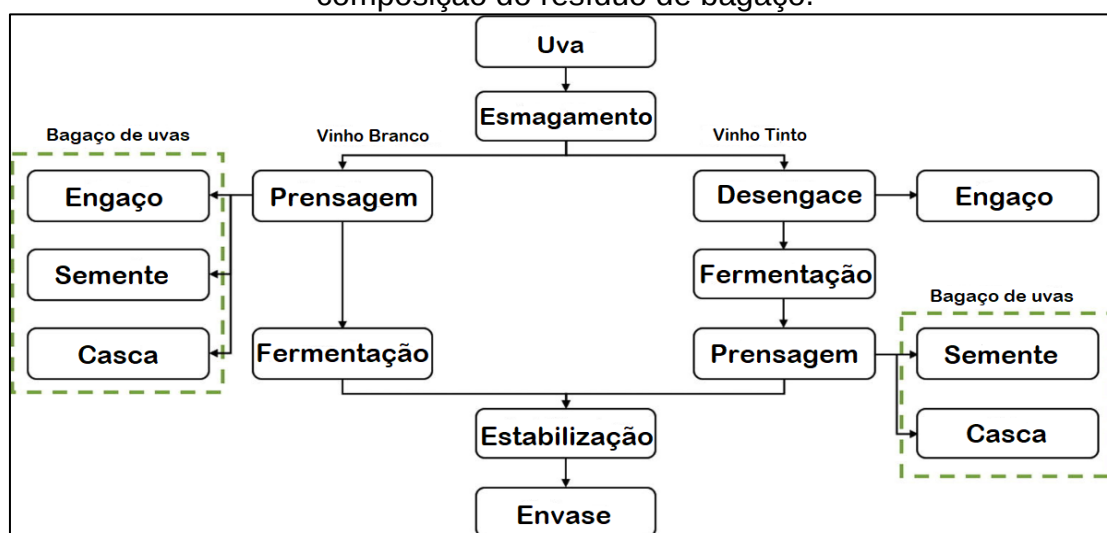
(i) Bagaço de uva virgem- não é submetido por fermentação e tem uma concentração de açúcar relativamente alta, obtido da vinificação branca;

(ii) Bagaço de uva fermentado- é submetido a um período de fermentação e apresenta uma concentração alcoólica variável, principal subproduto da vinificação tinta;

(iii) Bagaço de uva esgotado- após a fermentação, é submetido a um processo de destilação para recuperar a parte alcoólica, conhecido como vinhaça.

O bagaço branco não fermentado contém açúcares residuais, enquanto o bagaço tinto tem tanto açúcares residuais quanto quantidades de álcool. A concentração de açúcares residuais e álcool no bagaço varia muito de acordo com a fonte do fruto e os processos, práticas e logística envolvidos durante a trituração da uva e produção de vinho (MUHLACK; POTUMARTHI; JEFFERY, 2018).

Figura 3 – Diagrama simplificado de produção de vinho, contendo a fonte e a composição do resíduo de bagaço.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2017).

Na Europa, o bagaço de uva exaustivamente extraído é normalmente gerado na destilaria, após a lavagem do bagaço, para obter etanol. Geralmente, este é frequentemente destilado em vinícolas para recuperar o etanol para uso na produção de bebidas alcoólicas, entretanto, depois desse processo, quantidades enormes de bagaço de uva destilada não tem um reaproveitamento (DEVESA-REY *et al.*, 2011).

As quantidades de resíduos geradas são muito altas, e isso apresenta problemas de armazenamento, transformação ou eliminação, tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico, por isso métodos diferentes para o seu uso foram desenvolvidos. Em todo o mundo, os mais comuns são: utilização agrônômica,

alimentação animal, fertilizante orgânico, matéria-prima para a obtenção de etanol nas destilarias, tratamentos para produções farmacêuticas e cosméticas ou alimentos. No entanto, pode ser considerado como uma fonte de baixo custo de antioxidantes naturais (BARCIA *et al.*, 2014; TOSCANO *et al.*, 2013).

3.5 Métodos de extração de compostos fenólicos

A recuperação dos compostos fenólicos do bagaço de uva é comumente realizada através de um método de extração (CALDAS *et al.*, 2018). Este é o estágio mais importante no processo de recuperação e sua eficiência depende da distribuição e natureza dos polifenóis. Durante o processo de vinificação, as cascas e sementes são mantidas em contato com o vinho fermentado durante vários dias, no caso do vinho tinto, de modo a aumentar o teor fenólico do vinho produzido. A maioria dos polifenóis se encontra nos polissacarídeos por meio de ligações hidrofóbicas ou de hidrogênio, mas também existem polifenóis que são encontrados dentro dos vacúolos celulares ou associados ao núcleo, no citoplasma da célula. Assim, enquanto os polifenóis não celulares podem ser recuperados pelas tradicionais extrações sólidas de solvente, os polifenóis celulares mais ligados podem ser extraídos por técnicas mais avançadas (TURIENZO; BHUSHAN, 2018).

Os procedimentos de extração mais utilizados são a agitação mecânica e a extração por Soxhlet, geralmente utilizando soluções etanólicas ou metanólicas como solventes (CALDAS *et al.*, 2018).

Essas técnicas apresentam várias desvantagens, como perda de compostos devido à hidrólise e oxidação durante a extração, bem como longo tempo de extração e potencial poluição ambiental devido a grandes volumes de solventes orgânicos utilizados (DROSOU *et al.*, 2015). Além de empregar altas temperaturas, que facilitam o processo de transferência de massa, mas consomem muita energia e tempo, podendo levar à degradação dos compostos termolábeis, como os polifenóis (TURIENZO; BHUSHAN, 2018).

Por esse motivo, novas técnicas não convencionais de extração vêm sendo estudadas e propostas, como extração assistida por enzimas, extração utilizando descargas elétricas de alta tensão ou alta pressão hidrostática ou campos elétricos pulsados, extração com fluido supercrítico com dióxido de carbono supercrítico, extração assistida por micro-ondas e ultrassom (PORTO; NATOLINO; DECORTI, 2015), realizando o procedimento em menor tempo, com maior capacidade de

recuperação, diminuindo ou mesmo impedindo o uso de solventes orgânicos, para obtenção de produtos com maior valor agregado (DROSOU *et al.*, 2015).

A extração com fluido supercrítico, é uma tecnologia ecologicamente correta e oferece várias vantagens sobre os métodos clássicos de extração por solventes. Os fluidos supercríticos apresentam alta difusividade e baixa densidade, viscosidade e tensão superficial. O dióxido de carbono supercrítico é o solvente mais comumente usado neste tipo de extração. É inerte, não tóxico e permite a extração a baixa temperatura e pressão relativamente baixa. Além disso, os extratos obtidos por este método são de alta qualidade (PORTO; NATOLINO; DECORTI, 2015).

A extração assistida por micro-ondas é uma técnica usada para extrair compostos ativos de uma variedade de matérias-primas usando a energia da radiação de micro-ondas para aumentar a temperatura dos solventes com sucesso e rapidez. Este processo também é capaz de diminuir conjuntamente o consumo de solvente e o tempo de extração em comparação com as técnicas convencionais, possibilitando uma melhor qualidade da extração (MEDOUNI-ADRAR *et al.*, 2015).

A extração assistida por ultrassom é um processo relativamente simples que representa uma pequena modificação do método convencional de agitação, amplamente utilizada nas indústrias alimentícias. Os efeitos do ultrassom estão relacionados principalmente ao fenômeno da cavitação, que envolve a implosão de bolhas formadas no meio líquido. Esta implosão gera rápida compressão adiabática de gases e vapores dentro das bolhas, resultando em altas temperaturas e pressões que favorecem a penetração de solventes e aumentam o transporte entre a matriz sólida e a fase líquida (CALDAS *et al.*, 2018).

Esta técnica visa evitar/minimizar o uso de solventes orgânicos, juntamente com outros benefícios, como a intensificação do processo de transferência de massa, aumentando a cinética e os rendimentos de extração. Isso simultaneamente resultará na redução do tempo de tratamento, da temperatura de processamento e do consumo de energia (TURIENZO; BHUSHAN, 2018).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Obtenção e preparação dos bagaços

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

O bagaço de uva BRS Lorena (cascas, sementes e engaços) foi cedido gentilmente pela vinícola Góes, localizada na cidade de São Roque-SP, Brasil (latitude: 23° 31' 45" S, longitude: 47° 08' 07" W), safra 2018. Aproximadamente 10 kg de bagaço foram coletados diretamente da linha de produção, armazenados em caixas isotérmicas e transportados para o Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil, onde foram imediatamente estocados a - 18 °C.

A uva Niágara Rosada foi adquirida da cidade de Jales-SP, Brasil (latitude: 20° 16' 08" S, longitude: 50° 32' 45" W), safra 2019. A fabricação do vinho foi realizada no próprio Laboratório de Óleos e Gorduras da Universidade Estadual Paulista – UNESP, São José do Rio Preto-SP, Brasil, em escala laboratorial análoga à industrial.

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

Para eliminação da umidade, ambos os bagaços foram mantidos a - 35 °C /24 h e liofilizados por 48 h (Liobras, modelo L101, São Carlos, Brasil) (Figura 4); em seguida, submetidos em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Piracicaba,

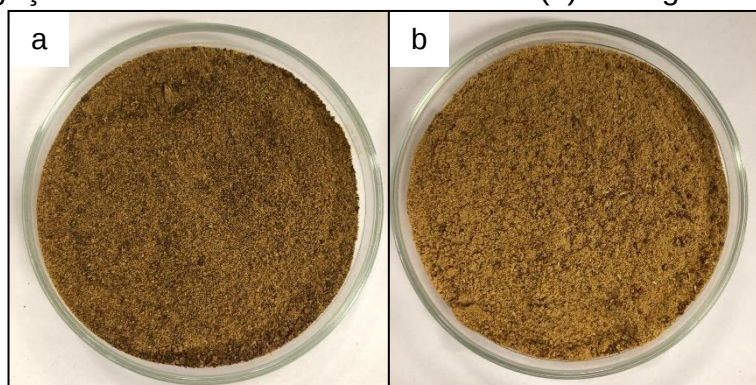
Brasil) (Figura 5), embalados hermeticamente em potes de polietileno e armazenados a - 18 °C até o momento da caracterização físico-química e obtenção dos extratos.

Figura 4 – Bagaços liofilizados de uvas: BRS Lorena (a) e Niágara Rosada (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 – Bagaços triturados de uvas: BRS Lorena (a) e Niágara Rosada (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2 Extração dos óleos dos bagaços de uvas

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

formação de sistema bifásico. Após a separação das fases, a fase inferior foi filtrada em balão de fundo chato utilizando papel de filtro contendo sulfato de sódio anidro. O solvente foi recuperado em evaporador rotativo a 40 °C (Quimis, modelo Q344B2). O óleo foi transferido para vidro âmbar, inertizado com nitrogênio gasoso e acondicionado a - 18 °C até a realização da análise de tocoferóis.

4.1.3 Óleos vegetais e antioxidante sintético

Os óleos vegetais refinados, soja e canola, isentos de antioxidantes sintéticos (TBHQ e ácido cítrico), foram adquiridos em comércio local de São José do Rio Preto-SP, Brasil.

O antioxidante sintético TBHQ na forma comercial, com grau de pureza de 99%, foi fornecido gentilmente pela empresa de ingredientes alimentares DuPont™ Danisco®.

4.1.4 Extratos hidroalcoólicos

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

4.2 Ensaaios experimentais

Os tratamentos constituídos dos óleos de soja e canola, com e sem antioxidantes estão codificados na Tabela 1. Adotou-se a concentração de 200 mg/kg como máxima para todos os tratamentos realizados, por ser a quantidade

máxima permitida do antioxidante sintético TBHQ para aplicação em óleos vegetais, segundo a legislação brasileira (BRASIL, 2005).

Tabela 1 – Codificação e especificações dos tratamentos.

Codificações	Tratamentos
S	Óleo de soja sem antioxidantes, controle
ST ₂₀₀	Óleo de soja + 200 mg/kg de TBHQ
SL ₂₀₀	Óleo de soja + 200 mg/kg de CFT de uva Lorena
SN ₂₀₀	Óleo de soja + 200 mg/kg de CFT de uva Niágara
SLT ₁₀₀	Óleo de soja + 100 mg/kg de CFT de uva Lorena + 100 mg/kg de TBHQ
SNT ₁₀₀	Óleo de soja + 100 mg/kg de CFT de uva Niágara + 100 mg/kg de TBHQ
SLT ₁₅₀	Óleo de soja + 150 mg/kg de CFT de uva Lorena + 50 mg/kg de TBHQ
SNT ₁₅₀	Óleo de soja + 150 mg/kg de CFT de uva Niágara + 50 mg/kg de TBHQ
C	Óleo de canola sem antioxidantes, controle
CT ₂₀₀	Óleo de canola + 200 mg/kg de TBHQ
CL ₂₀₀	Óleo de canola + 200 mg/kg de CFT de uva Lorena
CN ₂₀₀	Óleo de canola + 200 mg/kg de CFT de uva Niágara
CLT ₁₀₀	Óleo de canola + 100 mg/kg de CFT de uva Lorena + 100 mg/kg de TBHQ
CNT ₁₀₀	Óleo de canola + 100 mg/kg de CFT de uva Niágara + 100 mg/kg de TBHQ
CLT ₁₅₀	Óleo de canola + 150 mg/kg de CFT de uva Lorena + 50 mg/kg de TBHQ
CNT ₁₅₀	Óleo de canola + 150 mg/kg de CFT de uva Niágara + 50 mg/kg de TBHQ

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

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.1 Estocagem acelerada em estufa

Os tratamentos foram mantidos em estufa (Marconi, MA 035, Piracicaba, Brasil) a 60 ± 2 °C por 21 dias, utilizando-se vidros âmbar de 100 mL contendo 80 mL de óleo com relação superfície/volume de 0,3/cm. As amostras, em diferentes intervalos de tempo (0, 7, 14, 21 dias), foram recolhidas, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas à - 18 °C até o momento das análises.

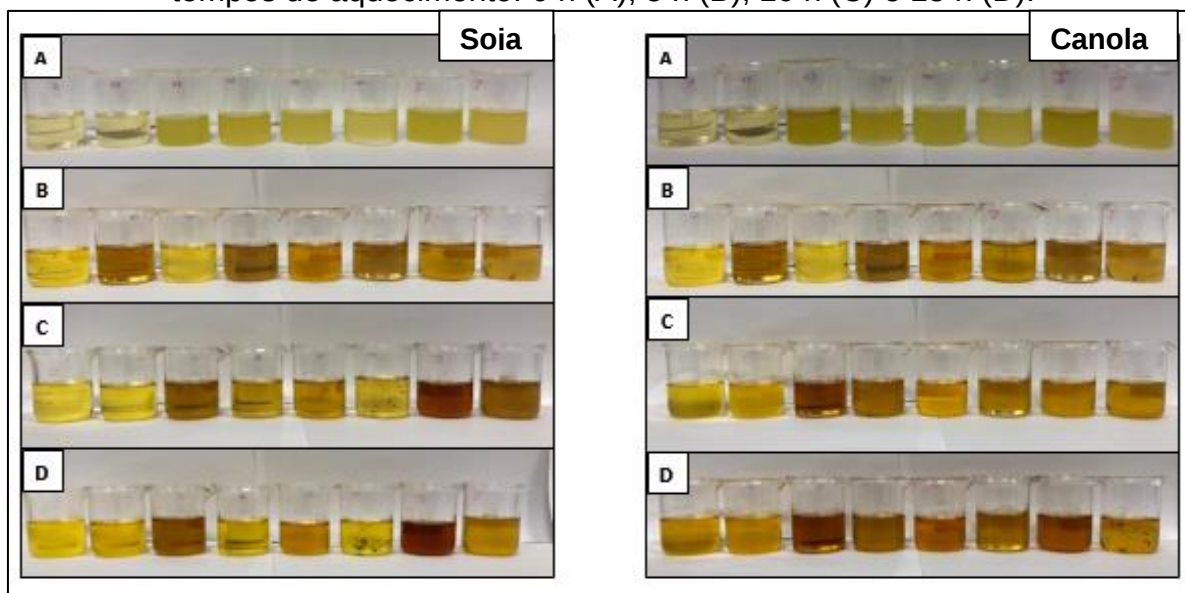
4.2.2 Termoxidação

Os tratamentos foram conduzidos em chapa aquecida (Lucadema, LUCA-43/01, São José do Rio Preto, Brasil), utilizando-se béqueres de 100 mL contendo 50 mL de óleo com relação superfície/volume 0,4/cm. A temperatura utilizada foi de 180 ± 5 °C, monitorada com auxílio de termômetro.

O processo foi conduzido de modo descontínuo, sendo realizadas 10 horas de aquecimento em um dia e as 5 horas restantes no dia seguinte, cujas amostras foram retiradas em diferentes períodos de tempo (0, 5, 10 e 15 horas), conforme

Figura 6. Todas as amostras foram armazenadas em frasco âmbar, inertizadas com nitrogênio gasoso e armazenadas à temperatura de aproximadamente - 18 °C até o momento das análises.

Figura 6 – Amostras termoxidadas de óleos de soja e canola a 180 °C por diferentes tempos de aquecimento: 0 h (A), 5 h (B), 10 h (C) e 15 h (D).



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Métodos

4.3.1 Caracterização dos bagaços

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

4.3.1.1 Composição centesimal

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

4.3.1.2 Determinação da atividade de água

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

4.3.1.3 Determinação da cor

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

4.3.1.4 Teor de tocoferóis dos óleos

Os óleos dos bagaços de uvas foram extraídos pelo método de Blight e Dyer (1959). Em seguida, a quantificação de tocoferóis foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência pelo método Ce 8-89 da AOCS (2009). Amostra contendo 0,4 g do óleo foi pesada em balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com *n*-hexano. Uma alíquota de 20 µL desta solução foi injetada no cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian, modelo Pro Star 210, Walnut Creek, Estados Unidos), equipado com detector de fluorescência. Condições de análise: coluna de aço inox empacotada com sílica (Microsorb 100 Si, Varian Inc.) de 250 x 4,6 mm com poro de 5 µm e comprimento de onda de excitação em 290 nm e de emissão em 330 nm. A separação cromatográfica foi realizada por eluição isocrática de fase móvel constituída de *n*-hexano:álcool isopropílico (99,5:0,5) com fluxo de 1,2 mL/min. Os tocoferóis foram identificados por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros analisados nas mesmas condições das amostras. A quantificação de

cada isômero foi realizada por padronização externa com base nas áreas dos picos, utilizando padrões de α -, β -, γ - e δ -tocoferol (Supleco), com grau de pureza de 99,9, 98,0, 99,4 e 99,6%, respectivamente. Os teores de tocoferóis foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

4.3.2 *Análises nos extratos*

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

4.3.2.1 Rendimento

No presente estudo, primeiramente obteve-se os extratos a partir do solvente etanol/água (70% v/v). As suspensões aquosas foram obtidas uma vez que o solvente foi evaporado e a água liofilizada, obtendo um extrato seco, que posteriormente foi ressuspensão em etanol. Antes da ressuspensão, os resíduos secos obtidos foram pesados em balança analítica (Ohaus, modelo AS200, Florham Park, EUA), e calculada a percentagem de resíduos recuperados por g de bagaço seco inicial (% de rendimento de extração).

4.3.2.2 Conteúdo de compostos fenólicos totais

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

4.3.2.3 Antocianinas totais

A concentração de antocianinas totais do extrato de bagaço de uva Niágara Rosada foi determinado pelo método de descoloração com bissulfito sódico

utilizando espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini-1240, Quioto, Japão) no comprimento de onda de 520 nm, segundo metodologia adaptada de Ribéreau-Gayon e Stonestreet (1965). A concentração (mg/L) foi determinada a partir de uma curva de calibração obtida com solução padrão de malvidina 3,5-diglicosídeo (mv35diglc), com $R^2 = 0,9994$. Os resultados foram expressos em mg equivalente de mv35diglc/g de bagaço seco.

4.3.2.4 Atividade antioxidante

- Sequestro do radical livre DPPH[•]

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

Também foi preparada curva padrão com Trolox (Sigma Aldrich, USA), e a capacidade antioxidante foi expressa em miliequivalentes de trolox/g de matéria seca.

- Redução do ferro – FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*)

A atividade antioxidante dos extratos também foi determinada pelo método da redução do complexo TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina) com Fe³⁺, conforme Szydłowska-Czerniak *et al.* (2008). Em ambiente escuro, foi transferida uma alíquota de 90 µL da amostra para tubos de ensaio e adicionados 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 mM e 2,5 mL de cloreto férrico 20 mM). A mistura foi homogeneizada em agitador de tubos tipo vórtex (Bioximer, modelo QL-901, Curitiba, Brasil), e mantida em banho de aquecimento (Fisatom, modelo 550, São

Paulo, Brasil) a 37 °C por 30 min. O coeficiente de determinação da curva utilizando as soluções de Trolox foi de $R^2 = 0,9955$. A absorvância foi medida em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini 1240, Quioto, Japão) a 595 nm e a atividade antioxidante foi expressa em μM Trolox/g.

4.3.3 Análises nos óleos vegetais

4.3.3.1 Índice de peróxidos

O índice de peróxidos determina as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI), calculado em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de matéria graxa. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares da oxidação de gorduras. Este índice foi determinado segundo a norma Cd 8-53 da AOCS (2009), a qual mede o iodo produzido a partir da reação do iodeto de potássio com os peróxidos.

4.3.3.2 Índice de *p*-anisidina

A determinação do índice de *p*-anisidina foi realizada de acordo com a norma Cd 18-90 da AOCS (2009), a qual quantifica compostos secundários de degradação, como os aldeídos, por meio de medida espectrofotométrica a 350 nm.

4.3.3.3 Valor de oxidação total (Totox)

O valor Totox foi obtido pela equação matemática que combina os resultados dos índices de peróxidos e *p*-anisidina. Foi realizado com base na seguinte equação: $VT = 2 IP + IpA$, onde, IP o valor de índice de peróxidos e IpA, o índice de *p*-anisidina. O resultado representa o total de compostos produzidos pela auto-oxidação dos óleos (SHAHIDI, 2005).

4.3.3.4 Dienos conjugados

Este método determina dienos conjugados, presentes na matéria graxa, expressos como porcentagem de ácidos dienóicos conjugados (%), após leitura da

absorvância a 233 nm, em espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini 1240, Quioto, Japão), realizado de acordo com o método Ti 1a-64 AOCS (2009).

4.3.3.5 Ácidos graxos livres

O teor de ácidos graxos livres indica o nível de decomposição dos triacilgliceróis presentes no óleo, decorrência da reação hidrolítica. Este índice foi determinado pelo método Ca 5a-40 da AOCS (2009), expresso em % de ácido oleico.

4.3.3.6 Ganho de massa

Na análise de ganho de massa, 2,0 g de cada tratamento foram pesados em placas de Petri e colocados em estufa com circulação de ar (Marconi, modelo 033, Piracicaba, Brasil), aquecida a 60 °C. A taxa de oxidação, em termos de ganho de massa, foi medida a cada 24 horas em um intervalo de 30 dias para o óleo de soja e 34 dias para o óleo de canola. O índice de estabilidade é definido como o tempo requerido para um aumento de massa de 0,5% (IQBAL; BHANGER, 2007).

4.3.3.7 Compostos polares totais

A medida de compostos polares totais foi realizada por método rápido utilizando analisador de óleos (Testo, modelo 270, Campinas, Brasil). Este instrumento baseia-se em medidas de constante dielétrica, onde as leituras foram realizadas a 90 °C e os resultados foram expressos em porcentagem (%) (BRASIL, 2004).

4.3.3.8 Estabilidade oxidativa

A medida da estabilidade oxidativa das amostras foi conduzida conforme método proposto pela AOCS (2009) que utiliza o equipamento Rancimat, e se baseia na determinação da condutividade elétrica dos produtos voláteis de degradação. A determinação foi realizada a 110 °C, fluxo de ar de 20 L/h, com utilização de 3 g de amostra e volume de água destilada de 60 mL nos frascos contendo os eletrodos. O período de indução foi expresso em horas.

4.3.3.9 Perfil de tocoferóis

A análise de tocoferóis foi realizada segundo o método AOCS Ce 8-89 (2009), utilizando cromatógrafo líquido de alta eficiência (Varian, modelo Pro Star 210, Walnut Creek, Estados Unidos), conforme o item 4.3.1.4. A identificação de tocoferóis foi feita por comparação com o tempo de retenção dos padrões (Supelco, Bellefonte, Estados Unidos) com grau de pureza 95%. Estes foram quantificados por padronização externa e os teores de tocoferóis expressos em termos de mg/kg.

4.4 Análises estatísticas

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

As análises dos óleos foram realizadas em esquema fatorial (16 tratamentos x 4 tempos), no delineamento inteiramente casualizado, cujos resultados obtidos das determinações analíticas, em duplicata, foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias foram testadas a 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey* por meio do programa ESTAT – Sistema para Análises Estatísticas, versão 2.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Bagaços de uva

5.1.1 Caracterização físico-química

Na Tabela 2, encontram-se os valores obtidos para a caracterização dos bagaços liofilizados das uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, quanto à sua composição centesimal (b.s.), atividade de água (a_w) e cor. Como pode ser observado, em relação à composição centesimal, somente os parâmetros umidade e fibra bruta apresentaram diferença estatística entre as cultivares.

Tabela 2 – Caracterização dos bagaços de uvas liofilizados.

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

*Calculado por diferença.

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

O bagaço de uva BRS Lorena foi obtido da vinícola com umidade inicial de 68,92%, já o bagaço de uva Niágara Rosada, oriunda do processo de produção de vinho em escala laboratorial, apresentou umidade de 69,70%, não apresentando diferença estatística entre as amostras. Corbin *et al.* (2015) ao trabalharem com bagaço de uva das variedades Sauvignon Blanc e Cabernet Sauvignon, encontraram teores de umidade similares (59 a 67%). Devido a essa alta umidade, o bagaço acaba se tornando um produto altamente perecível, sendo propício para crescimento de micro-organismos, bem como para a degradação de substâncias químicas.

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

Com o intuito de preservar os compostos bioativos, a liofilização foi o método de secagem escolhido neste trabalho. Diversos estudos quando comparam os métodos de secagem convencional em estufa e liofilização, demonstraram que os métodos de secagem nos quais o calor foi aplicado causaram mais perdas de compostos fenólicos e atividade antioxidante quando comparados ao método de liofilização (AN *et al.*, 2016; GÜMÜŞAY *et al.*, 2015; MICHALSKA *et al.*, 2016; TORRES *et al.*, 2015).

Depois de serem liofilizados e triturados, os bagaços tiveram suas umidades reduzidas para 8,22 e 5,28%, para as uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, respectivamente, apresentando-se dentro dos padrões exigidos pela RDC 263/2005, que estabelece um teor máximo de umidade de 15% para farinhas obtidas de frutos e sementes (BRASIL, 2005).

Durante a secagem ocorre a ruptura das paredes celulares com a perda de umidade, o que auxilia no processo de extração do óleo por solvente (SCHWARTZBERG, 1987), tendo grande importância para o rendimento obtido neste estudo, que variou de 9-10%. Estes valores foram quase três vezes maiores do que o encontrado por Pereira *et al.* (2019), 3,55%, ao avaliarem compostos bioativos de bagaço de uva por extração líquida pressurizada.

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

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

maiores aos encontrados para as variedades Muller Thurgau (6,54%) e Morio Muscat (5,38%).

O teor de cinzas indica a quantidade de minerais presentes nos alimentos como fósforo, magnésio, ferro, zinco, sódio e cálcio. Os bagaços apresentaram elevados percentuais de cinzas, 8,32% para a uva BRS Lorena e 8,13% para a uva Niágara Rosada. Outros autores reportaram valores variando entre 2,5-8,1% (DENG; PENNER; ZHAO, 2011; MUHLACK; POTUMARTHI; JEFFERY, 2018; NAYAK *et al.*, 2018; PEDRAS *et al.*, 2017; TOSCANO *et al.*, 2013).

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

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

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

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

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

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

Em relação aos parâmetros de cor (Tabela 2), a farinha de BRS Lorena apresentou menor luminosidade, quando comparada com a de uva Niágara Rosada, considerando que o valor de L^* varia de 0 (preto) a 100 (branco) e as amostras mais escuras possuem valores de L^* mais baixos. Os valores da coordenada de cor a^* se aproximaram da coloração vermelha. No que diz respeito à coordenada de b^* , cujo valor varia de azul (-) a amarelo (+), as farinhas do presente estudo apresentaram tendência para o amarelo.

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

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

5.1.2 Teor de tocoferóis

Os óleos vegetais são uma fonte importante de tocoferóis, e o interesse por eles tem aumentado, pois são compostos essenciais, assim, devem ser fornecidos

por meio da dieta em pequenas quantidades (ROBLEDO *et al.*, 2013). Os tocoferóis são excelentes antioxidantes, que além de auxiliarem na prevenção da oxidação de lipídios, que resultaria na formação de compostos indesejáveis que provocam a deterioração do óleo, apresentam papéis importantes na prevenção de doenças associadas ao envelhecimento, doenças cardiovasculares e doença de Alzheimer (ZHANG *et al.*, 2019).

Na Tabela 3, é possível observar que todos os isômeros de tocoferóis foram detectados nos óleos extraídos do bagaço de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada. Dentre as cultivares o isômero α -tocoferol, apresentou maior quantidade no óleo de BRS Lorena. Em relação aos isômeros β - e δ -tocoferol, as amostras não apresentaram diferença significativa entre as cultivares de uva. Resultados similares nesta pesquisa para α - e δ -tocoferol foram encontrados por Silva e Jorge (2017), ao analisarem óleo de sementes de uva (*Vitis labrusca* L.) de resíduo agroindustrial, obtendo 12,37 mg/kg de α -tocoferol e 12,8 mg/kg de δ -tocoferol.

Tabela 3 – Composição de tocoferóis (mg/kg) nos óleos dos bagaços de uvas.

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

*Quantidade de vitamina E (mg/kg)= α -tocoferol + (β -tocoferol + γ -tocoferol) x 0,25 + δ -tocoferol x 0,01.

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

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

A vitamina E natural existe em oito formas diferentes: quatro tocoferóis e quatro tocotrienóis. Sendo o α -tocoferol a forma mais ativa da vitamina E e também um poderoso antioxidante biológico (SAN ANDRÉS; OTERO; VERA, 2011), ambas as cultivares apresentaram valores de 31,41 a 43,81 mg/kg.

5.2 Análises dos extratos

Na Tabela 4 estão apresentados os valores obtidos para rendimento, compostos fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante, pelos métodos DPPH e FRAP, dos extratos de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada.

Tabela 4 – Rendimento, compostos fenólicos totais, antocianinas totais e atividade antioxidante dos extratos de bagaços de uva.

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

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

5.2.1 Rendimento

Os percentuais para rendimento de extração foram: 7,47% para os extratos de uvas BRS Lorena e 8,09% para Niágara Rosada (Tabela 4). Resultados inferiores foram encontrados por Tournour *et al.* (2015), que analisando extratos hidroalcoólicos (80% v/v) de bagaços de Touriga Nacional, Touriga Franca e Tinta Roriz, obtiveram valores que variaram de 3,8-6,5%.

O rendimento de extração pode ser influenciado pelas condições em que o processo é realizado, incluindo o tipo de método, solvente, temperatura e tempo. O uso de misturas binárias, por exemplo, pode ter um efeito sinérgico: enquanto um solvente aumenta a solubilidade de compostos alvo, o outro pode favorecer sua

dessorção, aumentando os rendimentos de extração (PEREIRA *et al.*, 2019; PRADAL *et al.*, 2016).

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

5.2.2 Compostos fenólicos totais

A concentração dos compostos fenólicos totais presentes no extrato de bagaço de uva BRS Lorena foi de 16,47 mg de equivalente de ácido gálico (EAG) por grama de extrato seco (Tabela 4). Os resultados mostraram que o extrato de uva Niágara Rosada foi significativamente maior (33,60 mg EAG/g). Outros autores, que pesquisaram bagaços de uva de vinho branco e tinto, também relataram que o conteúdo de compostos fenólicos totais é normalmente menor em bagaço de uva branca quando comparada com bagaços de uvas tinta (DENG; PENNER; ZHAO, 2011; PEDRAS *et al.*, 2017; PINTAC *et al.*, 2018).

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

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

extraídas com etanol:água (80:20, v/v) e, 41,9 e 51,4 mg EAG/g com acetato de etila, respectivamente.

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

Os dados apresentados neste trabalho mostraram que os extratos hidroalcoólicos obtidos de bagaço de uva Niágara Rosada exibiram propriedades antioxidantes satisfatórias e comparáveis com outros dados publicados em termos de compostos fenólicos totais. Rockenbach *et al.* (2011) obtiveram 32,62 mg EAG/g e San'tana *et al.* (2012) reportaram 28,96 mg EAG/g para bagaço de uva Isabel. Pereira *et al.* (2019) encontraram em bagaço de uva tinta valores entre 16,08-36,74 mg EAG/g. Deng, Penner e Zhao (2011) conseguiram 26,7 mg EAG/g para Cabernet Sauvignon, 25 mg EAG/g para Merlot e 21,4 mg EAG/g para Pinot.

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

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

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

5.2.3 Antocianinas totais

As antocianinas são uma das principais classes de compostos fenólicos presentes em uvas tintas, estão concentradas principalmente na casca, exceto em poucas variedades que possuem também polpa pigmentada. Os pigmentos antociânicos majoritários em uvas são malvidina-3-glicosídeo, petunidina-3-glicosídeo, cianidina-3-glicosídeo, delphinidina-3-glicosídeo, peonidina-3-glicosídeo (HAN *et al.*, 2019). Sendo assim, bagaços obtidos a partir do vinho tinto são uma boa fonte de antocianinas (BONFIGLI *et al.*, 2017). O conteúdo de antocianinas totais encontrado no bagaço de uva Niágara Rosada (Tabela 4) foi de 8,49 expresso em mg malvidina-3-5diglicosídeo por g de extrato seco, valor este superior aos encontrados por Moreno *et al.* (2018), 3,72 mg mv35diglc/g e Sant'anna *et al.* (2012), 0,96 mg mv35diglc/g.

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

Outro problema encontrado em relação à extração das antocianinas, é que são altamente influenciadas pela temperatura. Altas temperaturas podem reduzir a recuperação de antocianinas, uma vez que estes compostos são termicamente sensíveis e, portanto, podem ser facilmente degradados. A degradação de antocianinas pode ser causada principalmente por oxidação, clivagem de ligações covalentes ou aumento das reações de oxidação devido ao processamento térmico (PEREIRA *et al.*, 2019). Por esse motivo, métodos que utilizam calor não são indicados para este tipo de extração.

5.2.4 Atividade antioxidante

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

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

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

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

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

que demonstraram boa atividade antioxidante, superiores ao relatado por Pedras *et al.* (2017), 20,8 e 35,1 mg/mL, ao analisarem extratos de bagaço de uva branca.

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

Vários são os fatores que podem influenciar significativamente na capacidade antioxidante final: i) composição da matéria-prima (afetada pela variedade, condições agrícolas, sazonais e climáticas), ii) condições de processamento e, iii) condições de extração (polaridade do solvente, tamanho da partícula, relação solvente/sólido, umidade inicial, tempo, temperatura e número de etapas de extração) (FRANCO *et al.*, 2018).

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

5.3 Análises nos óleos vegetais - Estocagem acelerada em estufa

5.3.1 Índice de peróxidos

A medida do índice de peróxidos em óleos é utilizada como um indicador dos estágios iniciais de oxidação lipídica, sendo um importante fator relacionado à qualidade dos óleos vegetais comestíveis (LIM; HAN, 2016).

As análises de variância para a determinação do índice de peróxidos nos óleos de soja e canola, utilizando os valores obtidos ao longo do período de estocagem acelerada em estufa, estão apresentadas no Apêndice A. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos e tempos de estocagem e sua interação. Dessa forma, os resultados estão apresentados na Tabela 5.

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

A partir do 14º dia de estocagem, os tratamentos contendo 200 mg/kg de extratos de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada aplicados nos óleos de soja e canola, apresentaram resultados elevados, permanecendo abaixo apenas dos tratamentos S e C. Shaker (2006) relatou essa ação pró-oxidante quando investigou extratos de cascas e sementes de uvas vermelhas francesas da variedade Cardinal sobre a oxidação lipídica em óleo de girassol, armazenado por 7 dias a 60 °C.

Ao final de 21 dias, os tratamentos S, SL₂₀₀, SN₂₀₀, C, CL₂₀₀ e CN₂₀₀, foram os que apresentaram os maiores índices de peróxidos. Apesar disso, estes valores foram menores do que os relatados por Pitaro, Fiorani e Jorge (2013), que obtiveram índices de peróxidos de 79,55 e 81,71 meq/kg ao avaliarem o poder antioxidante de extratos de manjerição e orégano, respectivamente, em óleo de soja submetido a teste de estocagem por 10 dias. E corroborando também com os resultados encontrados por Silva e Jorge (2012), que em 15 dias de estocagem acelerada em estufa, obtiveram 41,53 meq/kg, em óleo de soja adicionado de 3.500 mg/kg de extrato de *Lentinus edodes*, valor superior aos verificados neste trabalho aos 14 dias de estocagem. Adicionar uma concentração maior de extrato de bagaço de uva poderia ter contribuído na redução da formação de peróxidos nos óleos estudados.

Tabela 5 – Índices de peróxidos (meq/kg) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	1,2 ± 0,1 ^{dA}	12,0 ± 0,1 ^{cA}	44,4 ± 0,1 ^{bA}	65,3 ± 0,6 ^{aA}
ST ₂₀₀	1,3 ± 0,1 ^{dA}	2,4 ± 0,1 ^{cB}	4,0 ± 0,1 ^{bE}	6,3 ± 0,1 ^{aG}
SL ₂₀₀	1,2 ± 0,1 ^{dA}	3,2 ± 0,1 ^{cB}	30,5 ± 1,3 ^{bB}	47,5 ± 0,1 ^{aC}
SN ₂₀₀	1,4 ± 0,1 ^{dA}	2,9 ± 0,1 ^{cB}	30,2 ± 0,5 ^{bB}	52,6 ± 0,2 ^{aB}
SLT ₁₀₀	1,1 ± 0,1 ^{dA}	2,4 ± 0,1 ^{cB}	6,4 ± 0,3 ^{bCD}	7,4 ± 0,7 ^{aF}
SNT ₁₀₀	1,2 ± 0,1 ^{dA}	2,5 ± 0,1 ^{cB}	5,4 ± 0,1 ^{bD}	8,4 ± 0,3 ^{aE}
SLT ₁₅₀	1,3 ± 0,1 ^{dA}	2,3 ± 0,1 ^{cB}	6,5 ± 0,1 ^{bC}	13,4 ± 0,2 ^{aD}
SNT ₁₅₀	1,4 ± 0,1 ^{dA}	3,3 ± 0,3 ^{cB}	7,3 ± 0,1 ^{bC}	13,1 ± 0,4 ^{aD}
C	2,1 ± 0,1 ^{dA}	20,8 ± 0,4 ^{cA}	38,0 ± 0,1 ^{bA}	55,0 ± 0,5 ^{aA}
CT ₂₀₀	2,0 ± 0,1 ^{cA}	3,1 ± 0,2 ^{bcD}	3,9 ± 0,2 ^{bE}	6,0 ± 0,4 ^{aD}
CL ₂₀₀	2,5 ± 0,2 ^{dA}	9,1 ± 0,6 ^{cB}	23,2 ± 0,1 ^{bC}	49,9 ± 1,6 ^{aB}
CN ₂₀₀	2,2 ± 0,1 ^{dA}	6,5 ± 0,1 ^{cC}	29,8 ± 0,1 ^{bB}	55,5 ± 1,4 ^{aA}
CLT ₁₀₀	2,2 ± 0,1 ^{cA}	2,8 ± 0,1 ^{cD}	4,6 ± 0,4 ^{bDE}	7,3 ± 0,3 ^{aD}
CNT ₁₀₀	2,4 ± 0,1 ^{cA}	3,0 ± 0,1 ^{cD}	4,6 ± 0,1 ^{bDE}	6,3 ± 0,1 ^{aD}
CLT ₁₅₀	2,3 ± 0,1 ^{cA}	3,0 ± 0,2 ^{cD}	5,8 ± 0,1 ^{bD}	9,7 ± 0,1 ^{aC}
CNT ₁₅₀	2,0 ± 0,2 ^{cA}	3,2 ± 0,2 ^{cD}	5,3 ± 0,2 ^{bDE}	8,8 ± 0,5 ^{aC}

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

Agregán *et al.* (2017a), ao final da oxidação acelerada de 16 dias, relataram que a adição de 600 mg/kg de extrato aquoso de *Bifurcaria bifurcata* ao óleo de canola mostrou efeito inibitório dos compostos primários da oxidação de lipídios comparável ao BHT a 200 mg/kg. Ou seja, uma concentração três vezes maior foi necessária para obter a mesma inibição do antioxidante sintético. Rehman, Habib e Shah (2004) usando extratos de cascas de batata, necessitaram de concentrações 8 a 12 vezes superiores às dos antioxidantes sintéticos para controlar a oxidação de óleo de soja durante a estocagem por 60 dias a 45 °C.

Os tratamentos ST₂₀₀, SLT₁₀₀, CT₂₀₀, CLT₁₀₀ e CNT₁₀₀ foram considerados os mais eficientes contra a peroxidação lipídica, uma vez que impediram a formação de peróxidos após 21 dias de estocagem em mais de 88%, em relação às amostras controle S e C. Resultados similares foram encontrados por Dias, Menis e Jorge (2015), em que o TBHQ foi adicionado ao óleo de soja e impediu a formação de peróxidos em 89,7%, e a mistura contendo extrato de alecrim liofilizado com TBHQ, impediu em 88% em relação ao controle.

Como os tratamentos contendo a mistura de 100 mg/kg de extrato de bagaço de uva e de TBHQ, para ambos os óleos vegetais, foram os que mais se aproximaram dos valores obtidos pelos tratamentos contendo 200 mg/kg de TBHQ (ST₂₀₀ e CT₂₀₀), sendo que para o óleo de canola, os resultados não diferiram estatisticamente, que demonstra um possível sinergismo entre os dois tipos de antioxidantes.

A legislação brasileira (BRASIL, 2021) e o *Codex Alimentarius* (CODEX, 2009) estabelecem limite máximo de 10 meq/kg de índice de peróxidos para óleos vegetais refinados. Os valores dos índices de peróxidos para os tratamentos: ST₂₀₀ (6,3 meq/kg), SLT₁₀₀ (7,4 meq/kg), SNT₁₀₀ (8,4 meq/kg), CT₂₀₀ (6,0 meq/kg), CLT₁₀₀ (7,3 meq/kg), CNT₁₀₀ (6,3 meq/kg), CLT₁₅₀ (9,7 meq/kg) e CNT₁₅₀ (8,8 meq/kg) permaneceram dentro dos padrões estabelecidos pela legislação até o final do período de estocagem avaliado.

5.3.2 Índice de *p*-anisidina

Para confirmar os resultados da oxidação primária, é necessária a detecção simultânea de produtos lipídicos primários e secundários. O valor de *p*-anisidina fornece uma estimativa dos produtos secundários da oxidação (principalmente 2-

alcalinos e 2, 4-alcadienais), gerados pela decomposição de hidroperóxidos (TAGHVAEI *et al.*, 2014).

As análises de variância para a determinação do índice de *p*-anisidina nos óleos de soja e canola ao longo da estocagem em estufa estão apresentadas no Apêndice A. Visto que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos, tempos de estocagem e sua interação, os resultados obtidos a partir do desdobramento da interação encontram-se na Tabela 6.

Durante a estocagem em estufa houve aumento da formação de produtos secundários da oxidação. Sabe-se que elevados valores de *p*-anisidina podem influenciar negativamente na estabilidade dos óleos durante a estocagem. Os tratamentos contendo 200 mg/kg de extrato e os controles, novamente foram os que apresentaram os maiores índices de *p*-anisidina ao fim do período do estudo.

Tabela 6 – Índice de *p*-anisidina para a interação tratamentos x tempos estocagem em estufa a 60 °C para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	0,84 ± 0,03 ^{dA}	3,41 ± 0,21 ^{cA}	6,4 ± 0,25 ^{bA}	9,8 ± 0,1 ^{aA}
ST ₂₀₀	0,58 ± 0,05 ^{cAB}	2,01 ± 0,04 ^{aB}	1,3 ± 0,02 ^{bD}	1,5 ± 0,1 ^{bF}
SL ₂₀₀	0,77 ± 0,04 ^{dAB}	1,68 ± 0,10 ^{cB}	3,0 ± 0,22 ^{bC}	5,4 ± 0,1 ^{aC}
SN ₂₀₀	0,45 ± 0,04 ^{dB}	1,00 ± 0,02 ^{cC}	4,0 ± 0,02 ^{bB}	8,4 ± 0,1 ^{aB}
SLT ₁₀₀	0,58 ± 0,04 ^{bAB}	0,59 ± 0,02 ^{bD}	1,5 ± 0,10 ^{aD}	1,6 ± 0,1 ^{aEF}
SNT ₁₀₀	0,77 ± 0,02 ^{bAB}	0,9 ± 0,02 ^{bCD}	0,9 ± 0,02 ^{bE}	1,3 ± 0,1 ^{abF}
SLT ₁₅₀	0,81 ± 0,02 ^{cA}	0,75 ± 0,03 ^{cCD}	1,2 ± 0,04 ^{bDE}	1,9 ± 0,1 ^{aE}
SNT ₁₅₀	0,43 ± 0,01 ^{bcB}	0,72 ± 0,03 ^{bCD}	0,9 ± 0,02 ^{bE}	3,6 ± 0,4 ^{aD}
C	1,49 ± 0,05 ^{dA}	5,09 ± 0,02 ^{cA}	10,1 ± 0,04 ^{bA}	16,6 ± 0,1 ^{aB}
CT ₂₀₀	1,08 ± 0,03 ^{cAB}	2,19 ± 0,10 ^{bBC}	2,5 ± 0,18 ^{bD}	3,4 ± 0,1 ^{aD}
CL ₂₀₀	0,61 ± 0,02 ^{dCD}	2,33 ± 0,03 ^{cBC}	5,0 ± 0,39 ^{bC}	10,2 ± 0,3 ^{aC}
CN ₂₀₀	0,55 ± 0,01 ^{dD}	2,31 ± 0,19 ^{cBC}	9,2 ± 0,32 ^{bB}	18,3 ± 0,2 ^{aA}
CLT ₁₀₀	0,51 ± 0,04 ^{dD}	2,07 ± 0,07 ^{bCD}	1,6 ± 0,15 ^{cE}	3,0 ± 0,2 ^{aDE}
CNT ₁₀₀	1,03 ± 0,11 ^{dABC}	1,57 ± 0,02 ^{cE}	2,3 ± 0,12 ^{bD}	2,9 ± 0,1 ^{aE}
CLT ₁₅₀	0,53 ± 0,04 ^{cD}	1,66 ± 0,07 ^{bDE}	1,4 ± 0,07 ^{bE}	3,5 ± 0,2 ^{aD}
CNT ₁₅₀	0,95 ± 0,01 ^{cBCD}	2,57 ± 0,17 ^{aB}	1,6 ± 0,03 ^{bE}	1,5 ± 0,1 ^{bF}

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

Com base nestes resultados, os melhores resultados para o óleo de soja durante o teste de estocagem de 21 dias, foram SNT₁₀₀ (1,3), ST₂₀₀ (1,5) e SLT₁₀₀ (1,6). Esses resultados demonstram um possível efeito sinérgico entre os extratos naturais e o antioxidante sintético, visto que não houve diferença estatística entre eles. Já para o óleo de canola, destaca-se o tratamento CNT₁₀₀ (2,9) que obteve um

melhor resultado que o tratamento contendo 200 mg/kg de TBHQ ($p < 0,05$) e os tratamentos CLT₁₀₀ e CNT₁₀₀ que foram similares ao TBHQ.

Segundo a literatura, óleos refinados podem ser considerados de boa qualidade, uma vez que apresentem valores de *p*-anisidina abaixo de 10 (ALLEN; HAMILTON, 1983; TENA *et al.*, 2019) e, como observado neste trabalho, mesmo havendo aumento nos índices de *p*-anisidina nos tratamentos ao longo do período de estocagem, somente os tratamentos C, CL₂₀₀ e CN₂₀₀ excederam o limite recomendado.

5.3.3 Valor de oxidação total (Totox)

O valor de oxidação total (Totox) é a medida do total dos compostos de primeiro estágio de oxidação e dos produtos finais resultantes da oxidação secundária. Como um peróxido é uma fonte potencial de dois aldeídos e tem um efeito considerável na estabilidade do óleo, foi adotado que o resultado de Totox é dado pela multiplicação do resultado da análise de índice de peróxido por dois e o resultado desta multiplicação é somado ao resultado da análise de índice de *p*-anisidina (STAUFFER, 1999).

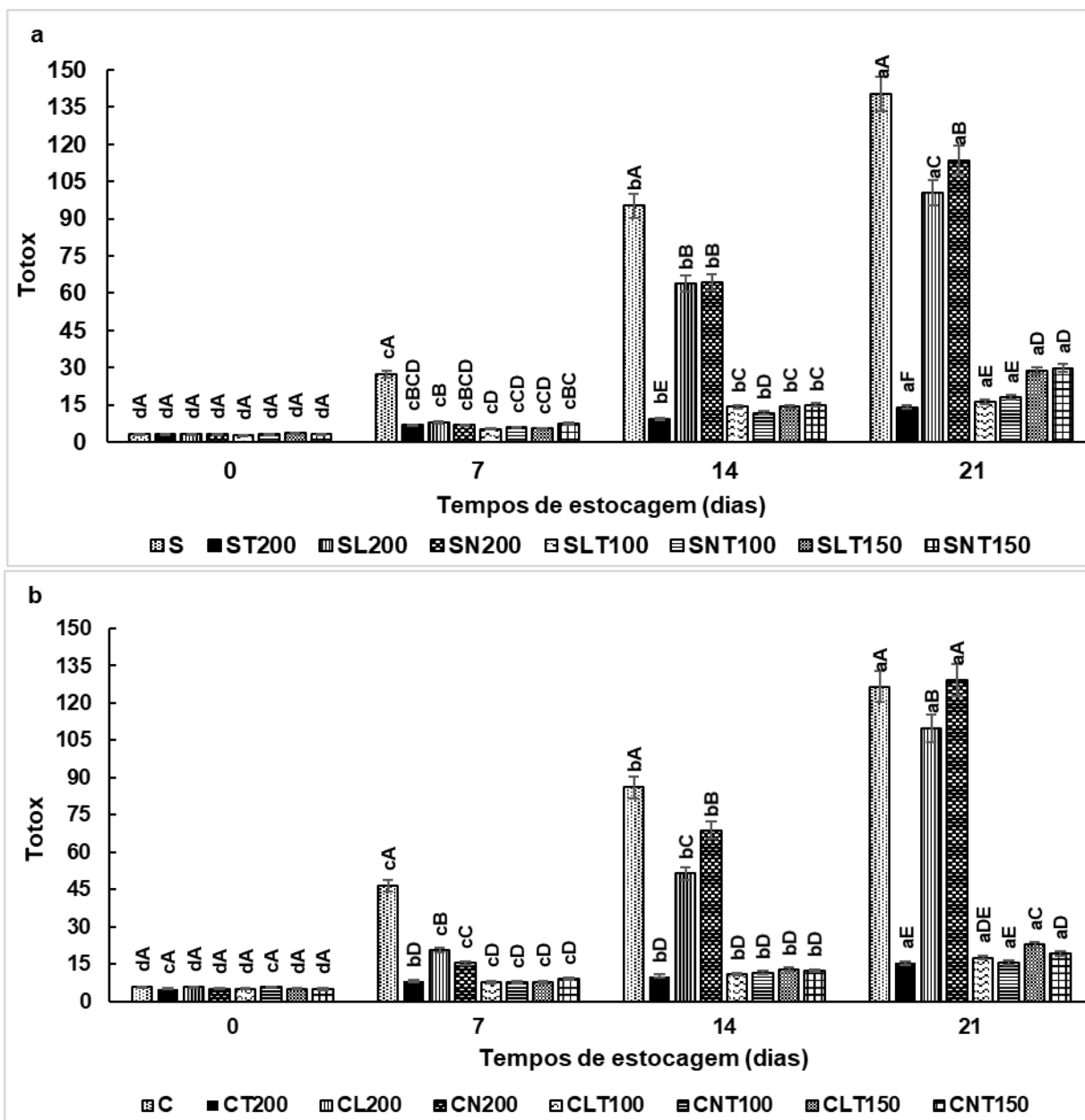
O Apêndice A apresenta as análises de variância para as determinações do valor Totox. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os efeitos principais e para a interação tratamentos x tempos de estocagem. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados encontram-se no Apêndice B.

Conforme a Figura 7, no início da estocagem, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os tratamentos, porém com o decorrer do tempo, os valores aumentaram. Ao final dos 21 dias de estocagem, em relação ao óleo de soja (Figura 7a), o tratamento ST₂₀₀ apresentou o menor valor Totox (14,1), seguidos dos tratamentos SLT₁₀₀ (16,3) e SNT₁₀₀ (18,1). Para os tratamentos com óleo de canola (Figura 7b), CLT₁₀₀ e CNT₁₀₀ não diferiram estatisticamente do CT₂₀₀, com valores de totox de 17,6, 15,5 e 15,4, respectivamente.

O valor totox mais elevado indica uma menor estabilidade da amostra de óleo contra rancidez oxidativa, e apesar dos tratamentos contendo somente os extratos de uvas BRS Lorena (SL₂₀₀) e Niágara Rosada (SN₂₀₀) terem obtido resultados elevados ao final do período de estocagem (21 dias), pode-se verificar que estes mantiveram os resultados comparáveis com o óleo de soja adicionado de 200 mg/kg

de TBHQ (ST₂₀₀) até o 7º dia de estocagem em condição acelerada que corresponderia a 7 meses em condições normais. Porém, para o óleo de canola, apenas os tratamentos contendo a mistura dos extratos de bagaço de uva com o TBHQ tiveram resultados similares.

Figura 7 – Valor de oxidação total (Totox) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C: óleos de soja (a) e canola (b).



Para cada tratamento, as médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Para cada tempo de estocagem, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os tratamentos com extrato e antioxidante sintético adicionados aos óleos apresentaram inibições de 83,4% (SLT₁₀₀), 87,0% (SNT₁₀₀), 79,5% (SLT₁₅₀), 78,8% (SNT₁₅₀), 87,5% (CLT₁₀₀), 87,8% (CNT₁₀₀), 83,7% (CLT₁₅₀) e 84,9% (CNT₁₅₀). Para

alguns casos, esses resultados foram tão eficientes quanto aos encontrados aos óleos de soja (90,0%) e canola (87,8%) adicionados de 200 mg/kg de TBHQ. Agregán *et al.* (2017b) estudando o efeito de extrato de alga e BHT em óleo de canola, mantido por 16 dias em estufa a 60 °C, encontraram maior percentagem de inibição com extrato de alga na concentração de 500 mg/kg (66,5%), do que nas amostras adicionadas da mesma concentração de BHT (25,2%).

5.3.4 Dienos conjugados

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

O Apêndice A apresenta as análises de variância para a determinação de dienos conjugados, utilizando os valores obtidos ao longo do período experimental. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os efeitos principais e para a interação tratamentos x tempos de estocagem. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 7.

Observou-se que houve aumento progressivo na formação de dienos conjugados ao longo do tempo de estocagem para a maioria dos tratamentos. Porém, aumento não foi observado para ST₂₀₀ e CT₂₀₀, que, a partir do 7º dia de estocagem conseguiram manter os valores até o final do período estudado.

Corroborando com as demais análises, os tratamentos S, SL₂₀₀, SN₂₀₀, C, CL₂₀₀ e CN₂₀₀ foram os que apresentaram as maiores porcentagens para dienos conjugados, sendo que o óleo de soja controle (S), apresentou o maior índice. Embora ao final do teste acelerado em estufa, os tratamentos SL₂₀₀ e SN₂₀₀ tenham obtido valores próximos aos encontrados para o tratamento S, os extratos de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada proporcionaram reduções de 33,6% e 30,3%, respectivamente.

Pitarro, Fiorano e Jorge (2013) encontraram 1,20% e 1,14% de dienos conjugados, quando adicionaram 2.000 mg/kg de extrato de manjerição e orégano, respectivamente, ao óleo de soja, resultados acima dos encontrados neste trabalho

para todos os tratamentos, inclusive para os tratamentos contendo apenas o extrato com antioxidantes naturais (SL₂₀₀, SN₂₀₀, CL₂₀₀ e CN₂₀₀).

Tabela 7 – Dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	0,32 ± 0,01 ^{dAB}	0,42 ± 0,01 ^{cA}	0,65 ± 0,01 ^{bA}	1,19 ± 0,02 ^{aA}
ST ₂₀₀	0,32 ± 0,01 ^{cAB}	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,34 ± 0,01 ^{bF}	0,36 ± 0,01 ^{aF}
SL ₂₀₀	0,30 ± 0,01 ^{dB}	0,35 ± 0,01 ^{cB}	0,52 ± 0,01 ^{bB}	0,79 ± 0,01 ^{aC}
SN ₂₀₀	0,31 ± 0,01 ^{dAB}	0,35 ± 0,01 ^{cB}	0,47 ± 0,01 ^{bC}	0,83 ± 0,01 ^{aB}
SLT ₁₀₀	0,32 ± 0,01 ^{cAB}	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,37 ± 0,01 ^{aDE}	0,38 ± 0,01 ^{aE}
SNT ₁₀₀	0,33 ± 0,01 ^{cA}	0,36 ± 0,01 ^{bB}	0,35 ± 0,01 ^{bEF}	0,39 ± 0,01 ^{aE}
SLT ₁₅₀	0,25 ± 0,01 ^{dC}	0,34 ± 0,01 ^{cB}	0,38 ± 0,01 ^{bD}	0,43 ± 0,01 ^{aD}
SNT ₁₅₀	0,32 ± 0,01 ^{cAB}	0,34 ± 0,01 ^{bB}	0,37 ± 0,01 ^{aDE}	0,37 ± 0,01 ^{aF}
C	0,25 ± 0,01 ^{dA}	0,37 ± 0,01 ^{cA}	0,50 ± 0,01 ^{bB}	0,72 ± 0,01 ^{aA}
CT ₂₀₀	0,24 ± 0,01 ^{bA}	0,25 ± 0,01 ^{abD}	0,26 ± 0,01 ^{abC}	0,27 ± 0,01 ^{aE}
CL ₂₀₀	0,23 ± 0,01 ^{dA}	0,31 ± 0,01 ^{cB}	0,54 ± 0,01 ^{bA}	0,67 ± 0,01 ^{aB}
CN ₂₀₀	0,24 ± 0,01 ^{dA}	0,28 ± 0,01 ^{cC}	0,52 ± 0,03 ^{bAB}	0,70 ± 0,01 ^{aB}
CLT ₁₀₀	0,24 ± 0,01 ^{bA}	0,25 ± 0,01 ^{bD}	0,28 ± 0,02 ^{aC}	0,29 ± 0,01 ^{aD}
CNT ₁₀₀	0,23 ± 0,01 ^{bA}	0,24 ± 0,01 ^{bD}	0,28 ± 0,01 ^{aC}	0,28 ± 0,01 ^{aDE}
CLT ₁₅₀	0,25 ± 0,01 ^{bA}	0,25 ± 0,01 ^{bD}	0,26 ± 0,01 ^{bC}	0,30 ± 0,01 ^{aD}
CNT ₁₅₀	0,24 ± 0,01 ^{cA}	0,26 ± 0,01 ^{bcCD}	0,27 ± 0,01 ^{bC}	0,38 ± 0,01 ^{aC}

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

O antioxidante sintético adicionado ao óleo de soja (ST₂₀₀), reduziu em 69,8% os dienos conjugados em relação ao controle em 21 dias. Resultados similares foram relatados por Silva e Jorge (2012) e Franco e Jorge (2017), em que o antioxidante sintético apresentou 65,4% e 62,8%, respectivamente, de redução dos compostos em relação ao controle ao final de 21 dias de estocagem. Entretanto, o tratamento SNT₁₅₀, contendo 150 mg/kg de extrato de uva Niágara Rosada e 50 mg/kg de TBHQ adicionados ao óleo de soja, reduziu em 73,1% os dienos conjugados, a maior porcentagem observada. Franco e Jorge (2017) também verificaram efeito sinérgico entre extrato de cascas de café e TBHQ, aplicados ao óleo de soja. Com relação à concentração, Agregán *et al.* (2017a) precisaram de 1.000 mg/kg de extrato aquoso de *Bifurcaria bifurcata* para reduzir a formação de dienos conjugados em 72,8% em relação ao controle.

Em relação aos tratamentos com óleo de canola, os melhores resultados foram observados em CT₂₀₀ (0,26%), CLT₁₀₀ (0,28%) e CNT₁₀₀ (0,28%), mais uma

vez verificou-se o efeito sinérgico entre o antioxidante natural e o sintético, visto que não houve diferença entre os tratamentos.

5.3.5 Ácidos graxos livres

O Apêndice A apresenta as análises de variância para a determinação dos ácidos graxos livres, utilizando os valores obtidos ao longo do período experimental. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os efeitos principais e para a interação tratamentos x tempos de estocagem. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 8.

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

Tabela 8 – Ácidos graxos livres (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	0,13 ± 0,01 ^{dA}	0,23 ± 0,02 ^{cA}	0,25 ± 0,01 ^{bA}	0,27 ± 0,01 ^{aAB}
ST ₂₀₀	0,13 ± 0,01 ^{bA}	0,15 ± 0,01 ^{bC}	0,15 ± 0,01 ^{bD}	0,24 ± 0,01 ^{aBC}
SL ₂₀₀	0,12 ± 0,01 ^{dA}	0,19 ± 0,01 ^{cB}	0,23 ± 0,01 ^{bB}	0,29 ± 0,01 ^{aA}
SN ₂₀₀	0,13 ± 0,01 ^{cA}	0,19 ± 0,02 ^{bB}	0,20 ± 0,01 ^{bBC}	0,28 ± 0,01 ^{aA}
SLT ₁₀₀	0,15 ± 0,01 ^{cA}	0,19 ± 0,02 ^{bB}	0,21 ± 0,01 ^{abBC}	0,23 ± 0,01 ^{aC}
SNT ₁₀₀	0,15 ± 0,01 ^{bA}	0,15 ± 0,01 ^{bC}	0,23 ± 0,01 ^{aB}	0,24 ± 0,01 ^{aBC}
SLT ₁₅₀	0,14 ± 0,01 ^{cA}	0,20 ± 0,01 ^{bAB}	0,20 ± 0,01 ^{bBC}	0,26 ± 0,01 ^{aABC}
SNT ₁₅₀	0,12 ± 0,01 ^{cA}	0,16 ± 0,02 ^{bC}	0,17 ± 0,01 ^{bCD}	0,27 ± 0,01 ^{aAB}
C	0,15 ± 0,01 ^{cA}	0,21 ± 0,01 ^{bA}	0,21 ± 0,01 ^{bB}	0,27 ± 0,01 ^{aBC}
CT ₂₀₀	0,14 ± 0,01 ^{cA}	0,18 ± 0,01 ^{cB}	0,22 ± 0,01 ^{bAB}	0,25 ± 0,01 ^{aC}
CL ₂₀₀	0,15 ± 0,01 ^{dA}	0,19 ± 0,01 ^{cAB}	0,24 ± 0,01 ^{bA}	0,31 ± 0,01 ^{aA}
CN ₂₀₀	0,14 ± 0,01 ^{cA}	0,20 ± 0,02 ^{bAB}	0,22 ± 0,01 ^{bAB}	0,29 ± 0,01 ^{aAB}
CLT ₁₀₀	0,14 ± 0,01 ^{cA}	0,18 ± 0,01 ^{bB}	0,19 ± 0,01 ^{bB}	0,26 ± 0,01 ^{aBC}
CNT ₁₀₀	0,14 ± 0,01 ^{cA}	0,18 ± 0,01 ^{bB}	0,20 ± 0,01 ^{bB}	0,27 ± 0,01 ^{aBC}
CLT ₁₅₀	0,14 ± 0,01 ^{dA}	0,19 ± 0,01 ^{cAB}	0,24 ± 0,01 ^{bA}	0,28 ± 0,01 ^{aBC}
CNT ₁₅₀	0,14 ± 0,01 ^{cA}	0,18 ± 0,01 ^{bB}	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,27 ± 0,01 ^{aBC}

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

Na Tabela 8 pode-se verificar que, para cada tratamento, os valores aumentaram ao longo do período de estocagem, havendo diferença significativa

entre os tempos. Dentre os tratamentos estudados, a quantidade de ácidos graxos livres variou de 0,12 a 0,15% no início da estocagem. Ao fim dos 21 dias houve um aumento nos índices para os tratamentos, com níveis de 0,23-0,31%.

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

5.3.6 Ganho de massa

A análise do ganho de massa é empregada para verificar a quantidade de oxigênio adicionada às moléculas insaturadas da amostra lipídica e também para acompanhar a formação de hidroperóxidos durante a oxidação (FRANKEL, 2012c).

As análises de variância para a determinação do ganho de massa, utilizando os valores obtidos ao longo do período de estocagem acelerada em estufa, estão apresentadas no Apêndice A. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para tratamentos, tempos de estocagem e sua interação. Assim, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados no Apêndice C.

A taxa de oxidação em termos do ganho de massa foi avaliada por meio de pesagem direta dos tratamentos a cada 24 horas durante 30 dias para o óleo de soja. Inicialmente, o ganho de massa não foi significativo (Figura 8), mas um aumento repentino pode ser observado, seguido de declínio em todos os tratamentos durante a estocagem. O declínio do ganho de massa se deve ao fato de que os peróxidos podem ser degradados em compostos de baixa massa molecular, ou seja, substâncias mais voláteis.

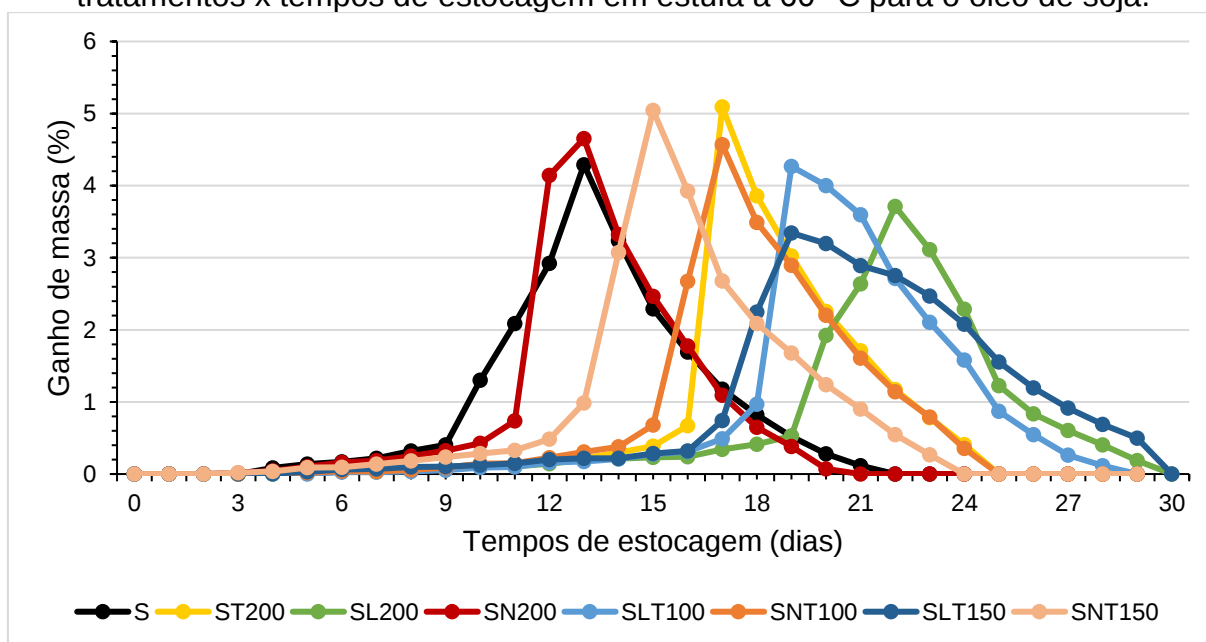
Os tempos requeridos para alcançar 0,5% do aumento de massa para os tratamentos realizados com óleo de soja foram de 9 dias para o controle, 11 dias para SN₂₀₀, 12 dias para SNT₁₅₀, 15 dias para SNT₁₀₀, 16 dias para ST₂₀₀, 17 dias para SLT₁₀₀ e SLT₁₅₀ e 19 dias para SL₂₀₀.

O óleo de soja controle manteve-se estável até o 9º dia, seguido de aumento até o 13º dia assumindo o máximo de 4,3% de aumento de massa, com posterior decréscimo. Os tratamentos SN₂₀₀ e SNT₁₅₀ apresentaram comportamento similar ao controle, assumindo maiores ganhos de massa em 13 e 15 dias de estocagem, com 4,7 e 5,1%, respectivamente.

O tratamento com extrato de uva BRS Lorena foi o mais eficiente em relação à porcentagem de massa adquirida, atingindo o máximo de 3,7% de ganho de massa em 22 dias de estocagem, seguidos dos tratamentos contendo combinações SLT₁₀₀ e SLT₁₅₀, que adquiriram ganhos de massa de 4,3 e 3,3%, respectivamente, em 19 dias. Já, o TBHQ assumiu maior ganho de massa em 17 dias, com 5,1%.

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

Figura 8 – Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de soja.



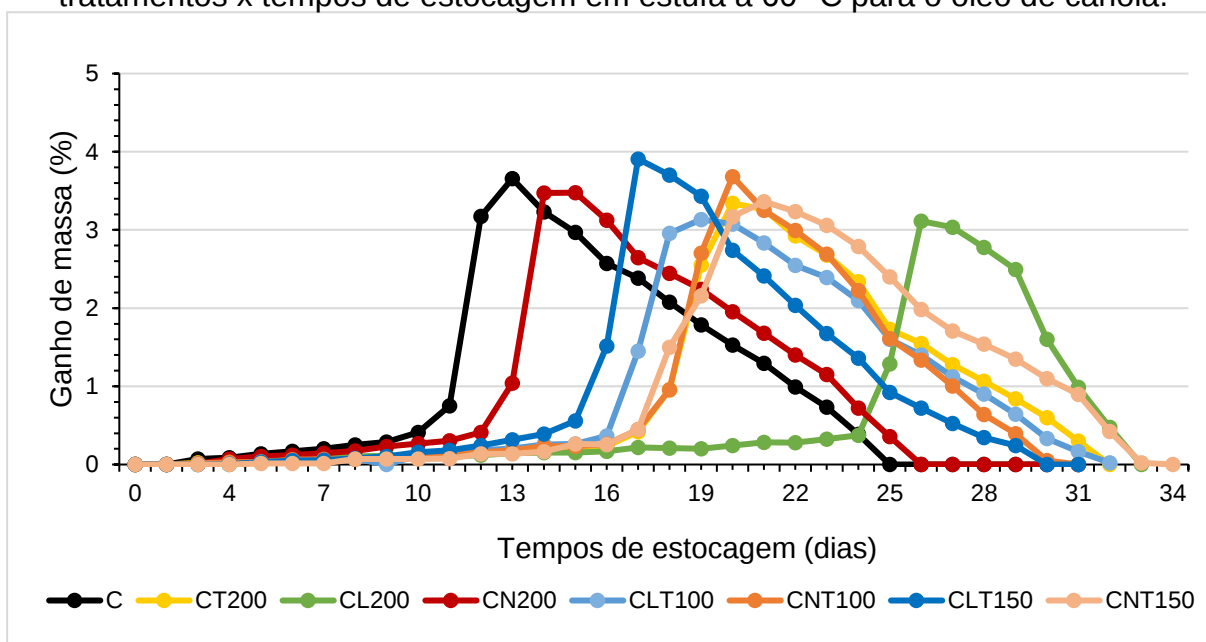
Fonte: Elaborada pelo autor.

Jorge, Veronezi e Pereira (2018) observaram que não houve aumento significativo no ganho de massa ao longo da estocagem, para os tratamentos contendo 100 e 200 mg/kg de extrato de pimenta Malagueta, evidenciando potencial atividade antioxidante do antioxidante natural, superando o sintético, neste caso, o TBHQ. Silva e Jorge (2014), também constataram que o extrato de cogumelos do sol (3.500 mg/kg) apresentou maior proteção contra a oxidação do óleo de soja, que não apresentou aumento significativo de massa até 15 dias, seguidos de TBHQ (100 mg/kg) e extrato de Shiitake (3.500 mg/kg).

Na Figura 9 observa-se que os tempos requeridos para alcançar 0,5% de aumento de massa para os tratamentos realizados com óleo de canola foram 11; 12; 15; 17 e 24 dias para o C (controle); CN₂₀₀; CLT₁₅₀; CT₂₀₀ e as combinações CLT₁₀₀, CNT₁₀₀ e CNT₁₅₀; e CL₂₀₀, respectivamente.

O extrato de uva Niágara Rosada (CN₂₀₀), quando aplicado isoladamente no óleo de canola, apresentou um ganho máximo de 3,5%, no 15º dia, próximo ao observado para o controle (C), que no 13º dia, atingiu 3,7%. Quando aplicado nas misturas CNT₁₀₀ e CNT₁₅₀, requereu um início de ganho de massa mais tardio, assumindo maiores ganhos no 19º (3,1%) e 21º (3,4%) dias, respectivamente, demonstrando efeito sinérgico com o TBHQ, que obteve maior ganho de massa (3,3%) no 20º dia.

Figura 9 – Taxa de oxidação em termos de ganho de massa (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de canola.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como ocorreu com óleo de soja, o extrato de uva BRS Lorena, demonstrou ser o melhor antioxidante quando aplicado em óleo de canola, sendo capaz de proteger o óleo até o 26º dia, assumindo o máximo de 3,1%, a menor taxa de ganho até então, mostrando-se bastante eficiente na proteção do óleo contra a oxidação. Os tratamentos CLT₁₀₀ e CLT₁₅₀ atingiram o máximo de ganho de massa em 19 e 21 dias, com 3,1 e 3,4%, respectivamente.

5.3.7 Estabilidade oxidativa

As análises de variância para a determinação da estabilidade oxidativa, utilizando os valores obtidos ao longo do período de estocagem acelerada em estufa, estão apresentadas no Apêndice A. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Assim, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados no Apêndice D.

Como mostra a Figura 10, pode-se verificar que houve um decaimento da estabilidade oxidativa em relação ao tempo de estocagem, demonstrando que a estocagem nas condições estudadas degradou os compostos antioxidantes presentes nos tratamentos diminuindo sua resistência à reação oxidativa.

Em relação ao óleo de soja, no tempo inicial (Figura 10a), observa-se que a estabilidade oxidativa dos tratamentos SLT₁₅₀ (16,9 h) e ST₂₀₀ (16,4 h) não diferiram entre si. Ao final da estocagem, os tratamentos SLT₁₀₀ e SNT₁₀₀ foram os que obtiveram os maiores tempos (6,6 h), depois do tratamento ST₂₀₀ que atingiu 12,4 h de estabilidade oxidativa.

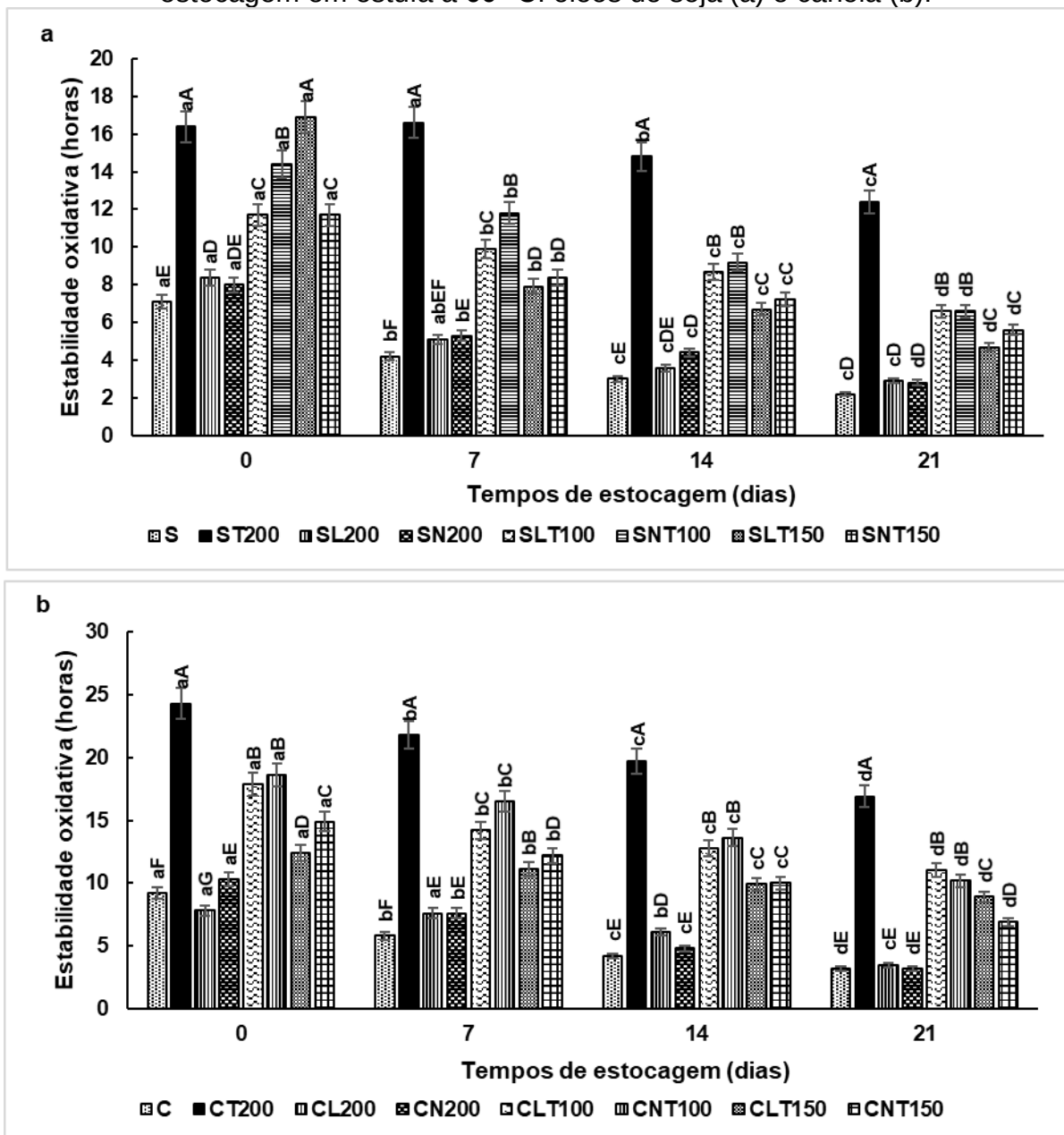
Comportamento semelhante foi encontrado com óleo de canola (Figura 10b), onde o antioxidante TBHQ foi o mais eficiente durante o período de estocagem acelerada induzida pelo aquecimento e pela presença de oxigênio. O tratamento CT₂₀₀ apresentou estabilidade inicial de 24,3 h e finalizou com 16,9 h. Ao final da estocagem quando combinados com 100 mg/kg de extratos de bagaço de uva e 100 mg/kg de TBHQ, atingiram estabilidades de 11,0 e 10,2 h, respectivamente.

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

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

Lorena e Niágara Rosada, em condições similares apresentaram índices de estabilidades de 2,8 a 3,5 h.

Figura 10 – Estabilidade oxidativa para a interação de tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C: óleos de soja (a) e canola (b).



Para cada tratamento, as médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Para cada tempo de estocagem, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

5.3.8 Perfil de tocoferóis

A retenção de tocoferóis é uma forma de avaliar a eficiência do TBHQ e dos extratos de uvas adicionados aos óleos durante a estocagem acelerada. As análises

de variância para a determinação do teor de tocoferóis nos tratamentos, utilizando os valores obtidos ao longo do período de estocagem acelerada em estufa, estão apresentadas no Apêndice E.

Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Assim, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados para os óleos de soja e canola estão representados na Tabelas 9 e 10, respectivamente.

Tabela 9 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação de tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de soja.

Tocoferóis	Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
		0	7	14	21
<i>α-tocoferol</i>	S	46,3 $\pm$ 0,2 ^{aD}	36,7 $\pm$ 0,3 ^{bD}	24,5 $\pm$ 0,2 ^{cG}	13,7 $\pm$ 0,3 ^{dE}
	ST ₂₀₀	46,4 $\pm$ 0,0 ^{aCD}	43,4 $\pm$ 0,1 ^{bB}	29,5 $\pm$ 0,1 ^{cDE}	25,5 $\pm$ 0,2 ^{dC}
	SL ₂₀₀	47,3 $\pm$ 0,0 ^{aAB}	43,3 $\pm$ 0,4 ^{bB}	29,1 $\pm$ 0,5 ^{cEF}	20,1 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	SN ₂₀₀	47,3 $\pm$ 0,4 ^{aAB}	41,1 $\pm$ 0,1 ^{bB}	28,3 $\pm$ 0,2 ^{cF}	24,8 $\pm$ 0,3 ^{dC}
	SLT ₁₀₀	47,4 $\pm$ 0,1 ^{aA}	46,5 $\pm$ 0,5 ^{bC}	30,2 $\pm$ 0,1 ^{cD}	30,0 $\pm$ 0,1 ^{cAB}
	SNT ₁₀₀	46,4 $\pm$ 0,1 ^{aBCD}	43,4 $\pm$ 0,1 ^{bA}	35,8 $\pm$ 0,3 ^{cA}	30,0 $\pm$ 0,7 ^{dAB}
	SLT ₁₅₀	47,6 $\pm$ 0,1 ^{aA}	42,7 $\pm$ 0,3 ^{bB}	33,3 $\pm$ 0,4 ^{cB}	30,6 $\pm$ 0,3 ^{dA}
	SNT ₁₅₀	47,7 $\pm$ 0,2 ^{aA}	43,1 $\pm$ 0,4 ^{bB}	31,8 $\pm$ 0,2 ^{cC}	29,3 $\pm$ 0,3 ^{dB}
<i>γ-tocoferol</i>	S	137,7 $\pm$ 0,2 ^{aA}	98,3 $\pm$ 0,4 ^{bE}	76,8 $\pm$ 0,2 ^{cG}	46,2 $\pm$ 0,1 ^{dE}
	ST ₂₀₀	136,2 $\pm$ 0,1 ^{aB}	113,2 $\pm$ 0,1 ^{bD}	85,0 $\pm$ 0,1 ^{cD}	63,3 $\pm$ 0,3 ^{dD}
	SL ₂₀₀	135,8 $\pm$ 0,2 ^{aB}	113,4 $\pm$ 0,5 ^{bD}	82,8 $\pm$ 0,9 ^{cE}	64,4 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	SN ₂₀₀	136,6 $\pm$ 0,1 ^{aB}	118,2 $\pm$ 0,7 ^{bC}	81,6 $\pm$ 0,3 ^{cF}	76,2 $\pm$ 0,1 ^{dC}
	SLT ₁₀₀	134,4 $\pm$ 0,0 ^{aC}	123,6 $\pm$ 0,6 ^{bA}	83,4 $\pm$ 0,4 ^{cE}	75,3 $\pm$ 0,4 ^{dC}
	SNT ₁₀₀	135,7 $\pm$ 0,3 ^{aB}	121,6 $\pm$ 0,2 ^{bB}	93,8 $\pm$ 0,5 ^{cA}	80,4 $\pm$ 0,1 ^{dAB}
	SLT ₁₅₀	136,1 $\pm$ 0,1 ^{aB}	114,3 $\pm$ 0,3 ^{bD}	92,1 $\pm$ 0,0 ^{cB}	79,3 $\pm$ 0,3 ^{dB}
	SNT ₁₅₀	137,7 $\pm$ 0,0 ^{aA}	117,6 $\pm$ 0,3 ^{bC}	90,3 $\pm$ 0,4 ^{cC}	80,5 $\pm$ 0,4 ^{dA}
<i>δ-tocoferol</i>	S	35,7 $\pm$ 0,1 ^{aD}	27,8 $\pm$ 0,2 ^{bE}	20,2 $\pm$ 0,0 ^{cE}	16,4 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	ST ₂₀₀	38,0 $\pm$ 0,0 ^{aBC}	31,2 $\pm$ 0,2 ^{bD}	22,7 $\pm$ 0,3 ^{cCD}	21,7 $\pm$ 0,0 ^{dB}
	SL ₂₀₀	38,6 $\pm$ 0,3 ^{aAB}	31,8 $\pm$ 0,3 ^{bCD}	23,4 $\pm$ 0,4 ^{cBC}	20,0 $\pm$ 0,1 ^{dC}
	SN ₂₀₀	36,3 $\pm$ 0,2 ^{aD}	32,8 $\pm$ 0,8 ^{bB}	22,7 $\pm$ 0,3 ^{cCD}	20,9 $\pm$ 0,3 ^{dB}
	SLT ₁₀₀	37,8 $\pm$ 0,2 ^{aBC}	32,3 $\pm$ 0,4 ^{bBC}	22,3 $\pm$ 0,4 ^{cD}	21,8 $\pm$ 0,2 ^{cB}
	SNT ₁₀₀	39,0 $\pm$ 0,0 ^{aA}	32,4 $\pm$ 0,2 ^{bBC}	25,9 $\pm$ 0,1 ^{cA}	24,1 $\pm$ 0,1 ^{dA}
	SLT ₁₅₀	37,2 $\pm$ 0,1 ^{aC}	33,8 $\pm$ 0,0 ^{bA}	25,0 $\pm$ 0,1 ^{cA}	24,8 $\pm$ 0,3 ^{cA}
	SNT ₁₅₀	37,9 $\pm$ 0,1 ^{aBC}	31,2 $\pm$ 0,2 ^{bD}	23,7 $\pm$ 0,4 ^{cB}	24,1 $\pm$ 0,3 ^{cA}
<i>Totais</i>	S	219,7 $\pm$ 0,3 ^{aB}	162,7 $\pm$ 0,8 ^{bF}	121,5 $\pm$ 0,4 ^{cF}	76,3 $\pm$ 0,8 ^{dF}
	ST ₂₀₀	220,5 $\pm$ 0,1 ^{aB}	187,9 $\pm$ 0,4 ^{bE}	137,2 $\pm$ 0,5 ^{cD}	110,5 $\pm$ 0,0 ^{dD}
	SL ₂₀₀	226,6 $\pm$ 0,4 ^{aA}	188,6 $\pm$ 1,3 ^{bDE}	135,3 $\pm$ 1,7 ^{cD}	104,5 $\pm$ 0,7 ^{dE}
	SN ₂₀₀	219,7 $\pm$ 0,4 ^{aB}	191,1 $\pm$ 1,3 ^{bC}	132,6 $\pm$ 0,1 ^{cE}	121,9 $\pm$ 0,4 ^{dC}
	SLT ₁₀₀	219,5 $\pm$ 0,3 ^{aB}	202,3 $\pm$ 1,5 ^{bA}	135,9 $\pm$ 0,6 ^{cD}	127,1 $\pm$ 0,5 ^{dB}
	SNT ₁₀₀	221,1 $\pm$ 0,2 ^{aB}	197,4 $\pm$ 0,1 ^{bB}	155,4 $\pm$ 0,7 ^{cA}	134,5 $\pm$ 0,9 ^{dA}
	SLT ₁₅₀	220,9 $\pm$ 0,1 ^{aB}	190,7 $\pm$ 0,1 ^{bCD}	150,3 $\pm$ 0,4 ^{cB}	134,6 $\pm$ 0,3 ^{dA}
	SNT ₁₅₀	223,2 $\pm$ 0,3 ^{aAB}	191,9 $\pm$ 0,4 ^{bC}	145,9 $\pm$ 0,6 ^{cC}	133,9 $\pm$ 1,0 ^{dA}

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

No início do estudo para os tratamentos com óleo de soja, observou-se maiores teores dos isômeros α - e γ -tocoferol, sendo o γ -tocoferol considerado um dos antioxidantes lipossolúveis mais eficazes, e o α -tocoferol o principal contribuinte para a atividade de vitamina E (ZHANG *et al.*, 2019). Entretanto, houve redução dos isômeros de tocoferóis ao longo do período de estocagem e o isômero β -tocoferol não foi detectado.

Embora os tratamentos com os extratos SL₂₀₀ e SN₂₀₀ e as combinações SLT₁₅₀ e SNT₁₅₀ tenham apresentado níveis mais elevados do isômero α -tocoferol no tempo 0 h, as combinações SLT₁₀₀, SNT₁₀₀, SLT₁₅₀ e SNT₁₅₀ expressaram maiores eficiências na retenção desse isômero, 63, 65, 64 e 62%, respectivamente, ao final dos 21 dias.

Para o isômero γ -tocoferol, as combinações SLT₁₀₀, SNT₁₀₀, SLT₁₅₀ e SNT₁₅₀ apresentaram maiores taxas de retenção, 56, 59, 58 e 58%, respectivamente. E para o isômero δ -tocoferol, retenções de 64 e 67% foram encontradas nos tratamentos SLT₁₅₀ e SNT₁₅₀, respectivamente.

Em relação aos tocoferóis totais, houve redução desses compostos com o tempo de estocagem. Mas, ao final de 21 dias, altos níveis de α -, γ - e δ -tocoferóis ainda foram encontrados nos tratamentos SLT₁₀₀, SNT₁₀₀, SLT₁₅₀ e SNT₁₅₀, demonstrando um possível efeito sinérgico entre os extratos naturais e o antioxidante sintético.

Os resultados de tocoferóis para o óleo de canola estão expressos na Tabela 10. Todos os isômeros α -, β -, γ - e δ -tocoferol foram encontrados. Assim como nos tratamentos com óleo de soja, houve redução dos níveis dos isômeros de tocoferol ao longo do período de estocagem, entretanto, com maior porcentagem de retenção.

Para o isômero α -tocoferol, as maiores retenções foram observadas para o tratamento CT (77%) e as misturas CLT₁₅₀ (76%) e CNT₁₅₀ (76%).

As misturas CLT₁₅₀ e CNT₁₅₀ se destacaram em relação aos isômero β -tocoferol, ambas com 83% de retenção ao final da estocagem. Em contrapartida, os tratamentos somente com os extratos naturais apresentaram as menores porcentagens de retenção, menor que o tratamento controle (74%). O δ -tocoferol foi o isômero mais resistente durante o período de armazenamento, onde a porcentagem de retenção variou de 88 a 96%.

Desta maneira, verifica-se que a adição dos extratos de uva BRS Lorena e Niágara Rosada atuaram em sinergia com o antioxidante sintético TBHQ na

proteção dos tocoferóis presentes no óleo de canola, e que o δ -tocoferol foi o antioxidante mais eficaz em impedir a degradação dos tocoferóis.

Tabela 10 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação de tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C para o óleo de canola.

Tocoferóis	Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
		0	7	14	21
<i>α-tocoferol</i>	C	84,5 $\pm$ 0,6 ^{aB}	57,1 $\pm$ 0,0 ^{bE}	37,6 $\pm$ 0,3 ^{cG}	20,8 $\pm$ 0,0 ^{dE}
	CT ₂₀₀	86,1 $\pm$ 0,2 ^{aA}	69,3 $\pm$ 0,2 ^{bB}	68,0 $\pm$ 0,1 ^{cA}	65,9 $\pm$ 0,2 ^{dA}
	CL ₂₀₀	86,1 $\pm$ 0,1 ^{aA}	61,7 $\pm$ 0,2 ^{bD}	52,8 $\pm$ 0,1 ^{cE}	31,6 $\pm$ 0,6 ^{dD}
	CN ₂₀₀	86,2 $\pm$ 0,2 ^{aA}	64,9 $\pm$ 0,2 ^{bC}	40,9 $\pm$ 0,3 ^{cF}	31,3 $\pm$ 0,5 ^{aD}
	CLT ₁₀₀	86,1 $\pm$ 0,1 ^{aA}	75,8 $\pm$ 0,4 ^{Ba}	62,0 $\pm$ 0,8 ^{cD}	61,8 $\pm$ 0,2 ^{cC}
	CNT ₁₀₀	84,7 $\pm$ 0,4 ^{aB}	65,7 $\pm$ 0,5 ^{bC}	64,7 $\pm$ 0,0 ^{cC}	61,2 $\pm$ 0,5 ^{dC}
	CLT ₁₅₀	84,9 $\pm$ 0,3 ^{aB}	75,0 $\pm$ 0,3 ^{bA}	66,7 $\pm$ 0,3 ^{bB}	64,6 $\pm$ 0,4 ^{dB}
	CNT ₁₅₀	84,5 $\pm$ 0,3 ^{aB}	68,3 $\pm$ 0,4 ^{bB}	64,5 $\pm$ 0,4 ^{cC}	64,1 $\pm$ 0,3 ^{cB}
<i>β-tocoferol</i>	C	25,6 $\pm$ 0,3 ^{aABC}	20,7 $\pm$ 0,1 ^{bCD}	19,5 $\pm$ 0,4 ^{cB}	19,0 $\pm$ 0,1 ^{cB}
	CT ₂₀₀	25,3 $\pm$ 0,5 ^{aBCD}	21,6 $\pm$ 0,3 ^{bBC}	19,9 $\pm$ 0,3 ^{cAB}	18,9 $\pm$ 0,2 ^{dB}
	CL ₂₀₀	24,6 $\pm$ 0,1 ^{aD}	19,2 $\pm$ 0,3 ^{bE}	17,2 $\pm$ 0,1 ^{cC}	14,2 $\pm$ 0,2 ^{dC}
	CN ₂₀₀	25,1 $\pm$ 0,1 ^{aBCD}	20,6 $\pm$ 0,1 ^{bD}	17,7 $\pm$ 0,0 ^{cC}	13,6 $\pm$ 0,4 ^{dC}
	CLT ₁₀₀	26,3 $\pm$ 0,3 ^{aA}	22,3 $\pm$ 0,4 ^{bB}	19,6 $\pm$ 0,3 ^{cB}	19,8 $\pm$ 0,2 ^{cAB}
	CNT ₁₀₀	25,9 $\pm$ 0,0 ^{aAB}	20,6 $\pm$ 0,3 ^{bD}	20,3 $\pm$ 0,4 ^{bcAB}	19,7 $\pm$ 0,1 ^{cAB}
	CLT ₁₅₀	24,8 $\pm$ 0,1 ^{aCD}	23,2 $\pm$ 0,1 ^{bA}	20,6 $\pm$ 0,5 ^{cA}	20,5 $\pm$ 0,3 ^{cA}
	CNT ₁₅₀	24,6 $\pm$ 0,5 ^{aD}	23,9 $\pm$ 0,2 ^{bA}	20,1 $\pm$ 0,0 ^{cAB}	20,3 $\pm$ 0,0 ^{cA}
<i>γ-tocoferol</i>	C	107,1 $\pm$ 0,1 ^{aC}	74,3 $\pm$ 0,0 ^{bF}	70,8 $\pm$ 0,2 ^{cE}	63,8 $\pm$ 0,2 ^{dG}
	CT ₂₀₀	104,5 $\pm$ 0,4 ^{aD}	86,9 $\pm$ 0,2 ^{bC}	82,9 $\pm$ 0,1 ^{cB}	83,4 $\pm$ 0,2 ^{cA}
	CL ₂₀₀	104,2 $\pm$ 0,1 ^{aD}	78,9 $\pm$ 0,0 ^{bE}	73,9 $\pm$ 0,2 ^{cD}	64,3 $\pm$ 0,3 ^{dG}
	CN ₂₀₀	108,3 $\pm$ 0,0 ^{aB}	85,1 $\pm$ 0,2 ^{bD}	72,9 $\pm$ 0,3 ^{cD}	65,3 $\pm$ 0,3 ^{dF}
	CLT ₁₀₀	110,7 $\pm$ 0,3 ^{aA}	95,5 $\pm$ 0,6 ^{bB}	77,9 $\pm$ 0,4 ^{cC}	75,5 $\pm$ 0,3 ^{dE}
	CNT ₁₀₀	107,6 $\pm$ 0,4 ^{aBC}	85,4 $\pm$ 0,5 ^{bD}	83,1 $\pm$ 0,5 ^{cB}	76,7 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	CLT ₁₅₀	110,5 $\pm$ 0,4 ^{aA}	96,8 $\pm$ 0,2 ^{bA}	83,9 $\pm$ 0,4 ^{cAB}	80,5 $\pm$ 0,2 ^{dC}
	CNT ₁₅₀	104,6 $\pm$ 0,3 ^{aD}	97,5 $\pm$ 0,1 ^{bA}	84,2 $\pm$ 0,3 ^{cA}	81,6 $\pm$ 0,2 ^{dB}
<i>δ-tocoferol</i>	C	10,07 $\pm$ 0,2 ^{aBC}	9,5 $\pm$ 0,2 ^{bCD}	9,6 $\pm$ 0,2 ^{abC}	9,5 $\pm$ 0,3 ^{bBC}
	CT ₂₀₀	10,4 $\pm$ 0,3 ^{aAB}	10,2 $\pm$ 0,1 ^{abAB}	10,3 $\pm$ 0,2 ^{aAB}	9,8 $\pm$ 0,1 ^{bABC}
	CL ₂₀₀	9,8 $\pm$ 0,1 ^{aC}	9,3 $\pm$ 0,1 ^{bD}	9,6 $\pm$ 0,2 ^{abC}	9,4 $\pm$ 0,1 ^{abC}
	CN ₂₀₀	10,6 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	10,1 $\pm$ 0,1 ^{bB}	10,0 $\pm$ 0,0 ^{bABC}	10,0 $\pm$ 0,2 ^{bA}
	CLT ₁₀₀	10,4 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	9,9 $\pm$ 0,1 ^{bBC}	9,8 $\pm$ 0,0 ^{bBC}	9,9 $\pm$ 0,1 ^{bAB}
	CNT ₁₀₀	10,5 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	10,4 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	10,5 $\pm$ 0,1 ^{aA}	9,8 $\pm$ 0,4 ^{bABC}
	CLT ₁₅₀	10,1 $\pm$ 0,1 ^{bBC}	10,7 $\pm$ 0,1 ^{aA}	9,9 $\pm$ 0,0 ^{bBC}	9,7 $\pm$ 0,0 ^{bABC}
	CNT ₁₅₀	10,9 $\pm$ 0,1 ^{aA}	10,3 $\pm$ 0,1 ^{bAB}	10,2 $\pm$ 0,1 ^{bAB}	9,6 $\pm$ 0,4 ^{cABC}
<i>Totais</i>	C	227,3 $\pm$ 0,4 ^{aCD}	161,6 $\pm$ 0,3 ^{bG}	137,6 $\pm$ 0,1 ^{cF}	113,1 $\pm$ 0,2 ^{dE}
	CT ₂₀₀	226,4 $\pm$ 0,5 ^{aDE}	187,9 $\pm$ 0,2 ^{bD}	181,2 $\pm$ 0,4 ^{cA}	178,0 $\pm$ 0,3 ^{dA}
	CL ₂₀₀	224,7 $\pm$ 0,0 ^{aE}	169,0 $\pm$ 0,3 ^{bF}	153,6 $\pm$ 0,2 ^{cD}	119,4 $\pm$ 0,6 ^{dD}
	CN ₂₀₀	230,2 $\pm$ 0,1 ^{aB}	180,7 $\pm$ 0,2 ^{bE}	141,5 $\pm$ 0,6 ^{cE}	120,1 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	CLT ₁₀₀	233,4 $\pm$ 0,6 ^{aA}	203,5 $\pm$ 0,5 ^{bB}	169,3 $\pm$ 0,5 ^{cC}	167,0 $\pm$ 0,6 ^{dC}
	CNT ₁₀₀	228,5 $\pm$ 0,2 ^{aBC}	182,0 $\pm$ 0,2 ^{bE}	178,6 $\pm$ 0,7 ^{cB}	167,4 $\pm$ 0,7 ^{dC}
	CLT ₁₅₀	230,3 $\pm$ 0,3 ^{aB}	205,7 $\pm$ 0,5 ^{bA}	181,1 $\pm$ 0,2 ^{cAB}	175,4 $\pm$ 0,4 ^{dB}
	CNT ₁₅₀	224,6 $\pm$ 0,6 ^{aE}	199,9 $\pm$ 0,6 ^{bC}	179,0 $\pm$ 0,1 ^{cB}	175,6 $\pm$ 0,5 ^{dB}

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

Ao final da estocagem acelerada em estufa (21 dias), para os tratamentos com o óleo de soja, foram observados coeficientes de correlações positivos e muito altos ($0,80 < r < 1,00$) entre índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox e dienos. Com relação aos ácidos graxos livres, as correlações foram positivas e altas ($0,60 < r < 0,80$) entre as determinações analíticas índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox e dienos, entretanto, para tocoferóis totais foi negativa e baixa ($-0,40 < r < -0,20$). As análises de tocoferóis totais e estabilidade oxidativa apresentaram correlações negativas e altas ($-0,80 < r < -0,60$) com as determinações índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox e dienos. E a correlação entre estabilidade oxidativa e tocoferóis totais foi positiva e baixa ($0,20 < r < 0,40$).

Os coeficientes de correlação em óleo de canola submetidos a estocagem acelerada em estufa (21 dias/60 °C) apresentaram correlações positivas e muito altas entre as análises de índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox e dienos. A determinação analítica de ácidos graxos livres apresentou correlações positivas e altas com índice de peróxidos, valor totox e dienos; positiva e moderada com *p*-anisidina ($0,40 < r < 0,60$) e altas, porém, negativas com tocoferóis totais e estabilidade oxidativa. As análises de tocoferóis e estabilidade oxidativa obtiveram correlação negativas e muito altas com as determinações índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox e dienos; e tocoferóis e estabilidade oxidativa apresentaram correlação positiva e muito alta.

5.4 Análises nos óleos vegetais - Termoxidação

5.4.1 Índice de peróxidos

O Apêndice F apresenta as análises de variância para a determinação do índice de peróxidos. Como observado, o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os efeitos principais e para a interação tratamentos x tempos de aquecimento, sendo, então, necessário proceder ao desdobramento dessa interação, cujos resultados encontram-se na Tabela 11.

Houve acréscimo no índice de peróxidos para a maioria dos tratamentos, com o aumento do tempo em que foram expostos à temperatura de 180 °C.

Observou-se que o extrato de uva BRS Lorena, quando aplicado sozinho, forneceu ao óleo de soja uma quantidade menor de peróxidos formados em comparação com os demais tratamentos, inclusive o ST₂₀₀ contendo somente o

antioxidante sintético. Quando o antioxidante sintético foi usado em conjunto com o extrato natural, um comportamento sinérgico foi observado em alguns tratamentos, como SLT₁₀₀, SNT₁₀₀ e SLT₅₀.

Tabela 11 – Índices de peróxidos (meq/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	5	10	15
S	1,2 ± 0,1 ^{CA}	8,2 ± 0,4 ^{AA}	7,7 ± 0,6 ^{abA}	7,4 ± 0,2 ^{bA}
ST ₂₀₀	1,3 ± 0,1 ^{bA}	6,4 ± 0,3 ^{aBC}	6,0 ± 0,2 ^{aBC}	6,0 ± 0,5 ^{aBC}
SL ₂₀₀	1,2 ± 0,1 ^{CA}	6,6 ± 0,2 ^{aCD}	2,7 ± 0,1 ^{bD}	3,4 ± 0,1 ^{bD}
SN ₂₀₀	1,4 ± 0,1 ^{CA}	5,7 ± 0,1 ^{bD}	6,8 ± 0,1 ^{aB}	7,4 ± 0,4 ^{aA}
SLT ₁₀₀	1,1 ± 0,1 ^{dA}	7,4 ± 0,5 ^{aAB}	3,1 ± 0,1 ^{cD}	5,1 ± 0,2 ^{bC}
SNT ₁₀₀	1,2 ± 0,1 ^{CA}	5,6 ± 0,4 ^{bD}	6,8 ± 0,2 ^{aB}	6,7 ± 0,2 ^{aAB}
SLT ₁₅₀	1,3 ± 0,1 ^{CA}	5,7 ± 0,4 ^{bD}	5,2 ± 0,2 ^{bC}	6,5 ± 0,1 ^{aAB}
SNT ₁₅₀	1,3 ± 0,1 ^{CA}	5,8 ± 0,2 ^{bCD}	6,4 ± 0,2 ^{abB}	7,1 ± 0,6 ^{aA}
C	2,1 ± 0,1 ^{dA}	6,6 ± 0,3 ^{CA}	8,8 ± 0,14 ^{AA}	7,4 ± 0,1 ^{bA}
CT ₂₀₀	2,0 ± 0,1 ^{CA}	6,3 ± 0,1 ^{AA}	5,7 ± 0,1 ^{bCD}	5,7 ± 0,5 ^{bBC}
CL ₂₀₀	2,5 ± 0,2 ^{CA}	5,4 ± 0,1 ^{aB}	4,8 ± 0,1 ^{bE}	5,2 ± 0,1 ^{abC}
CN ₂₀₀	2,2 ± 0,1 ^{CA}	5,1 ± 0,3 ^{bBC}	6,5 ± 0,1 ^{aB}	6,9 ± 0,1 ^{aA}
CLT ₁₀₀	2,2 ± 0,1 ^{dA}	4,6 ± 0,3 ^{cC}	6,3 ± 0,1 ^{bBC}	7,0 ± 0,1 ^{aA}
CNT ₁₀₀	2,3 ± 0,1 ^{CA}	4,5 ± 0,1 ^{bC}	5,5 ± 0,2 ^{aD}	5,4 ± 0,1 ^{aC}
CLT ₁₅₀	2,2 ± 0,1 ^{CA}	3,8 ± 0,3 ^{bD}	3,4 ± 0,2 ^{bF}	5,6 ± 0,2 ^{aBC}
CNT ₁₅₀	2,0 ± 0,2 ^{dA}	4,8 ± 0,4 ^{cBC}	5,4 ± 0,1 ^{bDE}	6,0 ± 0,1 ^{aB}

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

Para o óleo de canola, a quantidade de peróxidos formados no tratamento contendo somente TBHQ não diferiu do tratamento controle após 5 horas de termoxidação, apresentando os maiores valores de peróxidos. Efeito sinérgico também foi observado entre os extratos de uvas e o antioxidante TBHQ.

Freitas *et al.* (2017) trabalhando com extrato de sementes de uva Isabel (*Vitis labrusca*) para controle da oxidação térmica de óleo de soja, obtiveram valores similares aos descrito neste trabalho. Às 15 horas de termoxidação, o óleo de soja adicionado de 100 mg/kg de extrato de sementes de uva, apresentou índice de peróxidos de 7,1 meq/kg.

O antioxidante sintético TBHQ, adicionado aos óleos de soja e canola, foi menos efetivo no controle dos compostos primários da oxidação, uma vez que apresentaram as menores reduções na formação de peróxidos, 18,9% (ST₂₀₀) e 23,0% (CT₂₀₀), valores inferiores aos encontrados para os tratamentos SL₂₀₀

(54,1%), SLT₁₀₀ (31,1%), CL₂₀₀ (29,7%), CNT₁₀₀ (27,0%) e CLT₁₅₀ (24,3%), em relação aos seus respectivos controles.

No final da termoxidação, todos tratamentos encontraram-se dentro da margem permitida pelas normas que regulamentam a adequação de óleo refinado para consumo no Brasil, que estabelece o limite máximo de 10 meq/kg de óleo (BRASIL, 2021).

Entretanto, os resultados mostraram uma tendência flutuante para alguns tratamentos, como S, SL₂₀₀, SLT₁₀₀, C e CT₂₀₀, em 5 horas de aquecimento houve aumento do índice de peróxidos, para valor máximo e depois houve diminuição com o decorrer do tempo de exposição. Os valores flutuantes de peróxidos podem ser explicados devido à rápida decomposição dos peróxidos, compostos primários da oxidação, com formação de compostos secundários da oxidação, estes são muito instáveis e se decompõem em uma ampla variedade de compostos voláteis, bem como produtos não voláteis (KALEEM *et al.*, 2015).

Desta forma, alguns autores questionam esses resultados (CUESTA *et al.*, 1991; MASSON *et al.*, 1997), que afirmam que há uma limitação nesta metodologia, explicando que essas substâncias formadas durante o processo de aquecimento, aumentam seu próprio peso molecular até a estrutura se dividir em moléculas menores, que nem sempre são detectadas pela análise, apesar de estarem presentes no óleo. E isso ocorre principalmente em tempos de aquecimento elevados. Portanto, essa taxa pode não ser considerada um bom indicador da alteração na condição do óleo, uma vez que a velocidade de degradação é maior que a velocidade de formação de peróxidos. Por essa razão, as concentrações de produtos de oxidação, expressas por valores de peróxidos, podem não indicar a extensão atual da deterioração do óleo (JORGE; ANDREO, 2013; MATTHÄUS; HAASE; UNBEHEND, 2009).

5.4.2 Índice de *p*-anisidina

As análises de variância para a determinação do índice de *p*-anisidina, utilizando os valores obtidos durante a termoxidação, estão apresentadas no Apêndice F. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Assim, os resultados da interação estão representados na Tabela 12.

Todos os tratamentos para óleo de soja e canola apresentaram valores

relativamente baixos, entre 0,4 e 1,5, sem diferenças significativas no início do estocagem, mas foram aumentando com o passar do tempo de temoxidação.

Tabela 12 – Índices de *p*-anisidina para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	5	10	15
S	0,8 ± 0,0 ^{dA}	184,0 ± 0,3 ^{cA}	237,6 ± 0,8 ^{bA}	274,1 ± 0,5 ^{aA}
ST ₂₀₀	0,6 ± 0,0 ^{dA}	184,3 ± 1,6 ^{cA}	208,9 ± 0,2 ^{bC}	247,0 ± 0,6 ^{aB}
SL ₂₀₀	0,8 ± 0,0 ^{cA}	46,7 ± 0,5 ^{cG}	49,8 ± 0,9 ^{bH}	66,1 ± 0,7 ^{aG}
SN ₂₀₀	0,5 ± 0,0 ^{dA}	145,7 ± 1,3 ^{cC}	214,7 ± 0,1 ^{bB}	247,7 ± 0,5 ^{aB}
SLT ₁₀₀	0,6 ± 0,0 ^{dA}	62,0 ± 0,3 ^{cF}	117,3 ± 0,9 ^{cG}	145,8 ± 0,2 ^{aF}
SNT ₁₀₀	0,8 ± 0,0 ^{dA}	133,7 ± 0,7 ^{cD}	194,8 ± 0,5 ^{bE}	232,0 ± 0,8 ^{aC}
SLT ₁₅₀	0,8 ± 0,0 ^{dA}	95,9 ± 0,2 ^{cE}	165,7 ± 0,8 ^{bF}	181,5 ± 0,6 ^{aE}
SNT ₁₅₀	0,4 ± 0,0 ^{dA}	166,2 ± 0,8 ^{cB}	199,8 ± 0,3 ^{bD}	221,8 ± 0,4 ^{aD}
C	1,5 ± 0,1 ^{dA}	144,3 ± 3,3 ^{cA}	161,1 ± 0,6 ^{bB}	221,0 ± 0,5 ^{aA}
CT ₂₀₀	1,1 ± 0,0 ^{dA}	144,2 ± 0,1 ^{cA}	156,3 ± 0,6 ^{bC}	180,5 ± 0,4 ^{aCD}
CL ₂₀₀	0,6 ± 0,0 ^{dA}	84,9 ± 0,3 ^{cF}	117,3 ± 0,3 ^{bF}	139,5 ± 0,4 ^{aF}
CN ₂₀₀	0,5 ± 0,1 ^{dA}	97,7 ± 0,8 ^{cD}	166,8 ± 0,2 ^{bA}	184,3 ± 0,2 ^{aB}
CLT ₁₀₀	0,5 ± 0,0 ^{dA}	123,3 ± 0,1 ^{cB}	126,1 ± 0,2 ^{bE}	165,9 ± 0,7 ^{aE}
CNT ₁₀₀	1,0 ± 0,1 ^{dA}	109,9 ± 0,1 ^{cC}	140,8 ± 0,9 ^{bD}	181,6 ± 0,4 ^{aC}
CLT ₁₅₀	0,5 ± 0,0 ^{dA}	60,0 ± 0,3 ^{cG}	61,5 ± 0,9 ^{bG}	140,5 ± 0,1 ^{aF}
CNT ₁₅₀	0,9 ± 0,0 ^{dA}	91,6 ± 0,1 ^{cE}	155,6 ± 0,2 ^{bC}	179,2 ± 0,3 ^{aD}

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

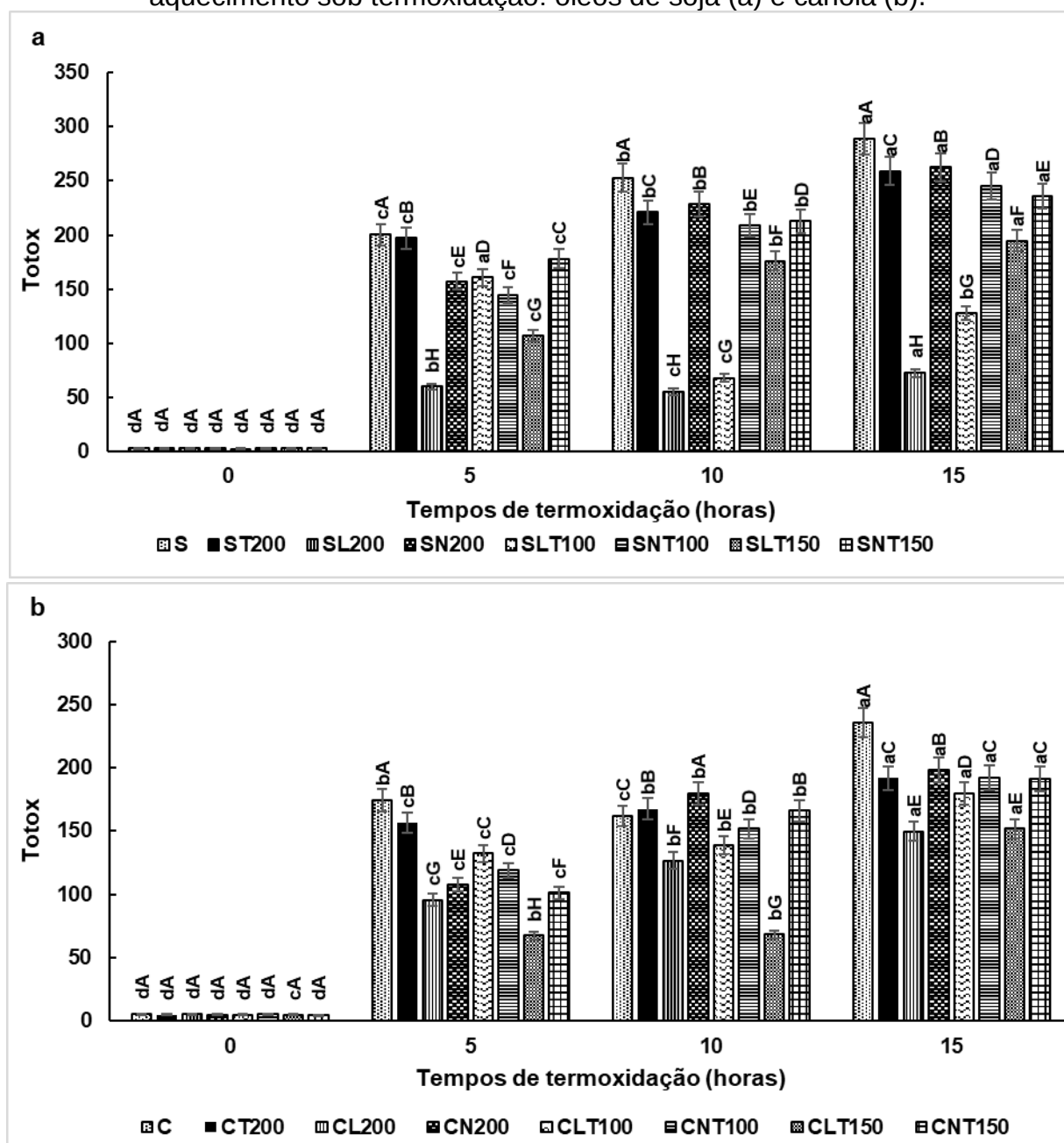
É possível verificar que o extrato de uva BRS Lorena, na concentração de 200 mg/kg, foi o melhor antioxidante para inibir compostos secundários de degradação, pois, além de prevenir o aumento na taxa de *p*-anisidina durante o período de aquecimento, manteve o nível mais baixo do começo ao fim do processo. Na sequência, tratamentos SLT₁₀₀ para óleo de soja e CLT₁₅₀ para óleo de canola, apresentaram melhores índices para inibir os compostos secundários que o antioxidante sintético.

No final do período de aquecimento o índices de *p*-anisidina dos tratamentos com TBHQ, dimiuníram 9,9% em óleos de soja e 18,3% em de canola em comparação aos controles, enquanto a adição de apenas extrato de uva BRS Lorena resultou em decréscimos na faixa de 75,9% em relação ao controle, em óleo de soja e 36,9% em óleo de canola. A partir desses resultados, pode-se observar que o extrato de uva BRS Lorena teve um forte efeito inibitório sobre os compostos secundários da oxidação lipídica.

5.4.3 Valor de oxidação total (Totox)

As análises de variância para as determinações do valor Totox estão apresentadas no Apêndice F. O teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e interação tratamentos x tempos. Assim, os resultados do desdobramento dessa interação estão apresentados no Apêndice G.

Figura 11 – Valor de oxidação total (Totox) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação: óleos de soja (a) e canola (b).



Para cada tratamento, as médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Para cada tempo de termoxidação, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Na Figura 11, observa-se de maneira geral, que todos os tratamentos apresentaram aumento progressivo no valor de oxidação total ao longo do aquecimento, indicando o aumento da degradação dos óleos.

Ao final do período de aquecimento, o valor Totox do tratamento contendo extrato de uva BRS Lorena mostrou-se significativamente menor que os demais tratamentos, demonstrando a eficácia do antioxidante natural frente à oxidação total, apresentando 74,8% de inibição em relação ao controle, óleo de soja; seguidos dos tratamentos SLT₁₀₀, CL₂₀₀ e CLT₁₅₀, com inibições de 55,9, 36,5 e 35,6%, respectivamente.

Provavelmente, os compostos fenólicos presentes no extrato de uva BRS Lorena atuaram inibindo ou interrompendo as fases de iniciação e propagação da oxidação lipídica. Estes antioxidantes funcionam como receptores de radicais livres e os produtos formados são compostos estáveis e inativos para propagação das reações, além de atuarem prevenindo, também, a formação de novos radicais livres no processo de oxidação lipídica (BERDAHL; NAHAS; BARREN, 2014).

5.4.4 Dienos conjugados

A determinação de dienos conjugado é importante para avaliar a qualidade de óleos e gorduras aquecidos, já que representa um indicador das fases iniciais de oxidação lipídica em altas temperaturas, atribuindo características organolépticas desagradáveis e reduzindo a qualidade nutricional dos alimentos fritos (FARHOOSH *et al.*, 2012).

As análises de variância para as determinações de dienos conjugados estão apresentadas no Apêndice F. O teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e interação tratamentos x tempos. Assim, os resultados do desdobramento dessa interação estão apresentados na Tabela 13.

Ao analisar os resultados em 10 horas de aquecimento, verificou-se que os tratamentos ST₂₀₀, SLT₁₀₀, SNT₁₀₀, SLT₅₀ e SNT₅₀ para o óleo de soja e CT₂₀₀, CNT₁₀₀, CLT₅₀ e CNT₅₀ para óleo de canola, não foram eficientes contra a formação de dienos conjugados, pois apresentaram valores maiores que os controles. Ou seja, perderam seu efeito protetor, levando a um efeito pró-oxidante devido ao fato de que, ao final do período de aquecimento, os valores obtidos foram maiores que no controle.

Esse efeito pró-oxidante foi relatado por Jorge, Veronezi e Del Ré (2015), ao verificarem que o tratamento utilizando o antioxidante sintético, TBHQ, perdeu seu efeito protetor após 20 horas de aquecimento, apresentando valores maiores que no controle no final do processo.

Tabela 13 – Dienos conjugados (%) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	5	10	15
S	0,32 ± 0,01 ^{dA}	1,40 ± 0,01 ^{bCD}	0,65 ± 0,01 ^{cD}	2,41 ± 0,03 ^{aE}
ST ₂₀₀	0,32 ± 0,01 ^{dA}	1,57 ± 0,01 ^{cB}	1,80 ± 0,01 ^{bC}	3,83 ± 0,03 ^{aC}
SL ₂₀₀	0,30 ± 0,01 ^{dA}	1,35 ± 0,01 ^{bDE}	0,52 ± 0,01 ^{cE}	1,60 ± 0,01 ^{aG}
SN ₂₀₀	0,31 ± 0,01 ^{dA}	1,28 ± 0,01 ^{bE}	0,47 ± 0,01 ^{cE}	1,68 ± 0,02 ^{aF}
SLT ₁₀₀	0,32 ± 0,01 ^{dA}	1,46 ± 0,01 ^{cC}	1,98 ± 0,04 ^{bA}	4,08 ± 0,03 ^{aB}
SNT ₁₀₀	0,33 ± 0,01 ^{dA}	1,16 ± 0,01 ^{cF}	1,88 ± 0,01 ^{bB}	4,10 ± 0,02 ^{aB}
SLT ₁₅₀	0,31 ± 0,01 ^{dA}	0,99 ± 0,01 ^{cG}	1,98 ± 0,07 ^{bA}	4,53 ± 0,05 ^{aA}
SNT ₁₅₀	0,33 ± 0,01 ^{dA}	1,82 ± 0,01 ^{cA}	1,95 ± 0,01 ^{bAB}	3,44 ± 0,01 ^{aD}
C	0,25 ± 0,01 ^{dA}	1,14 ± 0,03 ^{bA}	0,50 ± 0,03 ^{cD}	1,55 ± 0,01 ^{aE}
CT ₂₀₀	0,24 ± 0,01 ^{dA}	0,83 ± 0,02 ^{cB}	1,42 ± 0,05 ^{bB}	2,83 ± 0,04 ^{aD}
CL ₂₀₀	0,23 ± 0,01 ^{dA}	0,66 ± 0,02 ^{bCD}	0,54 ± 0,01 ^{cD}	1,17 ± 0,01 ^{aG}
CN ₂₀₀	0,24 ± 0,01 ^{dA}	0,74 ± 0,02 ^{bC}	0,52 ± 0,03 ^{cD}	1,42 ± 0,02 ^{aF}
CLT ₁₀₀	0,24 ± 0,01 ^{cA}	0,88 ± 0,03 ^{bB}	0,93 ± 0,01 ^{bC}	1,34 ± 0,01 ^{aF}
CNT ₁₀₀	0,23 ± 0,01 ^{dA}	0,84 ± 0,01 ^{cB}	1,53 ± 0,04 ^{bA}	3,01 ± 0,02 ^{aC}
CLT ₁₅₀	0,25 ± 0,01 ^{dA}	0,61 ± 0,07 ^{cD}	1,43 ± 0,01 ^{bB}	3,25 ± 0,03 ^{aB}
CNT ₁₅₀	0,24 ± 0,01 ^{dA}	0,68 ± 0,01 ^{cCD}	1,46 ± 0,05 ^{bAB}	3,72 ± 0,01 ^{aA}

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

Após 15 horas de termoxidação, os tratamentos contendo 200 mg/kg de fenólicos de extratos de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, apresentaram resultados melhores quando aplicados isoladamente (sem o antioxidante sintético TBHQ) no óleo de soja e similares aos encontrados por Jorge e Andreo (2013) que obtiveram 1,33% de dienos conjugados, em óleo de soja adicionado de 2.500 mg/kg de extrato de gengibre, submetido à termoxidação por 16 horas. Freitas *et al.* (2017) aplicando extrato de sementes de uva Isabel (100 mg/kg) em óleo de soja termoxidado por 15 horas encontraram 2,2% de dienos.

Ao final do processo, os tratamentos SL₂₀₀ e SN₂₀₀, apresentaram as maiores porcentagens de inibição na formação de dienos conjugados, 33,6 e 30,3%, respectivamente, em relação ao controle, para o óleo de soja. Para o óleo de canola, em relação ao controle, os melhores resultados foram observados nos tratamentos

CL₂₀₀, CLT₁₀₀, que atingiram 24,5 e 13,6%, respectivamente. Quando Jorge, Veronezi e Del Ré (2015) aplicaram 3.000 mg/kg de resinas de orégano e tomilho em óleo de soja refinado submetido à termoxidação, observaram reduções de 64 e 42% na formação de dienos conjugados, após 30 horas de aquecimento.

5.4.5 Compostos polares totais

A medição de compostos polares totais fornece informações críticas sobre a quantidade de compostos recentemente desenvolvidos que têm polaridade mais alta do que a de triacilgliceróis (AHMAD TARMIZI; HISHAMUDDIN; ABD RAZAK, 2019).

As análises de variância para a determinação dos compostos polares totais ao longo da termoxidação é apresentada no Apêndice F. Visto que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação, os resultados obtidos a partir do desdobramento encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Compostos polares totais (%) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	5	10	15
S	8,5 ± 0,0 ^{dA}	18,0 ± 0,0 ^{cA}	27,0 ± 0,0 ^{bA}	35,5 ± 0,0 ^{aA}
ST ₂₀₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	17,5 ± 0,0 ^{cB}	26,0 ± 0,0 ^{bB}	35,0 ± 0,0 ^{aB}
SL ₂₀₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	10,0 ± 0,0 ^{cH}	10,5 ± 0,0 ^{bG}	12,0 ± 0,0 ^{aG}
SN ₂₀₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	15,5 ± 0,0 ^{cD}	26,0 ± 0,0 ^{bB}	30,5 ± 0,0 ^{aD}
SLT ₁₀₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	10,5 ± 0,0 ^{cG}	11,5 ± 0,0 ^{bF}	16,0 ± 0,0 ^{aF}
SNT ₁₀₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	14,5 ± 0,0 ^{cE}	21,0 ± 0,0 ^{bE}	29,5 ± 0,0 ^{aE}
SLT ₁₅₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	13,5 ± 0,0 ^{cF}	25,5 ± 0,0 ^{bC}	33,0 ± 0,0 ^{aC}
SNT ₁₅₀	8,5 ± 0,0 ^{dA}	17,0 ± 0,0 ^{cC}	22,5 ± 0,0 ^{bD}	29,5 ± 0,0 ^{aE}
C	4,5 ± 0,0 ^{dA}	14,5 ± 0,0 ^{cA}	15,0 ± 0,0 ^{bD}	23,5 ± 0,0 ^{aA}
CT ₂₀₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	13,0 ± 0,0 ^{cB}	16,5 ± 0,0 ^{bB}	23,0 ± 0,0 ^{aB}
CL ₂₀₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	10,0 ± 0,0 ^{cD}	15,0 ± 0,0 ^{bD}	19,5 ± 0,0 ^{aD}
CN ₂₀₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	10,0 ± 0,0 ^{cD}	19,5 ± 0,0 ^{bA}	22,0 ± 0,0 ^{aC}
CLT ₁₀₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	13,0 ± 0,0 ^{cB}	15,0 ± 0,0 ^{bD}	22,0 ± 0,0 ^{aC}
CNT ₁₀₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	10,5 ± 0,0 ^{cC}	13,5 ± 0,0 ^{bE}	22,0 ± 0,0 ^{aC}
CLT ₁₅₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	8,0 ± 0,0 ^{cF}	8,5 ± 0,0 ^{bF}	18,0 ± 0,0 ^{aE}
CNT ₁₅₀	4,5 ± 0,0 ^{dA}	9,0 ± 0,0 ^{cE}	16,0 ± 0,0 ^{bC}	22,0 ± 0,0 ^{aC}

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

Em relação aos compostos polares totais, observa-se aumento gradativo dos valores, em todos os tratamentos, juntamente com o acréscimo do tempo de

aquecimento. Todos os antioxidantes atrasaram a formação de compostos polares ao longo do aquecimento, mas com diferentes níveis de eficácia.

Inicialmente, os tratamentos com óleo de soja apresentaram 8,5% de compostos polares totais e 4,5% para os tratamentos com óleo de canola. Ao fim do período de termoxidação, os tratamentos controles (S e C), atingiram 35,5 e 23,5%, respectivamente.

Após 15 horas de aquecimento, o menor índice de compostos polares foi observado no tratamento SL₂₀₀ (12%) para o óleo de soja e CL₂₀₀ (19,5%) e CLT₅₀ (18%) para o óleo de canola, evidenciando que o extrato de bagaço de uva BRS Lorena proporcionou baixa formação de compostos polares nos óleos no final do aquecimento. O extrato de bagaço de uva Niágara Rosada também foi mais eficaz que o TBHQ, revelando a capacidade de inibição da oxidação lipídica dos antioxidantes naturais, tanto em forma isolada como em sinergia com TBHQ.

Freitas *et al.* (2017) também observaram esse comportamento ao analisarem compostos polares de óleos de soja submetidos à termoxidação com extrato de sementes de uva Isabel e mistura de antioxidante sintético (BHT), onde os tratamentos com extrato e combinações, obtiveram os menores valores para compostos polares, 25,5 e 24%, respectivamente. Corroborando com esses resultados, Casarotti e Jorge (2014), obtiveram 21,42 e 22,71% de compostos polares para óleo de soja adicionados de extrato de alecrim e combinações (alecrim + TBHQ).

No final do procedimento, os tratamentos, SL₂₀₀, SLT₁₀₀, CLT₁₅₀ e CL₂₀₀, contendo extrato de uva BRS Lorena diminuíram a formação de compostos polares em 66%, 55%, 23% e 17%, respectivamente, em relação aos controles.

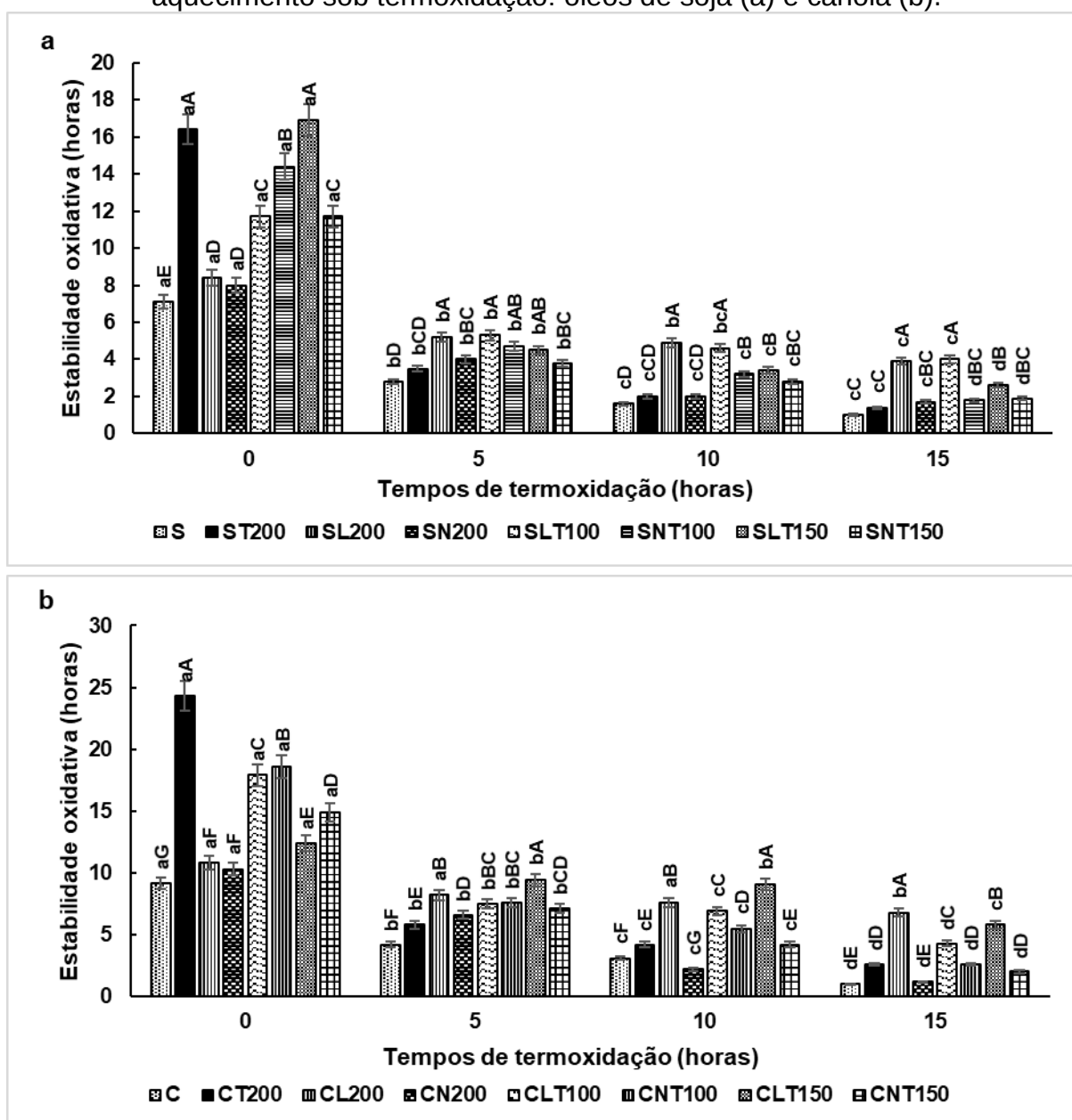
Andreo e Jorge (2013) obtiveram redução de 35 e 32% na formação de compostos polares, em óleo de soja aquecido durante 20 horas, contendo extrato de gengibre e mistura de extrato de gengibre e TBHQ, respectivamente.

Vale salientar que o maior nível de compostos polares totais encontrado, fora o tratamento controle para óleo de soja (S), foi para o tratamento ST₂₀₀, com 35%, excedendo os limites aceitáveis estabelecidos (24-27%) (AHMAD TARMIZI; HISHAMUDDIN; ABD RAZAK, 2019; FIRESTONE, 1993; JORGE *et al.*, 2005).

5.4.6 Estabilidade oxidativa

As análises de variância para a determinação da estabilidade oxidativa, utilizando os valores obtidos ao longo do período de termoxidação, estão apresentadas no Apêndice F. Observa-se que o teste 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 no Apêndice H.

Figura 12 – Estabilidade oxidativa para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação: óleos de soja (a) e canola (b).



Para cada tratamento, as médias seguidas das mesmas letras minúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). Para cada tempo de termoxidação, médias seguidas das mesmas letras maiúsculas não diferem pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Houve redução significativa no período de indução durante o tempo de aquecimento do óleo de soja, com ou sem adição de antioxidantes (Figura 12). Este fato indica que os antioxidantes avaliados não conseguiram permanecer estáveis após 15 horas de aquecimento.

Mesmo assim, a eficiência do TBHQ foi marcadamente mais fraca do que o extrato de uva BRS Lorena quando o processo de termoxidação foi empregado para ambos os óleos vegetais. O extrato de uva BRS Lorena foi mais eficiente na prevenção da diminuição da estabilidade oxidativa do que o antioxidante sintético, e produziu efeito protetor. Os valores de estabilidade oxidativa foram significativamente maiores em todos os períodos analisados.

Efeito sinérgico foi observado nos tratamentos contendo extrato de uva BRS Lorena e TBHQ, e isso pode ser explicado pelo fato de que os antioxidantes retardam o processo oxidativo, mas não o impedem totalmente. Depois de algum tempo, a ação dos antioxidantes pode ficar saturada e tornar a utilização dos antioxidantes sinergistas fundamental para que a atividade antioxidante se prolongue, já que, por definição, são compostos usados para aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando combinados adequadamente (RAMALHO; JORGE, 2006).

Sabe-se que o TBHQ é o antioxidante sintético mais utilizado em óleos vegetais devido à sua estabilidade a altas temperaturas, mas neste trabalho, foi menos efetivo do que o antioxidante natural, extrato de uva BRS Lorena; inclusive para o óleo de soja a partir de 5 horas de termoxidação, sua adição não prolongou o período de indução, não diferendo do óleo de soja controle.

5.4.7 Perfil de tocoferóis

Os tocoferóis estão naturalmente presentes na maioria dos óleos vegetais, e podem influenciar na estabilidade oxidativa dos mesmos, portanto, é importante estudar a perda de tocoferóis e sua relação com a deterioração do óleo durante o aquecimento a altas temperaturas.

As análises de variância para a determinação do teor de tocoferóis dos tratamentos com óleo de soja e canola, utilizando os valores obtidos ao longo do período de termoxidação, estão apresentadas no Apêndice I. Observa-se que o teste F foi significativo ($p < 0,01$) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua

interação. Assim, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão representados nas Tabelas 15 e 16.

Em relação ao estudo feito com óleo de soja (Tabela 15), uma diminuição significativa foi observada em todos os tratamentos com o aumento do tempo de aquecimento. Entretanto, os tratamentos apresentaram valores de tocoferóis (α -, γ - e δ -tocoferol) superiores ao controle até 15 horas de termoxidação, exceto o tratamento SN₂₀₀ que se igualou ao controle para γ -tocoferol ao final do processo.

Tabela 15 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para óleo de soja.

Tocoferóis	Tratamentos	Tempos de termoxidação (horas)			
		0	5	10	15
<i>α-tocoferol</i>	S	46,3 $\pm$ 0,2 ^{aB}	14,8 $\pm$ 0,3 ^{bF}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cH}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cG}
	ST ₂₀₀	46,4 $\pm$ 0,0 ^{aB}	25,7 $\pm$ 0,3 ^{bC}	21,6 $\pm$ 0,3 ^{cD}	19,1 $\pm$ 0,5 ^{dD}
	SL ₂₀₀	47,3 $\pm$ 0,0 ^{aA}	35,5 $\pm$ 0,4 ^{bB}	26,7 $\pm$ 0,2 ^{cC}	24,7 $\pm$ 0,4 ^{dA}
	SN ₂₀₀	47,3 $\pm$ 0,3 ^{aA}	20,5 $\pm$ 0,4 ^{bE}	10,5 $\pm$ 0,2 ^{cG}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dG}
	SLT ₁₀₀	47,4 $\pm$ 0,1 ^{aA}	35,2 $\pm$ 0,5 ^{bB}	33,5 $\pm$ 0,1 ^{cA}	23,5 $\pm$ 0,1 ^{dB}
	SNT ₁₀₀	46,4 $\pm$ 0,1 ^{aB}	23,3 $\pm$ 0,2 ^{bD}	12,7 $\pm$ 0,2 ^{cF}	6,8 $\pm$ 0,0 ^{dF}
	SLT ₁₅₀	47,6 $\pm$ 0,1 ^{aA}	47,0 $\pm$ 0,1 ^{aA}	31,1 $\pm$ 0,1 ^{bB}	20,6 $\pm$ 0,0 ^{cC}
	SNT ₁₅₀	47,7 $\pm$ 0,2 ^{aA}	20,3 $\pm$ 0,2 ^{bE}	18,4 $\pm$ 0,4 ^{cE}	7,6 $\pm$ 0,5 ^{dE}
<i>γ-tocoferol</i>	S	137,7 $\pm$ 0,2 ^{aA}	10,5 $\pm$ 0,3 ^{bH}	2,5 $\pm$ 0,2 ^{cF}	0,4 $\pm$ 0,0 ^{dG}
	ST ₂₀₀	136,7 $\pm$ 0,1 ^{aB}	42,5 $\pm$ 0,4 ^{bE}	41,3 $\pm$ 0,4 ^{cB}	20,4 $\pm$ 0,3 ^{dC}
	SL ₂₀₀	135,8 $\pm$ 0,2 ^{aB}	67,6 $\pm$ 0,2 ^{bB}	47,6 $\pm$ 0,1 ^{cA}	23,8 $\pm$ 0,3 ^{dB}
	SN ₂₀₀	136,2 $\pm$ 0,1 ^{aB}	33,9 $\pm$ 0,3 ^{bF}	25,7 $\pm$ 0,1 ^{cC}	0,5 $\pm$ 0,1 ^{dG}
	SLT ₁₀₀	134,4 $\pm$ 0,0 ^{aC}	61,7 $\pm$ 0,4 ^{bC}	41,2 $\pm$ 0,2 ^{cB}	27,8 $\pm$ 0,4 ^{dA}
	SNT ₁₀₀	135,7 $\pm$ 0,2 ^{aB}	46,6 $\pm$ 0,3 ^{bD}	21,3 $\pm$ 0,2 ^{cD}	7,9 $\pm$ 0,2 ^{dE}
	SLT ₁₅₀	136,1 $\pm$ 0,1 ^{aB}	77,2 $\pm$ 0,7 ^{bA}	20,8 $\pm$ 0,0 ^{cD}	5,3 $\pm$ 0,1 ^{dF}
	SNT ₁₅₀	137,7 $\pm$ 0,0 ^{aA}	31,4 $\pm$ 0,4 ^{bG}	14,5 $\pm$ 0,2 ^{cE}	12,2 $\pm$ 0,3 ^{dD}
<i>δ-tocoferol</i>	S	35,7 $\pm$ 0,1 ^{aD}	18,8 $\pm$ 0,2 ^{bG}	17,5 $\pm$ 0,3 ^{cF}	16,7 $\pm$ 0,2 ^{dDE}
	ST ₂₀₀	38,0 $\pm$ 0,0 ^{aBC}	21,9 $\pm$ 0,4 ^{bF}	20,2 $\pm$ 0,2 ^{cE}	10,9 $\pm$ 0,2 ^{dF}
	SL ₂₀₀	38,6 $\pm$ 0,2 ^{aAB}	23,6 $\pm$ 0,4 ^{bE}	20,3 $\pm$ 0,2 ^{cE}	16,8 $\pm$ 0,3 ^{dDE}
	SN ₂₀₀	36,3 $\pm$ 0,2 ^{aD}	27,8 $\pm$ 0,3 ^{bC}	25,8 $\pm$ 0,2 ^{cA}	20,8 $\pm$ 0,3 ^{dB}
	SLT ₁₀₀	37,8 $\pm$ 0,2 ^{aBC}	24,0 $\pm$ 0,4 ^{bE}	22,2 $\pm$ 0,2 ^{cC}	17,4 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	SNT ₁₀₀	39,0 $\pm$ 0,0 ^{aA}	29,3 $\pm$ 0,3 ^{bB}	19,4 $\pm$ 0,4 ^{cE}	19,4 $\pm$ 0,0 ^{cC}
	SLT ₁₅₀	37,2 $\pm$ 0,1 ^{aC}	32,8 $\pm$ 0,3 ^{bA}	21,2 $\pm$ 0,2 ^{cD}	16,5 $\pm$ 0,2 ^{dE}
	SNT ₁₅₀	37,9 $\pm$ 0,1 ^{aBC}	25,2 $\pm$ 0,3 ^{bD}	24,0 $\pm$ 0,4 ^{cB}	22,3 $\pm$ 0,4 ^{dA}
<i>Totais</i>	S	219,7 $\pm$ 0,2 ^{aB}	44,1 $\pm$ 0,9 ^{bH}	20,0 $\pm$ 0,5 ^{cF}	17,1 $\pm$ 0,2 ^{cE}
	ST ₂₀₀	220,5 $\pm$ 0,1 ^{aB}	90,0 $\pm$ 0,4 ^{bE}	83,1 $\pm$ 0,3 ^{cB}	50,4 $\pm$ 0,9 ^{dB}
	SL ₂₀₀	226,6 $\pm$ 0,4 ^{aA}	126,7 $\pm$ 0,9 ^{bB}	94,6 $\pm$ 0,4 ^{cA}	65,3 $\pm$ 0,9 ^{dA}
	SN ₂₀₀	219,7 $\pm$ 0,4 ^{aB}	82,1 $\pm$ 0,3 ^{bF}	62,0 $\pm$ 0,5 ^{cD}	21,3 $\pm$ 0,4 ^{dE}
	SLT ₁₀₀	219,5 $\pm$ 0,3 ^{aB}	120,9 $\pm$ 0,9 ^{bC}	96,9 $\pm$ 0,1 ^{cA}	68,8 $\pm$ 0,3 ^{dA}
	SNT ₁₀₀	221,1 $\pm$ 0,2 ^{aB}	99,2 $\pm$ 0,8 ^{bD}	53,4 $\pm$ 0,9 ^{cE}	34,1 $\pm$ 0,1 ^{dD}
	SLT ₁₅₀	220,9 $\pm$ 0,1 ^{aB}	157,0 $\pm$ 0,9 ^{bA}	73,1 $\pm$ 0,1 ^{cC}	42,4 $\pm$ 0,3 ^{dC}
	SNT ₁₅₀	223,2 $\pm$ 0,3 ^{aAB}	76,9 $\pm$ 0,1 ^{bG}	56,9 $\pm$ 0,9 ^{cE}	42,1 $\pm$ 0,3 ^{dC}

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

Para o isômero α -tocoferol, os tratamentos contendo extrato de uva BRS Lorena em 5 horas de termoxidação, demonstraram maiores taxas de retenção, 99% (SLT₁₅₀), 75% (SL₂₀₀) e 71% (SLT₁₀₀). Ao final do processo, os mesmos tratamentos apresentaram os maiores teores de α -tocoferol.

O γ -tocoferol foi o isômero menos resistente ao longo do período de aquecimento. Em 5 horas de aquecimento, o tratamento que obteve maior retenção foi SLT₅₀ com 52%.

A adição do extrato de uva Niágara Rosada influenciou fortemente a retenção de δ -tocoferol presente no óleo de soja. Em 15 horas de termoxidação, os tratamentos SN₂₀₀, SNT₁₀₀ e SNT₁₅₀ apresentaram retenções de 57, 50 e 59%, respectivamente. O antioxidante sintético TBHQ atuou como pró-oxidante, uma vez que apresentou valor inferior do isômero em relação ao controle.

Comparando os valores de tocoferóis totais entre os tratamentos, pode-se perceber que os mais eficazes na retenção com 5 horas de aquecimento foram SL₂₀₀ (56%) e SLT₁₅₀ (71%) e; em 15 horas de termoxidação foram SL₂₀₀ (29%) e SLT₁₀₀ (31%), evidenciando que o extrato de uva BRS Lorena aumentou a retenção dos tocoferóis totais.

Analisando os resultados obtidos na Tabela 16, observa-se diminuição os isômeros α , β , γ e δ -tocoferol encontrados no óleo de canola ao longo do período de aquecimento.

O α -tocoferol foi fortemente protegido até 5 horas de termoxidação pelo uso das combinações de 150 mg/kg de antioxidantes naturais + 50 mg/kg de TBHQ, uma vez que os tratamentos CLT₁₅₀ e CNT₁₅₀ aumentaram as retenções do isômero em 74 e 75%, respectivamente, evidenciando um efeito sinérgico. Entretanto, após 15 horas de aquecimento, os tratamentos CL₂₀₀, CLT₁₀₀ e CLT₁₅₀ obtiveram os maiores teores de α -tocoferol.

A maior degradação foi encontrada para o β -tocoferol, que, ao final do experimento, somente os tratamentos CL₂₀₀ e CLT₁₅₀ apresentaram, ainda, 2,2 e 2,7 mg/kg do isômero, respectivamente.

Em relação à estabilidade do γ -tocoferol no óleo de canola aquecido por 10 horas, destacou-se positivamente o tratamento CLT₁₅₀ que reteve 45% do isômero. Negativamente, o tratamento CN₂₀₀ apresentou comportamento pró-oxidante. Observou-se que o TBHQ sozinho não foi eficiente, uma vez que não diferiu do controle.

Tabela 16 – Tocoferóis (mg/kg) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para óleo de canola.

Tocoferóis	Tratamentos	Tempos de termoxidação (horas)			
		0	5	10	15
<i>α-tocoferol</i>	C	84,5 $\pm$ 0,6 ^{aB}	19,8 $\pm$ 0,1 ^{bF}	12,8 $\pm$ 0,2 ^{cG}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dF}
	CT ₂₀₀	86,1 $\pm$ 0,2 ^{aA}	31,8 $\pm$ 0,4 ^{bE}	20,0 $\pm$ 0,2 ^{cF}	7,3 $\pm$ 0,4 ^{dE}
	CL ₂₀₀	86,1 $\pm$ 0,1 ^{aA}	56,2 $\pm$ 0,2 ^{bB}	41,5 $\pm$ 0,3 ^{cC}	36,8 $\pm$ 0,3 ^{dA}
	CN ₂₀₀	86,2 $\pm$ 0,2 ^{aA}	50,7 $\pm$ 0,2 ^{bC}	8,8 $\pm$ 0,2 ^{cH}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dF}
	CLT ₁₀₀	86,1 $\pm$ 0,1 ^{aB}	48,3 $\pm$ 0,4 ^{bD}	43,6 $\pm$ 0,2 ^{cB}	20,7 $\pm$ 0,4 ^{dC}
	CNT ₁₀₀	84,7 $\pm$ 0,4 ^{aB}	50,5 $\pm$ 0,4 ^{bC}	34,7 $\pm$ 0,1 ^{cD}	9,2 $\pm$ 0,4 ^{dD}
	CLT ₁₅₀	84,9 $\pm$ 0,3 ^{aB}	63,1 $\pm$ 0,4 ^{bA}	55,8 $\pm$ 0,0 ^{cA}	31,9 $\pm$ 0,4 ^{dB}
	CNT ₁₅₀	84,5 $\pm$ 0,3 ^{aB}	63,3 $\pm$ 0,2 ^{bA}	22,5 $\pm$ 0,2 ^{cE}	7,5 $\pm$ 0,4 ^{dE}
<i>β-tocoferol</i>	C	25,6 $\pm$ 0,2 ^{aABC}	3,3 $\pm$ 0,3 ^{bF}	1,8 $\pm$ 0,3 ^{cD}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dB}
	CT ₂₀₀	25,4 $\pm$ 0,5 ^{aBCD}	4,8 $\pm$ 0,1 ^{bE}	1,8 $\pm$ 0,3 ^{cD}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dB}
	CL ₂₀₀	24,6 $\pm$ 0,1 ^{aE}	8,8 $\pm$ 0,4 ^{bBC}	3,2 $\pm$ 0,3 ^{cC}	2,2 $\pm$ 0,1 ^{dA}
	CN ₂₀₀	25,1 $\pm$ 0,1 ^{aBCDE}	9,5 $\pm$ 0,3 ^{bB}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cE}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cB}
	CLT ₁₀₀	26,3 $\pm$ 0,3 ^{aA}	5,6 $\pm$ 0,2 ^{bD}	4,5 $\pm$ 0,4 ^{cB}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dB}
	CNT ₁₀₀	25,9 $\pm$ 0,0 ^{aAB}	8,6 $\pm$ 0,1 ^{bC}	3,3 $\pm$ 0,1 ^{cC}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dB}
	CLT ₁₅₀	24,8 $\pm$ 0,1 ^{aCDE}	12,6 $\pm$ 0,3 ^{bA}	10,1 $\pm$ 0,4 ^{cA}	2,7 $\pm$ 0,4 ^{dA}
	CNT ₁₅₀	24,6 $\pm$ 0,5 ^{aDE}	12,2 $\pm$ 0,1 ^{bA}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cE}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cB}
<i>γ-tocoferol</i>	C	107,1 $\pm$ 0,1 ^{aC}	29,7 $\pm$ 0,4 ^{bH}	11,3 $\pm$ 0,1 ^{cF}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dE}
	CT ₂₀₀	104,5 $\pm$ 0,4 ^{aD}	29,7 $\pm$ 0,4 ^{bG}	11,9 $\pm$ 0,3 ^{cF}	1,2 $\pm$ 0,2 ^{dD}
	CL ₂₀₀	104,2 $\pm$ 0,1 ^{aD}	45,5 $\pm$ 0,2 ^{bE}	18,2 $\pm$ 0,2 ^{cD}	8,3 $\pm$ 0,3 ^{dB}
	CN ₂₀₀	108,3 $\pm$ 0,0 ^{aB}	54,6 $\pm$ 0,1 ^{bC}	5,2 $\pm$ 0,1 ^{cG}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dE}
	CLT ₁₀₀	110,7 $\pm$ 0,3 ^{aA}	34,1 $\pm$ 0,4 ^{bF}	21,2 $\pm$ 0,4 ^{cC}	3,2 $\pm$ 0,3 ^{dC}
	CNT ₁₀₀	107,6 $\pm$ 0,4 ^{aBC}	52,9 $\pm$ 0,3 ^{bD}	25,5 $\pm$ 0,1 ^{cB}	2,6 $\pm$ 0,4 ^{dC}
	CLT ₁₅₀	110,5 $\pm$ 0,4 ^{aA}	60,2 $\pm$ 0,5 ^{bB}	50,0 $\pm$ 0,2 ^{cA}	13,7 $\pm$ 0,4 ^{dA}
	CNT ₁₅₀	104,6 $\pm$ 0,3 ^{aD}	67,9 $\pm$ 0,5 ^{bA}	14,5 $\pm$ 0,3 ^{cE}	2,4 $\pm$ 0,5 ^{dC}
<i>δ-tocoferol</i>	C	10,1 $\pm$ 0,2 ^{aBC}	9,40 $\pm$ 0,1 ^{bD}	9,0 $\pm$ 0,3 ^{bC}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cD}
	CT ₂₀₀	10,4 $\pm$ 0,3 ^{aAB}	9,5 $\pm$ 0,1 ^{bD}	9,0 $\pm$ 0,1 ^{cC}	8,4 $\pm$ 0,1 ^{dC}
	CL ₂₀₀	9,8 $\pm$ 0,1 ^{aC}	9,7 $\pm$ 0,2 ^{aCD}	9,4 $\pm$ 0,1 ^{aBC}	8,8 $\pm$ 0,3 ^{bBC}
	CN ₂₀₀	10,6 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	10,0 $\pm$ 0,2 ^{aABC}	8,9 $\pm$ 0,1 ^{bC}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{cD}
	CLT ₁₀₀	10,4 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	10,3 $\pm$ 0,3 ^{aAB}	9,4 $\pm$ 0,2 ^{bBC}	9,1 $\pm$ 0,2 ^{bAB}
	CNT ₁₀₀	10,5 $\pm$ 0,1 ^{aAB}	9,9 $\pm$ 0,0 ^{bBCD}	9,6 $\pm$ 0,1 ^{bAB}	9,5 $\pm$ 0,2 ^{bA}
	CLT ₁₅₀	10,1 $\pm$ 0,1 ^{aBC}	9,7 $\pm$ 0,0 ^{aCD}	10,0 $\pm$ 0,1 ^{aA}	9,2 $\pm$ 0,2 ^{bAB}
	CNT ₁₅₀	10,9 $\pm$ 0,1 ^{aA}	10,6 $\pm$ 0,2 ^{aA}	8,9 $\pm$ 0,2 ^{bC}	9,2 $\pm$ 0,0 ^{bAB}
<i>Totais</i>	C	227,3 $\pm$ 0,4 ^{aCD}	52,8 $\pm$ 0,2 ^{bG}	34,9 $\pm$ 0,3 ^{cF}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dF}
	CT ₂₀₀	226,4 $\pm$ 0,5 ^{aDE}	75,8 $\pm$ 0,5 ^{bF}	42,6 $\pm$ 0,3 ^{cE}	16,9 $\pm$ 0,3 ^{dE}
	CL ₂₀₀	224,7 $\pm$ 0,0 ^{aE}	120,3 $\pm$ 0,3 ^{bD}	72,3 $\pm$ 0,9 ^{cC}	56,2 $\pm$ 0,9 ^{dA}
	CN ₂₀₀	230,2 $\pm$ 0,1 ^{aB}	124,8 $\pm$ 0,8 ^{bC}	23,0 $\pm$ 0,2 ^{cG}	0,0 $\pm$ 0,0 ^{dF}
	CLT ₁₀₀	233,4 $\pm$ 0,6 ^{aA}	98,4 $\pm$ 0,9 ^{bE}	78,6 $\pm$ 0,5 ^{cB}	32,9 $\pm$ 0,6 ^{dB}
	CNT ₁₀₀	228,5 $\pm$ 0,2 ^{aBC}	121,8 $\pm$ 0,8 ^{bD}	73,1 $\pm$ 0,4 ^{cC}	21,4 $\pm$ 0,6 ^{dC}
	CLT ₁₅₀	230,3 $\pm$ 0,3 ^{aB}	145,6 $\pm$ 0,9 ^{bB}	125,8 $\pm$ 0,7 ^{cA}	57,4 $\pm$ 0,9 ^{dA}
	CNT ₁₅₀	224,6 $\pm$ 0,6 ^{aE}	153,9 $\pm$ 0,0 ^{bA}	45,9 $\pm$ 0,7 ^{cD}	19,1 $\pm$ 0,7 ^{dD}

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

Embora o isômero δ -tocoferol esteja presente em menor quantidade no óleo de canola, este provou ser o mais estável termicamente, apresentando as maiores

eficiências de retenção ao final do processo, com taxas de 84 a 91% para os tratamentos CL₂₀₀, CLT₁₀₀, CNT₁₀₀, CLT₁₅₀ e CNT₁₅₀.

Ao final da termoxidação (15 horas), para os tratamentos com o óleo de soja, foram observados coeficientes de correlações positivos e muito altos ($0,80 < r < 1,00$) entre índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox, compostos polares e estabilidade oxidativa. Com relação aos tocoferóis totais, as correlações também foram muito altas, mas negativas ($-1,00 < r < -0,80$) entre as determinações analíticas índice de peróxidos, *p*-anisidina, valor totox, compostos polares e estabilidade oxidativa. Isso ocorre porque quanto maior o nível de degradação, menor a quantidade de tocoferóis.

Os coeficientes de correlação em óleo de canola termicamente oxidado (180 °C /15 horas) apresentaram correlações positivas e muito altas entre as análises *p*-anisidina, valor totox, compostos polares e estabilidade oxidativa. E correlações muito altas, porém negativas para tocoferóis totais com *p*-anisidina, valor totox, compostos polares e estabilidade oxidativa. Peróxidos com *p*-anisidina, valor totox e compostos polares tiveram correlações altas e positivas ($0,60 < r < 0,80$), enquanto peróxidos e tocoferóis totais mostraram correlação alta, mas negativa ($-0,80 < r < -0,60$).

6 CONCLUSÕES

Os bagaços de uvas BRS Lorena e Niágara Rosada, mostraram-se bastante semelhantes em sua composição centesimal, diferenciando-se apenas nos teores de umidade (b.s.) e fibra bruta.

O extrato de bagaço de uva Niágara Rosada apresentou maiores teores de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos DPPH e FRAP, além de conter antocianinas. Porém, de uma forma geral, o extrato de bagaço de uva BRS Lorena apresentou resultados melhores na preservação do óleo durante a termoxidação.

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

O TBHQ mostrou maior estabilidade oxidativa nos óleos vegetais quando submetidos à estocagem acelerada. Entretanto, as combinações entre o antioxidante sintético e os extratos de uvas apresentaram as maiores retenções de tocoferóis, para ambos os óleos.

Já na termoxidação, encontrou-se resultados opostos aos obtidos no teste de estocagem acelerada, onde os tratamentos adicionados de extratos naturais isolados ou em combinação com TBHQ promoveram maior eficiência na inibição da formação de compostos primários e secundários da oxidação lipídica. Cabe destacar que, o extrato de uva BRS Lorena reduziu a formação de peróxidos, os níveis de *p*-anisidina, a formação dos compostos polares totais e aumentou a estabilidade oxidativa e a retenção de tocoferóis, tanto para óleo de soja quanto para o óleo de canola. Em alguns casos, o TBHQ apresentou efeito pró-oxidante, entretanto, demonstrou efeito sinérgico positivo quando combinado com os antioxidantes naturais.

Em conclusão, o extrato de uva BRS Lorena provou ser a melhor opção para redução da degradação oxidativa dos óleos vegetais estudados, quando submetidos à termoxidação por até 15 horas. Além disso, o efeito sinérgico entre os antioxidantes naturais e TBHQ possibilitou a redução da concentração do TBHQ a

ser aplicado aos óleos vegetais quando submetidos à estocagem acelerada em estufa e temoxidação. Tendo em vista os efeitos adversos dos antioxidantes sintéticos e a dúvida sobre a sua inocuidade, a diminuição do uso destes já é algo promissor contribuindo para uma melhor segurança à saúde.

REFERÊNCIAS

- ABE, L. T.; DA 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. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 394–400, 2007.
- ABOU-GHARBIA, H. A.; SHAHIDI, F.; SHEHATA, A. A. Y.; YOUSSEF, M. M. Oxidative stability of extracted sesame oil from raw and processed seeds. **Journal of Food Lipids**, v. 3, n. 1, p. 59–72, 1996.
- AGREGÁN, R.; LORENZO, J. M.; MUNEKATA, P. E. S.; DOMINGUEZ, R.; CARBALLO, J.; FRANCO, D. Assessment of the antioxidant activity of *Bifurcaria bifurcata* aqueous extract on canola oil. Effect of extract concentration on the oxidation stability and volatile compound generation during oil storage. **Food Research International**, v. 99, p. 1095–1102, 2017a.
- AGREGÁN, R.; MUNEKATA, P. E.; DOMÍNGUEZ, R.; CARBALLO, J.; FRANCO, D.; LORENZO, J. M. Proximate composition, phenolic content and in vitro antioxidant activity of aqueous extracts of the seaweeds *Ascophyllum nodosum*, *Bifurcaria bifurcata* and *Fucus vesiculosus*. Effect of addition of the extracts on the oxidative stability of canola oil unde. **Food Research International**, v. 99, p. 986–994, 2017b.
- AHMAD TARMIZI, A. H.; HISHAMUDDIN, E.; ABD RAZAK, R. A. Impartial assessment of oil degradation through partitioning of polar compounds in vegetable oils under simulated frying practice of fast food restaurants. **Food Control**, v. 96, p. 445–455, 2019.
- AHMED, M.; PICKOVA, J.; AHMAD, T.; LIAQUAT, M.; FARID, A.; JAHANGIR, M. Oxidation of lipids in foods. **Sarhad Journal of Agriculture**, v. 32, n. 3, p. 230–238, 2016.
- ALBUQUERQUE, T. G.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; COSTA, H. S. 4-Hydroxy-2-Alkenals: A potential toxicological concern of vegetable oils? In: Reference Module in **Food Science**. Elsevier, 2018.
- ALLEN, J. C.; HAMILTON, R. J. R. **Rancidity in foods**. 3 ed. Springer US, 1983.
- ALUYOR, E. O.; OBOH, I. O. **Traditional Preservatives - Vegetable Oils**. In: **Encyclopedia of Food Microbiology**: Second Editio, v. 3, p. 137–140, Elsevier, 2014.
- AN, K.; ZHAO, D.; WANG, Z.; WU, J; XU, Y; XIAO, G. Comparison of different drying methods on Chinese ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): Changes in volatiles, chemical profile, antioxidant properties, and microstructure. **Food Chemistry**, v. 197, p. 1292–1300, 2016.
- ANWAR, F.; HUSSAIN, A. I.; IQBAL, S.; BHANGER, M. I. Enhancement of the oxidative stability of some vegetable oils by blending with *Moringa oleifera* oil. **Food Chemistry**, v. 103, n. 4, p. 1181–1191, 2007.
- AOAC, Associattion of Official Analytical Chemists-. **Official Methods of Analysis of the Association Analytical Chemists**. 18 ed. Gaithersburg: Maryland, 2005.

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

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

ARANHA, C. P. M.; JORGE, N. Antioxidant potential of oregano extract (*Origanum vulgare* L.). **British Food Journal**, v. 114, n. 7, p. 954–965, 2012.

AUKEMA, H.; CAMPBELL, L. **Oil Nutrition and Utilization**. AOCS Press, 2011.

BALL, D. W.; HIL, J. W.; SCOTT, R. J. **The basics of general, organic, and biological chemistry**. Saylor Foundation, 2011.

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

BARCIA, M. T.; PERTUZATTI, P. B.; GÓMEZ-ALONSO, S.; GODOY, H. T.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Phenolic composition of grape and winemaking by-products of Brazilian hybrid cultivars BRS Violeta and BRS Lorena. **Food Chemistry**, v. 159, p. 95–105, 2014.

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

BERDAHL, D. R.; NAHAS, R. I.; BARREN, J. P. Synthetic and natural antioxidant additives in food stabilization: current applications and future research. *In: Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*, p. 272–320, 2014.

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

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. Lipids and oxygen: is rancidity avoidable in practice. *In: Developments in Oils and Fats*. London: Chapman & Hall, 1995. p. 192–203.

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

BOCKISCH, M. Vegetable Fats and Oils. *In: Fat and oils handbook*. Champaign, 1998. p. 174–344.

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

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

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Informe Técnico n. 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, 2004. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 03 de mai. de 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução n. 263, de 22 de setembro de 2005. “Dispõe sobre o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos”. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 15 de jun. de 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 23, de 15 de fevereiro de 2005. “Dispõe sobre regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria”. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 9, 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 05 de mar. de 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução RDC n. 481, 15 de março de 2021. “Dispõe sobre regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, p. 249, 2021. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 30 de jun. de 2021.

BURDGE, G. C.; CALDER, P. C. Introduction to fatty acids and lipids. **World Review of Nutrition and Dietetics**, v. 112, p. 1–16, 2015.

CALDAS, T. W.; MAZZA, K. E. L.; TELES, A. S. C.; MATTOS, G. N.; BRÍGIDA, A. I. S.; CONTE-JUNIOR, C. A.; BORGUINI, R. G.; GODOY, R. L. O.; CABRAL, L. M. C.; TONONC, R. V. Phenolic compounds recovery from grape skin using conventional and non-conventional extraction methods. **Industrial Crops and Products**, v. 111, 2017, p. 86–91, 2018.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G.; RITSCHER, P. **Embrapa Uva e Vinho: novas cultivares brasileiras de vinho**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2010.

CAROCHO, M.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. F. R. Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. **Trends in Food Science and Technology**, v. 71, p. 107–120, 2018.

CASAROTTI, S. N.; JORGE, N. Antioxidant activity of rosemary extract in soybean oil under thermoxidation. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 38, n. 1, p. 136–145, 2014.

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

- CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 4, p. 169–186, 2006.
- CHONG, Y. M.; CHANG, S. K.; SIA, W. C. M.; YIM, H. S. Antioxidant efficacy of mangosteen (*Garcinia mangostana* Linn.) peel extracts in sunflower oil during accelerated storage. **Food Bioscience**, v. 12, p. 18–25, 2015.
- CIE, Comission Internationale de l' Eclairage. **Recommendations on uniform color spaces-color difference equations, psychometric color terms**. Paris: CIE, 1978.
- CÖMERT, E. D.; GÖKMEN, V. Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century. **Food Research International**, v. 105, p. 76–93, 2018.
- CODEx ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex standart for named vegetable oils: codex stan 210-1999**. Roma: Codex Alimentarius, v. 10, 2009.
- CORBIN, K. R.; HSIEH, Y. S. Y.; BETTS, N. S.; BYRT, C. S.; HENDERSON, M.; STORK, J.; DEBOLT, S.; FINCHER, G. B.; BURTON, R. A. Grape marc as a source of carbohydrates for bioethanol: Chemical composition, pre-treatment and saccharification. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 76–83, 2015.
- CUESTA, C.; SÁNCHEZ-MUNIZ, F. J.; HERNANDÉZ, I.; VARELA, L. S. Modificaciones de un aceite de oliva durante las frituras sucesivas de patatas. Correlaciones entre distintos índices analíticos y de evaluación global de la degradación. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, n. 431, p. 523–531, 1991.
- DASGUPTA, A.; KLEIN, K. Fruits, vegetables, and nuts - Good sources of antioxidants. *In*: **Antioxidants in food, vitamins and supplements**. Elsevier, 2014. p. 209–235.
- DENG, Q.; PENNER, M. H.; ZHAO, Y. Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2712–2720, 2011.
- DEVESA-REY, R.; VECINO, X.; VARELA-ALENDE, J. L.; BARRAL, M. T.; CRUZ, J. M.; MOLDES, A. B. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. **Waste Management**, v. 31, n. 11, p. 2327–2335, 2011.
- DIAS, L. S.; MENIS, M. E. C.; JORGE, N. Effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) extracts on the oxidative stability and sensory acceptability of soybean oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 10, p. 2021–2027, 2015.
- DIJKSTRA, A. J. **Vegetable Oils: Composition and Analysis**. 1. ed.: Elsevier Ltd., 2015.
- DOUNY, C.; RAZANAKOLONA, R.; RIBONNET, L.; MILET, J.; BAETEN, V.; ROGEZ, H.; SCIPPO, M. L.; LARONDELLE, Y. Linseed oil presents different patterns of oxidation in real-time and accelerated aging assays. **Food Chemistry**, v. 208, p. 111–115, 2016.

DROSOU, C.; KYRIAKOPOULOU, K.; BIMPILAS, A.; TSIMOGIANNIS, D.; KROKIDA, M. A comparative study on different extraction techniques to recover red grape pomace polyphenols from vinification byproducts. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 141–149, 2015.

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

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

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

FERRETTI, C. A.; SPOTTI, M. L.; DI COSIMO, J. I. Diglyceride-rich oils from glycerolysis of edible vegetable oils. **Catalysis Today**, v. 302, p. 233–241, 2018.

FIRESTONE, D. Worldwide regulation of frying fats and oils. **Inform**, v. 4, p. 1366–1386, 1993.

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

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

FRANKEL, E. N. Introduction. In: **Lipid oxidation**. 2. ed. Woodhead Publishing, 2012a. p. 1–14.

FRANKEL, E. N. Control of oxidation. In: **Lipid Oxidation**. 2 ed. Woodhead Publishing, 2012b. p. 187–208.

FRANKEL, E. N. Stability methods. In: **Lipid Oxidation**. 2. ed. Woodhead Publishing, 2012c. p. 165–186.

FRANKEL, E. N. Methods to determine extent of oxidation. In: **Lipid Oxidation**. 2 ed. Woodhead Publishing, 2012d. p. 99–127.

FRANKEL, E. N. Antioxidant protocols for foods and biological systems. In: **Antioxidants in Food and Biology**. Woodhead Publishing, 2013a. p. 77–104.

FRANKEL, E. N. Chemistry of antioxidation. In: **Antioxidants in Food and Biology**. 2. ed. Woodhead Publishing, 2013b. p. 21–42.

FRANKEL, E. N. Food antioxidants. In: **Antioxidants in Food and Biology**. Woodhead Publishing, 2013c. p. 105–142.

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

GANESAN, K.; SUKALINGAM, K.; XU, B. Impact of consumption and cooking manners of vegetable oils on cardiovascular diseases- a critical review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 71, n. 1, p. 132–154, 2017.

GERTZ, C.; KOCHHAR, S. P. A new method to determine oxidative stability of vegetable fats and oils at simulated frying temperature. **Lipides**, v. 8, n. 1, p. 82–88, 2001.

GHAZANI, S. M.; MARANGONI, A. G. **Healthy Fats and Oils**. 2. ed. Elsevier Ltd., 2015.

GOMES, D.; FERRAZ, A. C. O.; CIPOLLI, K. M. V. A. B. Evaluation of different levels of decay and mechanical damages by consumers of Niagara Rosada grape. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, n. 5, p. 26–33, 2013.

GOMES, E. P.; VANZ BORGES, C.; MONTEIRO, G. C.; FILIOL BELIN, M. A.; MINATEL, I. O.; PIMENTEL JUNIOR, A.; TECCHIO, M. A.; LIMA, G. P. P. Preharvest salicylic acid treatments improve phenolic compounds and biogenic amines in 'Niagara Rosada' table grape. **Postharvest Biology and Technology**, v. 176, n. 2, 2021.

GÓMEZ-CORTÉS, P.; CAMIÑA, J. M. Oxidomics on the omega-3 volatile degradation pattern to determine differences between vegetable and marine oils. **Food Research International**, v. 122, p. 10–15, 2019.

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

GORDON, M. H. The mechanism of antioxidant action in vitro. In: **Food antioxidants**. London: Elsevier Applied Science, 1990. p. 1-18.

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

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

GÜMÜŞAY, Ö. A.; BORAZAN, A. A.; ERCAL, N.; DEMIRKOL, O. Drying effects on the antioxidant properties of tomatoes and ginger. **Food Chemistry**, v. 173, p. 156–162, 2015.

HALLIWELL, B. How to characterize a biological antioxidant. **Free Radical Research Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–32, 1990.

HAMILTON, R. J.; ROSSEL, J. B. **Analysis of oils and fats**. London: Chapman & Hall, 1986.

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

HUYAN, Z.; DING, S.; MAO, X.; WU, C.; YU, X. Effects of packaging materials on oxidative product formation in vegetable oils: Hydroperoxides and volatiles. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 2214–2222, 2019.

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

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. Aditivos utilizados em óleos e gorduras de frituras. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 1, p. 40–47, 1998.

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

JORGE, N.; ANDREO, D. Antioxidant activity of ginger extract (*zingiber officinale*) in soybean oil under thermoxidation. **Nutrition and Food Science**, v. 43, n. 1, p. 49–54, 2013.

JORGE, N.; DAMY, P. C.; COIRSINI, M. S.; DEL RÉ, P. V. Medidas da estabilidade oxidativa e compostos polares totais do óleo de soja refinado e da gordura vegetal hidrogenada em frituras. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 2, p. 162–166, 2005.

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**, 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**, v. 14, n. 4, p. 108–113, 2018.

KALEEM, A.; AZIZ, S.; IQTEDAR, M.; ABDULLAH, R.; AFTAB, M.; RASHID, F.; SHAKOORI, F. R.; NAZ, S. Investigating changes and effect of peroxide values in cooking oils subject to light and heat. **FUUAST Journal of Biology**, v. 5, n. 2, p. 191–196, 2015.

KARUNARATHNA, N. B.; FERNANDO, C. J.; MUNASINGHE, D. M. S.; FERNANDO, R. Occurrence of aflatoxins in edible vegetable oils in Sri Lanka. **Food Control**, v. 101, p. 97–103, 2019.

LAWSON, H. **Food oils and fats: technology, utilization, and nutrition**. New York: Chapman & Hall, 1995.

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

LI, X.; LI, J.; WANG, Y.; CAO, P.; LIU, Y. Effects of frying oils' fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep-frying process. **Food Chemistry**, v. 237, p. 98–105, 2017.

LI, X.; WU, G.; YANG, F.; MENG, L.; HUANG, J.; ZHANG, H.; JIN, Q.; WANG, X. Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying. **Food Chemistry**, v. 272, p. 12–17, 2019.

LIANG, C.; SCHWARZER, K. Comparison of four accelerated stability methods for lard and tallow with and without antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 1441–1443, 1998.

LIM, S-T.; HAN, J-A. Improvement in antioxidant functionality and shelf life of yukwa (fried rice snack) by turmeric (*Curcuma longa* L.) powder addition. **Food Chemistry**, v. 199, p. 590–596, 2016.

LIU, A. G.; FORD, N. A.; HU, F. B.; ZELMAN, K. M.; MOZAFFARIAN, D.; KRIS-ETHERTON, P. M. A healthy approach to dietary fats: Understanding the science and taking action to reduce consumer confusion. **Nutrition Journal**, v. 16, n. 1, p. 1–15, 2017.

LUZIA, D. M. M. Estabilidade oxidativa do óleo de soja adicionado de extrato de sementes de limão (*Citrus limon*). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 68, n. 1, p. 161–161, 2009.

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

MAIA, J. D. G.; RITSCHER, P.; LAZZAROTTO, J. J. Brazilian table grapes viticulture: Production for both domestic and global markets. **Territoires du vin**, v. 9, 2018.

MAKAHLEH, A.; SAAD, B.; BARI, M. F. Synthetic phenolics as antioxidants for food preservation. In: **Handbook of Antioxidants for Food Preservation**. Elsevier Ltd, 2015. p. 51–78.

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

MARINOVA, E. M.; SEIZOVA, K. A.; TOTSEVA, I. R.; PANAYOTOVA, Svetlana S.; MAREKOV, Ilko N.; MOMCHILOVA, Svetlana M. Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 44, n. 1, p. 57–63, 2012.

MARMESAT, S.; MORALES, A.; VELASCO, J.; CARMEN DOBARGANES, M. Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation and frying. **Food Chemistry**, v. 135, n. 4, p. 2333–2339, 2012.

MASSON, L.; ROBERT, P.; ROMERO, N.; IZAURIETA, M.; VALENZUELA, S.; ORTIZ, J.; DOBARGANES, M. C. Comportamiento de aceites poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. **Grasas y Aceites**, v. 48, n. 5, p. 273–281, 1997.

MATTHÄUS, B. Oxidation of edible oils. *In*: **Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications**. Woodhead Publishing, 2010. p. 183–238.

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**, v. 86, n. 8, p. 799–808, 2009.

MEDOUNI-ADRAR, S.; BOULEKBACHE-MAKHLOUF, L.; CADOT, Y.; MEDOUNI-HAROUNE, L.; DAHMOUNE, F.; MAKHOUKHE, A.; MADANI, K. Optimization of the recovery of phenolic compounds from Algerian grape by-products. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 123–132, 2015.

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

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

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

MICHALSKA, A.; WOJDYŁO, A.; ŁYSIAK, G. P.; LECH, K.; FIGIEL, A. Functional relationships between phytochemicals and drying conditions during the processing of blackcurrant pomace into powders. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 5, p. 1340–1348, 2017.

MOHANAN, A.; NICKERSON, M. T.; GHOSH, S. Oxidative stability of flaxseed oil: Effect of hydrophilic, hydrophobic and intermediate polarity antioxidants. **Food Chemistry**, v. 266, p. 524–533, 2018.

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

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

NAWAR, W. W. Lipids. *In*: **FENNEMA**. 3. ed. New York: Food Chemistry, 1996. p. 225–319.

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

O'BRIEN, R. **Fat and oils – Formulating and processing for applications**. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, 2009.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. 2nd ed. Texas: Technomic Publication, 1998.

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

OSAWA, C. C.; GONÇALVES, L. A. G.; GUMERATO, H. F.; MENDES, F. M. Study of the effectiveness of quick tests based on physical properties for the evaluation of used frying oil. **Food Control**, v. 26, n. 2, p. 525–530, 2012.

PAZZOTI, G.; SOUZA, C.; VERONEZI, C.; LUZIA, D.M; JORGE, N. Evaluation of oxidative stability of compound oils under accelerated storage conditions. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 61, 2018.

PEDRAS, B.; SALEMA-OOM, M.; SÁ-NOGUEIRA, I.; SIMÕES, P.; PAIVA, A.; BARREIROS, S. Valorization of white wine grape pomace through application of subcritical water: Analysis of extraction, hydrolysis, and biological activity of the extracts obtained. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 128, p. 138–144, 2017.

PEDRO JÚNIOR, M. J.; HERNANDES, J. L.; BLAIN, G. C.; BARDIN-CAMPAROTTO, L. Yield and quality of the BRS Lorena grapevine grown under vertical shoot positioning trellis at São Roque (São Paulo, Brazil) region. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, n. 5, p. 8–16, 2013.

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

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

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

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

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M.; GORDON, M. H. The development of oxidative rancidity in foods. *In: Antioxidants in food*. Woodhead Publishing Ltd, 2010a. p. 5–21.

POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M.; YANISHLIEVA-MASLAROVA, N. V. Inhibiting oxidation. In: **Antioxidants in food**. Woodhead Publishing Ltd, 2010b. p. 22–70.

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

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

QI, X.; JIANG, B.; WU, T.; SUN, S.; WANG, C.; SONG, W.; WU, C.; HOU, W.; SONG, Q.; LAM, H-M; HAN, T. Genomic dissection of widely planted soybean cultivars leads to a new breeding strategy of crops in the post-genomic era. **Crop Journal**, 2021.

RAGNARSSON, J. O.; LABUZA, T. P. Accelerated shelf-life testing for oxidative rancidity in foods-A review. **Food Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 291–308, 1977.

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

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

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

RIBEIRO, E. F.; JORGE, N. Oxidative stability of soybean oil added to coffee husk extract (*Coffea arabica* L.) under accelerated storage conditions. **Food Science and Technology**, v. 37, p. 5–10, 2017.

RIBEIRO, L. F.; RIBANI, R. H.; FRANCISCO, T. M. G.; SOARES, A. A.; PONTAROLO, R.; HAMINIUK, C. W. I. Profile of bioactive compounds from grape pomace (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) by spectrophotometric, chromatographic and spectral analyses. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1007, p. 72–80, 2015.

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

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

- ROCKENBACH, I. I.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; CALIARI, V.; GENOVESE, M. I.; GONALVES, A. E. S. S.; FETT, R. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil. **Food Chemistry**, v. 127, n. 1, p. 174–179, 2011.
- SÁ, J. T. G.; OLIVEIRA, B.; REGITANO D'ARCE, M. A. B. Determining economical TBHQ doses for corn oil stability. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 413–418, 2004.
- SAN ANDRÉS, M. P.; OTERO, J.; VERA, S. High performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of α -, γ - And δ -tocopherol in vegetable oils in presence of hexadecyltrimethylammonium bromide/n-propanol in mobile phase. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1470–1474, 2011.
- SANCHEZ-RODRIGUEZ, L. A.; SPÓSITO, M. B. Influence of the trellis/training system on the physiology and production of *Vitis labrusca* cv. Niagara Rosada in Brazil. **Scientia Horticulturae**, v. 261, p. 109043, 2020.
- SANT'ANNA, V.; BRANDELLI, A.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts. **Separation and Purification Technology**, v. 100, p. 82–87, 2012.
- SAVVA, S. C.; KAFATOS, A. **Vegetable oils: dietary importance**. 1. ed. Elsevier Ltd., 2015.
- SCHAICH, K. M.; ESKIN, M.; SHAHIDI, F.; ZHONG, Y.; ESKIN, N. A. M. Lipid oxidation. *In*: **Biochemistry of Foods**. 3 ed. Elsevier, 2013. p. 419–478.
- SCHWARTZBERG, H. G. Leaching-organic material. *In*: **Handbook of Separation process technology**. New York: J. Wiley, 1987. p. 1010.
- SEGURA, N.; LÁZARO, J.; IRIGARAY, B. Effect of vacuum thermoxidation on sunflower oil. **Heliyon**, v. 5, n. 3, 2019.
- SEMENOV, V.; VOLKOV, S.; KHAYDUKOVA, M.; FEDOROV, A.; LISITSYNA, I.; KIRSANOV, D.; LEGIN, A. Determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 75, p. 75–80, 2019.
- SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil & fats products**. 6 ed. John Wiley & Sons, New York, 2005.
- SHAHIDI, F. Antioxidants: Principles and applications. *In*: **Handbook of Antioxidants for Food Preservation**. Elsevier Ltd, 2015. p. 1–14.
- SHAKER, E. S. Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower. **LWT - Food Science and Technology**, v. 39, n. 8, p. 883–892, 2006.
- SHI, T.; ZHU, M. T.; ZHOU, X. Y.; HUO, X.; LONG, Y.; ZENG, X. Z.; CHEN, Y. 1H NMR combined with PLS for the rapid determination of squalene and sterols in vegetable oils. **Food Chemistry**, v. 287, p. 46–54, 2019.

SHUVO, I. I. A holistic decision-making approach for identifying influential parameters affecting sustainable production process of canola bast fibres and predicting end-use textile choice using principal component analysis (PCA). **Heliyon**, v. 7, n. 2, p. e06235, 2021.

SILVA, A. C.; JORGE, N. Bioactive compounds of oils extracted from fruits seeds obtained from agroindustrial waste. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 119, n. 4, 2017.

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

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**, v. 51, n. 6, p. 1208–1212, 2014.

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

SIMIC, M. G. Free radical mechanisms in autoxidation processes. **Journal of Chemical Education**, v. 58, n. 2, 1981.

SIMIC, M. G.; JAVANOVIC, S. V. I. Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis. *In: Food phytochemicals for cancer prevention*. American Chemical Society, 1994. p. 20–33.

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

SOCRIER, L.; QUÉRO, A.; VERDU, M.; SONG, Y.; MOLINIÉ, R.; MATHIRON, D.; PILARD, S.; MESNARD, F.; MORANDAT, S. Flax phenolic compounds as inhibitors of lipid oxidation: Elucidation of their mechanisms of action. **Food Chemistry**, v. 274, p. 651–658, 2019.

SONAM, K. S.; GULERIA, S. Annals of pharmacology and pharmaceutics synergistic antioxidant activity of natural products. **Annals of Pharmacology and Pharmaceutics**, v. 2, n. 8, p. 1–6, 2017.

STAUFFER, C. E. **Fats & oils: practical guides for the food industry**. 2. ed. St. Paul, Minnesota, USA: Eagan Press, 1999.

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

TAGHVAEI, M.; JAFARI, S. M.; MAHOONAK, A. S.; NIKOO, A. M.; RAHMANIAN, N.; HAJITABAR, J.; MESHGINFAR, N. The effect of natural antioxidants extracted from plant and animal resources on the oxidative stability of soybean oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 124–130, 2014.

TALBOT, G. **The stability and shelf life of fats and oils**. Elsevier Ltd, 2011.

TALPUR, M. Y.; SHERAZI, S. T. H.; MAHESAR, S. A.; BHUTTO, A. A. A simplified UV spectrometric method for determination of peroxide value in thermally oxidized canola oil. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1823–1826, 2010.

TECCHIO, M. A.; DA SILVA, M. J. R.; CALLILI, D.; HERNANDES, J. L.; MOURA, M. F. Yield of white and red grapes, in terms of quality, from hybrids and *Vitis labrusca* grafted on different rootstocks. **Scientia Horticulturae**, v. 259, 2019, p. 108846, 2020.

TENA, N.; APARICIO, R.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. Chemical changes of thermoxidized virgin olive oil determined by excitation-emission fluorescence spectroscopy (EEFS). **Food Research International**, v. 45, n. 1, p. 103–108, 2012.

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

THOO, Y. Y.; ABAS, F.; LAI, O. M.; HO, C. W.; YIN, J.; HEDEGAARD, R. V.; SKIBSTED, L. H.; TAN, C. P. Antioxidant synergism between ethanolic Centella asiatica extracts and α -tocopherol in model systems. **Food Chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1215–1219, 2013.

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

TORRES, C.; SCHUMACHER, R.; ALAÑÓN, M. E.; PÉREZ-COELLO, M. S.; DÍAZ-MAROTO, M. C. Freeze-dried grape skins by-products to enhance the quality of white wines from neutral grape varieties. **Food Research International**, v. 69, n. 1, p. 97–105, 2015.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; DUCA, D.; PEDRETTI, E. F.; CORINALDESI, F.; ROSSINI, G. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 260–267, 2013.

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

TSAO, R. Synergistic interactions between antioxidants used in food preservation. *In: Handbook of antioxidants for food preservation*. Elsevier Ltd, 2015. p. 335–347.

TURIENZO, L. R.; BHUSHAN, B. Valorisation potential of Cabernet grape pomace for the recovery of polyphenols: Process intensification, optimisation and study of kinetics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 109, p. 74–85, 2018.

UMEDA, W. M.; JORGE, N. Oxidative stability of soybean oil added of purple onion (*Allium cepa* L.) peel extract during accelerated storage conditions. **Food Control**, v. 127, p. 108–130, 2021.

WANG, N.; DUAN, C.; GENG, X.; LI, S.; DING, K.; GUAN, Y. One step rapid dispersive liquid-liquid micro-extraction with in-situ derivatization for determination of aflatoxins in vegetable oils based on high performance liquid chromatography fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 287, p. 333–337, 2019.

WEI, W.; SUN, C.; JIANG, W.; ZHANG, X.; HONG, Y.; JIN, Q.; TAO, G.; WANG, X.; YANG, Z. Triacylglycerols fingerprint of edible vegetable oils by ultra-performance liquid chromatography-Q-ToF-MS. **LWT - Food Science and Technology**, v. 112, p. 108–120, 2019.

WOODGATE, S. L.; VAN DER VEEN, J. T. Fats and oils - Animal based. *In: Food processing: Principles and applications*. 2. ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2014. p. 481–499.

XU, L.; YANG, F.; LI, X.; ZHAO, C.; JIN, Q.; HUANG, J.; WANG, X. Kinetics of forming polar compounds in frying oils under frying practice of fast food restaurants. **LWT - Food Science and Technology**, v. 19, 2019.

YIM, H. S.; CHYE, F. Y.; LIOW, M. L.; HO, C. W. Antioxidant potential of *Pleurotus porrigens* extract and application in sunflower oil during accelerated storage. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 40, n. 1, p. 34–48, 2013.

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

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

ZHU, F.; DU, B.; ZHENG, L.; LI, J. Advance on the bioactivity and potential applications of dietary fibre from grape pomace. **Food Chemistry**, v. 186, p. 207–212, 2015.

ZIA-UR-REHMAN; HAB, F.; SHAH, W. H. Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soy bean oil. **Food Chemistry**, v. 85, n. 2, p. 215–220, 2004.

APÊNDICE A – Análises de variância para índice de peróxidos, *p*-anisidina, totox, dienos conjugados, ácido graxos livres, ganho de massa e estabilidade oxidativa dos tratamentos submetidos à estocagem em estufa para óleos de soja e canola.

Análises	Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
			Óleo de soja	Óleo de canola
<i>Índice de peróxidos</i>	Tratamentos	7	889,8551**	907,8148**
	Tempos	3	2254,5002**	1583,2165**
	Tratamentos x tempos	21	263,3617**	228,3143**
	Resíduo	32	0,1018	0,2044
	Desvio padrão		0,32	0,45
	Coef. variação (%)		2,62	3,78
<i>p-anisidina</i>	Tratamentos	7	18,0650**	61,5100**
	Tempos	3	36,8107**	126,7273**
	Tratamentos x tempos	21	4,8681**	19,0262**
	Resíduo	32	0,0127	0,0213
	Desvio padrão		0,11	0,15
	Coef. variação (%)		5,28	3,90
<i>Totox</i>	Tratamentos	7	4072,5919**	4603,2009**
	Tempos	3	10183,2911**	8247,1732**
	Tratamentos x tempos	21	1190,1745**	1181,2557**
	Resíduo	32	0,3732	0,9308
	Desvio padrão		0,61	0,96
	Coef. variação (%)		2,31	3,49
<i>Dienos conjugados</i>	Tratamentos	7	0,0982**	0,0678**
	Tempos	3	0,2357**	0,1339**
	Tratamentos x tempos	21	0,0414**	0,0189**
	Resíduo	32	0,0000	0,0001
	Desvio padrão		0,01	0,01
	Coef. variação (%)		1,57	2,61
<i>Ácidos graxos livres</i>	Tratamentos	7	0,0019**	0,0011**
	Tempos	3	0,0385**	0,0473**
	Tratamentos x tempos	21	0,0015**	0,0009**
	Resíduo	32	0,0001	0,0001
	Desvio padrão		0,01	0,01
	Coef. variação (%)		5,63	4,79
<i>Ganho de massa</i>	Tratamentos	7	0,7591**	0,7417**
	Tempos	4	10,1561**	15,1756**
	Tratamentos x tempos	28	2,4952**	1,7372**
	Resíduo	40	0,0000	0,0000
	Desvio padrão		0,002	0,007
	Coef. variação (%)		0,76	0,67
<i>Estabilidade oxidativa</i>	Tratamentos	7	102,5123**	215,2485**
	Tempos	3	116,7669**	111,0532**
	Tratamentos x tempos	21	3,6305**	2,9790**
	Resíduo	32	0,0866	0,0864
	Desvio padrão		0,29	0,29
	Coef. variação (%)		3,55	2,63

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

APÊNDICE B – Valor de oxidação total para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	3,2 ± 0,2 ^{dA}	27,4 ± 0,1 ^{cA}	95,2 ± 0,5 ^{bA}	140,3 ± 1,0 ^{aA}
ST ₂₀₀	3,1 ± 0,1 ^{dA}	6,8 ± 0,1 ^{cBCD}	9,3 ± 0,2 ^{bE}	14,1 ± 0,2 ^{aF}
SL ₂₀₀	3,1 ± 0,2 ^{dA}	8,0 ± 0,1 ^{cB}	63,9 ± 2,3 ^{bB}	100,4 ± 0,2 ^{aC}
SN ₂₀₀	3,2 ± 0,1 ^{dA}	6,8 ± 0,3 ^{cBCD}	64,3 ± 1,0 ^{bB}	113,6 ± 0,5 ^{aB}
SLT ₁₀₀	2,8 ± 0,1 ^{dA}	5,3 ± 0,1 ^{cD}	14,2 ± 0,8 ^{bC}	16,3 ± 1,5 ^{aE}
SNT ₁₀₀	3,1 ± 0,1 ^{dA}	5,9 ± 0,2 ^{cCD}	11,7 ± 0,1 ^{bD}	18,1 ± 0,6 ^{aE}
SLT ₁₅₀	3,5 ± 0,2 ^{dA}	5,4 ± 0,1 ^{cCD}	14,2 ± 0,2 ^{bC}	28,8 ± 0,4 ^{aD}
SNT ₁₅₀	3,1 ± 0,3 ^{dA}	7,3 ± 0,6 ^{cBC}	14,9 ± 0,1 ^{bC}	29,8 ± 0,5 ^{aD}
C	5,7 ± 0,15 ^{dA}	46,7 ± 0,8 ^{cA}	86,1 ± 0,1 ^{bA}	126,6 ± 1,0 ^{aA}
CT ₂₀₀	5,0 ± 0,1 ^{cA}	8,3 ± 0,4 ^{bD}	10,2 ± 0,6 ^{bD}	15,4 ± 0,7 ^{aE}
CL ₂₀₀	5,6 ± 0,4 ^{dA}	20,5 ± 1,2 ^{cB}	51,4 ± 0,5 ^{bC}	109,9 ± 3,5 ^{aB}
CN ₂₀₀	5,0 ± 0,1 ^{dA}	15,3 ± 0,3 ^{cC}	68,9 ± 0,1 ^{bB}	129,4 ± 2,9 ^{aA}
CLT ₁₀₀	5,0 ± 0,2 ^{dA}	7,7 ± 0,1 ^{cD}	10,8 ± 0,6 ^{bD}	17,6 ± 0,4 ^{aDE}
CNT ₁₀₀	5,7 ± 0,1 ^{cA}	7,6 ± 0,2 ^{cD}	11,5 ± 0,1 ^{bD}	15,5 ± 0,3 ^{aE}
CLT ₁₅₀	5,0 ± 0,1 ^{dA}	7,7 ± 0,3 ^{cD}	12,9 ± 1,1 ^{bD}	22,9 ± 0,4 ^{aC}
CNT ₁₅₀	4,9 ± 0,3 ^{dA}	8,9 ± 0,6 ^{cD}	12,3 ± 0,3 ^{bD}	19,1 ± 1,1 ^{aD}

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

APÊNDICE C – Ganho de massa (%) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)				
	5	10	15	20	25
S	0,14 ± 0,02 ^{dA}	1,30 ± 0,10 ^{bA}	2,29 ± 0,12 ^{aC}	0,28 ± 0,01 ^{cG}	0,00 ± 0,00 ^{eD}
ST ₂₀₀	0,02 ± 0,01 ^{dCD}	0,10 ± 0,01 ^{cFG}	0,39 ± 0,08 ^{bE}	2,26 ± 0,23 ^{aC}	0,00 ± 0,00 ^{eD}
SL ₂₀₀	0,02 ± 0,01 ^{eCD}	0,13 ± 0,01 ^{dDE}	0,23 ± 0,02 ^{cG}	1,92 ± 0,07 ^{aE}	1,23 ± 0,10 ^{bB}
SN ₂₀₀	0,10 ± 0,01 ^{cB}	0,43 ± 0,03 ^{bB}	2,47 ± 0,15 ^{aB}	0,07 ± 0,01 ^{dH}	0,00 ± 0,00 ^{eD}
SLT ₁₀₀	0,00 ± 0,00 ^{eD}	0,09 ± 0,01 ^{dG}	0,28 ± 0,02 ^{cF}	4,00 ± 0,34 ^{aA}	0,87 ± 0,07 ^{bC}
SNT ₁₀₀	0,02 ± 0,01 ^{dCD}	0,14 ± 0,01 ^{cD}	0,68 ± 0,03 ^{bD}	2,20 ± 0,29 ^{aD}	0,00 ± 0,00 ^{eD}
SLT ₁₅₀	0,03 ± 0,01 ^{eC}	0,12 ± 0,01 ^{dEF}	0,28 ± 0,02 ^{cF}	3,20 ± 0,31 ^{aB}	1,55 ± 0,21 ^{bA}
SNT ₁₅₀	0,09 ± 0,01 ^{dB}	0,29 ± 0,02 ^{cC}	5,05 ± 0,52 ^{aA}	1,24 ± 0,10 ^{bF}	0,00 ± 0,00 ^{eD}
C	0,14 ± 0,01 ^{dA}	0,41 ± 0,03 ^{cA}	2,97 ± 0,15 ^{aB}	1,53 ± 0,11 ^{bG}	0,00 ± 0,00 ^{eG}
CT ₂₀₀	0,04 ± 0,01 ^{eCD}	0,08 ± 0,01 ^{dE}	0,23 ± 0,02 ^{cE}	3,34 ± 0,27 ^{aB}	1,73 ± 0,12 ^{bB}
CL ₂₀₀	0,06 ± 0,01 ^{eC}	0,12 ± 0,01 ^{dD}	0,15 ± 0,01 ^{cF}	0,24 ± 0,01 ^{bH}	1,29 ± 0,09 ^{aD}
CN ₂₀₀	0,10 ± 0,01 ^{eB}	0,27 ± 0,02 ^{dB}	3,48 ± 0,39 ^{aA}	1,95 ± 0,16 ^{bF}	0,36 ± 0,02 ^{cF}
CLT ₁₀₀	0,03 ± 0,01 ^{eDE}	0,11 ± 0,01 ^{dD}	0,26 ± 0,02 ^{cD}	3,08 ± 0,41 ^{aD}	1,60 ± 0,15 ^{bC}
CNT ₁₀₀	0,03 ± 0,01 ^{eDE}	0,12 ± 0,01 ^{dD}	0,23 ± 0,01 ^{cE}	3,68 ± 0,28 ^{aA}	1,61 ± 0,17 ^{bC}
CLT ₁₅₀	0,03 ± 0,01 ^{eDE}	0,16 ± 0,02 ^{dC}	0,56 ± 0,05 ^{cC}	2,74 ± 0,19 ^{aE}	0,92 ± 0,09 ^{bE}
CNT ₁₅₀	0,01 ± 0,00 ^{eE}	0,07 ± 0,01 ^{dE}	0,26 ± 0,02 ^{cD}	3,17 ± 0,31 ^{aC}	2,40 ± 0,31 ^{bA}

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

APÊNDICE D – Estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de estocagem em estufa a 60 °C dos óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de estocagem (dias)			
	0	7	14	21
S	7,1 ± 0,4 ^{aE}	4,2 ± 0,1 ^{bF}	3,0 ± 0,1 ^{cE}	2,2 ± 0,2 ^{cD}
ST ₂₀₀	16,4 ± 0,4 ^{aA}	16,6 ± 0,3 ^{aA}	14,8 ± 0,6 ^{bA}	12,4 ± 0,1 ^{cA}
SL ₂₀₀	8,4 ± 0,3 ^{aD}	5,1 ± 0,1 ^{abEF}	3,6 ± 0,1 ^{cDE}	2,9 ± 0,1 ^{cD}
SN ₂₀₀	8,0 ± 0,2 ^{aDE}	5,3 ± 0,1 ^{bE}	4,4 ± 0,1 ^{cD}	2,8 ± 0,3 ^{dD}
SLT ₁₀₀	11,7 ± 0,1 ^{aC}	9,9 ± 0,2 ^{bC}	8,7 ± 0,1 ^{cB}	6,6 ± 0,3 ^{dB}
SNT ₁₀₀	14,4 ± 0,3 ^{aB}	11,8 ± 0,4 ^{bB}	9,2 ± 0,2 ^{cB}	6,6 ± 0,1 ^{dB}
SLT ₁₅₀	16,9 ± 0,6 ^{aA}	7,9 ± 0,3 ^{bD}	6,7 ± 0,1 ^{cC}	4,7 ± 0,1 ^{dC}
SNT ₁₅₀	11,7 ± 0,1 ^{aC}	8,4 ± 0,2 ^{bD}	7,2 ± 0,2 ^{cC}	5,6 ± 0,2 ^{dC}
C	9,2 ± 0,1 ^{aF}	5,8 ± 0,1 ^{bF}	4,2 ± 0,1 ^{cE}	3,2 ± 0,1 ^{dE}
CT ₂₀₀	24,3 ± 0,4 ^{aA}	21,8 ± 0,5 ^{bA}	19,7 ± 0,6 ^{cA}	16,9 ± 0,3 ^{dA}
CL ₂₀₀	10,8 ± 0,1 ^{aE}	7,6 ± 0,6 ^{bE}	6,1 ± 0,1 ^{cD}	3,5 ± 0,1 ^{dE}
CN ₂₀₀	10,3 ± 0,2 ^{aE}	7,6 ± 0,3 ^{bE}	4,8 ± 0,3 ^{cE}	3,2 ± 0,1 ^{dE}
CLT ₁₀₀	17,9 ± 0,6 ^{aB}	14,2 ± 0,2 ^{bC}	12,8 ± 0,3 ^{cB}	11,0 ± 0,2 ^{dB}
CNT ₁₀₀	18,6 ± 0,2 ^{aB}	16,5 ± 0,3 ^{bB}	13,6 ± 0,1 ^{cB}	10,2 ± 0,2 ^{dB}
CLT ₁₅₀	12,4 ± 0,6 ^{aD}	11,09 ± 0,2 ^{bD}	9,9 ± 0,4 ^{cC}	8,9 ± 0,3 ^{dC}
CNT ₁₅₀	14,9 ± 0,1 ^{aC}	12,2 ± 0,2 ^{bD}	10,0 ± 0,1 ^{cC}	6,9 ± 0,1 ^{dD}

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

APÊNDICE E – Análises de variância para tocoferóis dos tratamentos submetidos à estocagem em estufa para óleos de soja e canola.

Tocoferóis	Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
			Óleo de soja	Óleo de canola
<i>α-tocoferol</i>	Tratamentos	7	67,1306**	637,4308**
	Tempos	3	1634,8801**	3742,3748**
	Tratamentos x tempos	21	14,7505**	145,6284**
	Resíduo	32	0,0822	0,1152
	Desvio padrão		0,29	0,34
	Coef. variação (%)		0,79	0,52
<i>β-tocoferol</i>	Tratamentos	7	-	14,4226**
	Tempos	3	-	153,5352**
	Tratamentos x tempos	21	-	3,1384**
	Resíduo	32	-	0,0727
	Desvio padrão		-	0,27
	Coef. variação (%)		-	1,28
<i>γ-tocoferol</i>	Tratamentos	7	271,8389**	229,2706**
	Tempos	3	13789,7865**	3455,5492**
	Tratamentos x tempos	21	69,1053**	41,9169**
	Resíduo	32	0,1180	0,0975
	Desvio padrão		0,34	0,31
	Coef. variação (%)		0,34	0,36
<i>δ-tocoferol</i>	Tratamentos	7	21,3189**	0,6588**
	Tempos	3	882,1617**	1,0632**
	Tratamentos x tempos	21	2,6947**	0,1150**
	Resíduo	32	0,0748	0,0285
	Desvio padrão		0,27	0,17
	Coef. variação (%)		0,96	1,69
<i>Totais</i>	Tratamentos	7	831,3996**	1870,7444**
	Tempos	3	35016,7227**	17765,4954**
	Tratamentos x tempos	21	167,8008**	333,7810**
	Resíduo	32	0,4833	0,4243
	Desvio padrão		0,70	0,65
	Coef. variação (%)		0,42	0,36

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

APÊNDICE F – Análises de variância para índice de peróxidos, p-anisidina, totox, dienos conjugados, ácido graxos livres, compostos polares e estabilidade oxidativa dos tratamentos submetidos à termoxidação para óleos de soja e canola.

Análises	Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
			Óleo de soja	Óleo de canola
<i>Índice de peróxidos</i>	Tratamentos	7	5,0450**	4,1508**
	Tempos	3	95,6320**	51,7162**
	Tratamentos x tempos	21	2,4438**	1,2927**
	Resíduo	32	0,0774	0,0346
	Desvio padrão		0,28	0,19
	Coef. variação (%)		5,72	3,86
<i>p-anisidina</i>	Tratamentos	7	16323,7282**	3806,5239**
	Tempos	3	126657,7812**	96374,9036**
	Tratamentos x tempos	21	2129,2081**	858,3697**
	Resíduo	32	0,3486	0,7985
	Desvio padrão		0,59	0,89
	Coef. variação (%)		0,47	0,78
<i>Totox</i>	Tratamentos	7	17428,9656**	3806,5239**
	Tempos	3	134629,6067**	96374,9036**
	Tratamentos x tempos	21	3152,7197**	858,3697**
	Resíduo	32	0,7218	0,7985
	Desvio padrão		0,85	0,89
	Coef. variação (%)		0,63	0,78
<i>Dienos conjugados</i>	Tratamentos	7	1,7383**	0,9863**
	Tempos	3	23,0291**	11,9195**
	Tratamentos x tempos	21	0,6898**	0,5234**
	Resíduo	32	0,0005	0,0006
	Desvio padrão		0,02	0,02
	Coef. variação (%)		1,42	2,28
<i>Compostos polares</i>	Tratamentos	7	164,3404**	18,4125**
	Tempos	3	1095,9924**	811,6345**
	Tratamentos x tempos	21	32,2655**	5,9366**
	Resíduo	32	0,0001	0,0001
	Desvio padrão		0,01	0,01
	Coef. variação (%)		0,04	0,06
<i>Estabilidade oxidativa</i>	Tratamentos	7	12,7394**	26,8557**
	Tempos	3	309,7501**	353,4080**
	Tratamentos x tempos	21	7,6449**	21,5879**
	Resíduo	32	0,0806	0,0449
	Desvio padrão		0,28	0,21
	Coef. variação (%)		5,32	2,84

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

APÊNDICE G – Valor de oxidação total para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para os óleos de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)			
	0	5	10	15
S	3,2 ± 0,2 ^{dA}	200,4 ± 1,2 ^{cA}	253,0 ± 2,1 ^{bA}	289,0 ± 0,8 ^{aA}
ST ₂₀₀	3,1 ± 0,1 ^{dA}	197,1 ± 2,1 ^{cB}	220,9 ± 0,2 ^{bC}	258,9 ± 0,3 ^{aC}
SL ₂₀₀	3,1 ± 0,2 ^{dA}	59,9 ± 1,0 ^{bH}	55,2 ± 1,0 ^{cH}	72,8 ± 0,5 ^{aH}
SN ₂₀₀	3,2 ± 0,1 ^{dA}	157,1 ± 1,2 ^{cE}	228,2 ± 0,4 ^{bB}	262,5 ± 0,4 ^{aB}
SLT ₁₀₀	2,7 ± 0,1 ^{dA}	160,6 ± 0,7 ^{aD}	68,1 ± 1,1 ^{cG}	127,6 ± 0,5 ^{bG}
SNT ₁₀₀	3,1 ± 0,1 ^{dA}	144,9 ± 0,1 ^{cF}	208,4 ± 0,1 ^{bE}	245,4 ± 1,1 ^{aD}
SLT ₁₅₀	3,5 ± 0,2 ^{dA}	107,3 ± 0,5 ^{cG}	176,1 ± 1,3 ^{bF}	194,6 ± 0,5 ^{aF}
SNT ₁₅₀	3,1 ± 0,3 ^{dA}	177,8 ± 0,4 ^{cC}	212,7 ± 0,7 ^{bD}	235,9 ± 1,7 ^{aE}
C	5,7 ± 0,1 ^{dA}	174,4 ± 3,9 ^{bA}	161,9 ± 0,6 ^{cC}	235,8 ± 0,6 ^{aA}
CT ₂₀₀	5,0 ± 0,1 ^{dA}	156,9 ± 0,2 ^{cB}	167,7 ± 0,3 ^{bB}	191,8 ± 1,4 ^{aC}
CL ₂₀₀	5,6 ± 0,4 ^{dA}	95,7 ± 0,1 ^{cG}	126,8 ± 0,1 ^{bF}	149,9 ± 0,2 ^{aE}
CN ₂₀₀	5,0 ± 0,1 ^{dA}	107,8 ± 1,4 ^{cE}	179,8 ± 0,1 ^{bA}	198,2 ± 0,1 ^{aB}
CLT ₁₀₀	5,0 ± 0,2 ^{dA}	132,4 ± 0,7 ^{cC}	138,7 ± 0,4 ^{bE}	179,9 ± 0,9 ^{aD}
CNT ₁₀₀	5,7 ± 0,1 ^{dA}	118,9 ± 0,2 ^{cD}	151,9 ± 1,3 ^{bD}	192,4 ± 0,6 ^{aC}
CLT ₁₅₀	5,0 ± 0,1 ^{cA}	67,5 ± 0,9 ^{bH}	68,3 ± 0,6 ^{bG}	151,8 ± 0,4 ^{aE}
CNT ₁₅₀	4,9 ± 0,3 ^{dA}	101,3 ± 0,8 ^{cF}	166,3 ± 0,4 ^{bB}	191,3 ± 0,4 ^{aC}

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

APÊNDICE H – Estabilidade oxidativa (h) para a interação tratamentos x tempos de aquecimento sob termoxidação para o óleo de soja (S) e canola (C).

Tratamentos	Tempos de termoxidação (horas)			
	0	5	10	15
S	7,1 ± 0,4 ^{aE}	2,8 ± 0,1 ^{bD}	1,6 ± 0,1 ^{cD}	1,0 ± 0,1 ^{cC}
ST ₂₀₀	16,4 ± 0,4 ^{aA}	3,5 ± 0,1 ^{bCD}	2,0 ± 0,1 ^{cCD}	1,4 ± 0,3 ^{cC}
SB ₂₀₀	8,4 ± 0,3 ^{aD}	5,2 ± 0,1 ^{bA}	4,9 ± 0,1 ^{bA}	3,9 ± 0,2 ^{cA}
SR ₂₀₀	8,0 ± 0,2 ^{aD}	4,0 ± 0,1 ^{bBC}	2,0 ± 0,1 ^{cCD}	1,7 ± 0,1 ^{cBC}
SBT ₁₀₀	11,7 ± 0,1 ^{aC}	5,3 ± 0,1 ^{bA}	4,6 ± 0,1 ^{bcA}	4,0 ± 0,1 ^{cA}
SRT ₁₀₀	14,4 ± 0,3 ^{aB}	4,7 ± 0,1 ^{bAB}	3,2 ± 0,1 ^{cB}	1,8 ± 0,1 ^{dB}
SBT ₁₅₀	16,9 ± 0,6 ^{aA}	4,5 ± 0,3 ^{bAB}	3,4 ± 0,4 ^{cB}	2,6 ± 0,1 ^{dB}
SRT ₁₅₀	11,7 ± 0,1 ^{aC}	3,8 ± 0,6 ^{bBC}	2,8 ± 0,2 ^{cBC}	1,9 ± 0,1 ^{dB}
C	9,2 ± 0,1 ^{aG}	4,2 ± 0,1 ^{bF}	3,1 ± 0,1 ^{cF}	1,0 ± 0,1 ^{dE}
CT ₂₀₀	24,3 ± 0,4 ^{aA}	5,8 ± 0,1 ^{bE}	4,2 ± 0,1 ^{cE}	2,6 ± 0,2 ^{dD}
CB ₂₀₀	10,8 ± 0,1 ^{aF}	8,2 ± 0,1 ^{aB}	7,6 ± 0,1 ^{aB}	6,8 ± 0,1 ^{bA}
CR ₂₀₀	10,3 ± 0,2 ^{aF}	6,6 ± 0,1 ^{bD}	2,2 ± 0,2 ^{cG}	1,2 ± 0,1 ^{dE}
CBT ₁₀₀	17,9 ± 0,6 ^{aC}	7,5 ± 0,2 ^{bBC}	6,9 ± 0,1 ^{cC}	4,3 ± 0,1 ^{dC}
CRT ₁₀₀	18,6 ± 0,2 ^{aB}	7,6 ± 0,2 ^{bBC}	5,5 ± 0,2 ^{cD}	2,6 ± 0,1 ^{dD}
CBT ₁₅₀	12,4 ± 0,6 ^{aE}	9,4 ± 0,4 ^{bA}	9,1 ± 0,1 ^{bA}	5,8 ± 0,1 ^{cB}
CRT ₁₅₀	14,9 ± 0,1 ^{aD}	7,1 ± 0,1 ^{bCD}	4,2 ± 0,1 ^{cE}	2,0 ± 0,1 ^{dD}

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

APÊNDICE I – Análises de variância para tocoferóis dos tratamentos submetidos à termoxidação para os óleos de soja e canola.

Tocoferóis	Causas de variação	G.L.	Quadrados médios	
			Óleo de soja	Óleo de canola
<i>α-tocoferol</i>	Tratamentos	7	485,9691**	813,6140**
	Tempos	3	3529,7797**	15004,1266**
	Tratamentos x tempos	21	69,8070**	194,8565**
	Resíduo	32	0,0620	0,0829
	Desvio padrão		0,24	0,29
	Coef. variação (%)		0,93	0,65
<i>β-tocoferol</i>	Tratamentos	7	-	17,5722**
	Tempos	3	-	1977,6959**
	Tratamentos x tempos	21	-	9,7327**
	Resíduo	32	-	0,0572
	Desvio padrão		-	0,24
	Coef. variação (%)		-	2,58
<i>γ-tocoferol</i>	Tratamentos	7	840,3137**	433,2162**
	Tempos	3	49524,6234**	33009,6657**
	Tratamentos x tempos	21	269,7188**	178,8465**
	Resíduo	32	0,0684	0,0881
	Desvio padrão		0,26	0,30
	Coef. variação (%)		0,47	0,67
<i>δ-tocoferol</i>	Tratamentos	7	35,2257**	10,3441**
	Tempos	3	1200,2327**	40,7853**
	Tratamentos x tempos	21	14,5607**	8,5398**
	Resíduo	32	0,0633	0,0305
	Desvio padrão		0,25	0,17
	Coef. variação (%)		0,99	1,93
<i>Totais</i>	Tratamentos	7	2645,0718**	2833,4915**
	Tempos	3	100464,3097**	124648,2063**
	Tratamentos x tempos	21	586,9077**	882,9753**
	Resíduo	32	1,7118	0,3936
	Desvio padrão		1,31	0,63
	Coef. variação (%)		1,21	0,59

**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, 15/09/21

A handwritten signature in blue ink, reading "Larissa Rocha dos Santos", is written over a light blue rectangular background.

Assinatura do autor