



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Câmpus de São José do Rio Preto

Kamila Teresa Amorim Carrilho

**Extratos de películas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) como  
antioxidantes naturais em óleo de soja**

São José do Rio Preto  
2018

Kamila Teresa Amorim Carrilho

**Extratos de películas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) como  
antioxidantes naturais em óleo de soja**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração - Ciência e Tecnologia 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”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neuza Jorge

São José do Rio Preto  
2018

Carrilho, Kamila Teresa Amorim.

Extratos de películas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) como antioxidantes naturais em óleo de soja / Kamila Teresa Amorim Carrilho. -- São José do Rio Preto, 2018

103 f. : il., tabs.

Orientador: Neuza Jorge

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Óleo de soja. 3. Oxidação. 4. Amendoim. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 664.34

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Campus de São José do Rio Preto

Kamila Teresa Amorim Carrilho

**Extratos de películas de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) como antioxidantes naturais em óleo de soja**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração - Ciência e Tecnologia 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”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

**Comissão Examinadora**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neuza Jorge  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Agdmar Affini Suffredini  
UNIRP – São José do Rio Preto

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Vieira Del Ré  
UFMS – Campo Grande

São José do Rio Preto  
04 de maio de 2018

“Às pessoas que acreditam, às que motivam, às que insistem, às que se doam, às que apostam, às que defendem, às que caem e se levantam, às que possuem o brilho dos olhos das ilusões não desfeitas, aos livres de preconceito de raça, origem, religião. Aos que lutam por serem pessoas melhores, aos que sabem que ações são mais importantes que discursos. Aos que reconhecem seus limites e não se deixam vencer por eles. Aos que creem que, apesar de tudo, o certo e o justo nunca devem ser desprezados. Aos sorrisos, à esperança, ao amanhecer, ao perdão, à tolerância, aos desafios, à vida e ao eterno aprendizado que nos é oferecido pela infinita e surpreendente força criadora do universo ”

Dedico.

“Qualquer que seja seu destino, o que quer que aconteça, diga: “Isso é o que eu preciso”. Pode parecer devastador, mas olhe para aquilo como uma oportunidade, um desafio. Se você trazer amor para aquele momento—não desencorajamento—perceberá que existe força naquilo.”

(Joseph Campbell)

## AGRADECIMENTOS

Muito obrigada à professora Dr<sup>a</sup> Neuza Jorge, pela oportunidade de viver esta inesquecível e rica experiência de vida. Muito obrigada pela confiança e por ter contribuído para que eu me fortalecesse em mais uma etapa da minha vida profissional. Obrigada à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, campus São José do Rio Preto e à Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão de São José do Rio Preto (FAPERP), pelo auxílio financeiro à pesquisa e participação em eventos. Obrigada às empresas Coplana e Tahvejo por fornecerem gentilmente a matéria-prima do estudo. Obrigada à Elisa Bonadio Bellucci e Thiago Polachini por fazerem chegar até minhas mãos muitos kilos de amendoim e películas de amendoim. Obrigada aos antigos e atuais membros do grupo de pesquisa em Óleos e Gorduras da Unesp, entre eles Elisa Franco Ribeiro, Mara Lina Rodriguez, Wellington Umeda, Luciene Mendes da Silva, Patrícia Hiromoto, Larissa Rocha, Fábio Miguel de Freitas, Maria Paula Fortuna, Andressa Pinheiro e Geisa Pazzoti, pelo trabalho, apoio, aprendizado, companhia e bons momentos compartilhados. Obrigada a Marília Gato e Marianny Canedo por toda ajuda e amizade. Obrigada aos grupos de pesquisa em Frutas, Leites e derivados, Carnes e derivados e Cereais da Unesp, pelos pequenos grandes favores do dia-a-dia. Obrigada a todos os funcionários, professores e técnicos do IBILCE, em especial ao técnico Luiz Carlos Camolezi, pela experiência repassada, esclarecimentos recebidos, bolos e refrigerantes e à Natália Antunes, pela simpatia, chocolates e cafezinhos. Obrigada ainda às companheiras de moradia Amanda Freitas, Lorena Caixeta, Karol Marcelino e Célia Pires (*In memoriam*), pelas conversas descontraídas e convivência enriquecedora, e finalmente, às professoras Patrícia Del Ré, Ana Carolina da Silva, Agdamar Suffredini, Irene Freitas e Ceres Mattos Della Lucia, por aceitarem participar da banca examinadora e contribuírem para a realização deste trabalho. Muito obrigada a todos!

## RESUMO

Os extratos vegetais, além de conferirem sabores e aromas especiais aos alimentos, vêm sendo testados como alternativa ao uso de antioxidantes sintéticos adicionados aos óleos vegetais. Neste contexto, o objetivo do estudo “Extratos de películas de amendoim (*Arachis hypogaeae* L.) como antioxidantes naturais em óleo de soja” foi avaliar o efeito protetor da adição dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST na qualidade do óleo de soja submetido à termoxidação. Para este fim, foram inicialmente avaliados o teor de compostos fenólicos e a atividade antioxidante dos extratos pelos métodos DPPH, FRAP e ABTS. Os tratamentos OS (óleo de soja), TBHQ<sub>50</sub> (óleo de soja + 50 mg/kg de TBHQ), TBHQ<sub>100</sub> (óleo de soja + 100 mg/kg de TBHQ), TBHQ<sub>200</sub> (óleo de soja + 200 mg/kg de TBHQ), Extrato<sub>50</sub> (óleo de soja + 50 mg/kg de compostos fenólicos), Extrato<sub>100</sub> (óleo de soja + 100 mg/kg de compostos fenólicos), Extrato<sub>200</sub> (óleo de soja + 200 mg/kg de compostos fenólicos), TBHQ<sub>50</sub>+Extrato<sub>50</sub> (50 mg/kg de TBHQ + 50 mg/kg de compostos fenólicos) e TBHQ<sub>100</sub>+Extrato<sub>100</sub> (100 mg/kg de TBHQ + 100 mg/kg de compostos fenólicos), foram submetidos à termoxidação a 180°C por 0, 5 e 10 horas e os níveis de oxidação lipídica dos mesmos avaliados pelos parâmetros índice de peróxidos, dienos conjugados, valor de *p*-anisidina, valor Totox, compostos polares totais, estabilidade oxidativa e tocoferóis. Os resultados ressaltaram a eficiência antioxidante dos tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886, assim como a atividade sinérgica entre os tratamentos Extrato<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST e o tratamento TBHQ<sub>50</sub>, destacando que ambas as variedades de películas de amendoim conferiram proteção ao óleo de soja submetido à termoxidação, e que, portanto, podem ser consideradas como uma alternativa à utilização de antioxidantes sintéticos adicionados ao óleo de soja.

**Palavras-chave:** atividade antioxidante, termoxidação, estabilidade oxidativa.

## ABSTRACT

*Natural extracts, besides providing special taste and flavor to food, have been evaluated as an alternative to synthetic antioxidant added to vegetable oils. That being said, the main goal of the research "Peanut skins extracts (Arachis Hypogaeae L.) as natural antioxidant" was to evaluate the protection effects of IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST peanut skins extracts on soybean oil quality submitted to thermal oxidation. To that aim, total phenolic compounds and antioxidant activity were initially evaluated by the radical scavenging methods DPPH, FRAP and ABTS. The treatments OS (soybean oil without antioxidants), TBHQ<sub>50</sub> (soybean oil + TBHQ 50 mg/kg), TBHQ<sub>100</sub> (soybean oil + TBHQ 100 mg/kg), TBHQ<sub>200</sub> (soybean oil + TBHQ 200 mg/kg), Extract<sub>50</sub> (soybean oil + phenolic compounds 50 mg/kg), Extract<sub>100</sub> (soybean oil + phenolic compounds 100 mg/kg), Extract<sub>200</sub> (soybean oil + phenolic compounds 200 mg/kg), Extract<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> (phenolic compounds 50 mg/kg + TBHQ 50 mg/kg) and Extract<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>+ (TBHQ 100 mg/kg + phenolic compounds 100 mg/kg) were submitted to thermal oxidation at 180°C for 0, 5 and 10 hours and their oxidation degree evaluated by the parameters peroxide index, conjugated dienes, p-anisidine values, total polar compounds, oxidative stability and tocopherols evaluated. The results highlighted the antioxidant efficiency of the IAC Runner 886 Extract<sub>100</sub> and Extract<sub>200</sub> treatments and the synergistic effect between the treatments IAC-Tatu-ST Extract<sub>50</sub> and TBHQ<sub>50</sub>, emphasizing that both peanut skins varieties could protect the soybean oil submitted to thermal oxidation and that, therefore, can be considered as an alternative antioxidant to replace synthetic antioxidants added to soybean oil.*

**Keywords:** thermal oxidation, antioxidant activity, oxidative stability.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Radical livre DPPH (a) e sua forma reduzida (b).....	16
<b>Figura 2</b>	Redução do complexo férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ tripiridiltriazina) em ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ tripiridiltriazina) pela ação de antioxidantes.....	16
<b>Figura 3</b>	Estabilização do radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$ por um antioxidante e a sua formação pelo persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).....	17
<b>Figura 4</b>	Estrutura química dos tocoferóis e tocotrienóis.....	31
<b>Figura 5</b>	Películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 (a) e IAC-Tatu-ST (b).....	43
<b>Figura 6</b>	Remoção do etanol dos extratos de películas de amendoim por rotaevaporação.....	44
<b>Figura 7</b>	Liofilização dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 (a) e IAC-Tatu-ST (b) .....	45
<b>Figura 8</b>	Ressuspensão dos extratos secos de películas de amendoim em etanol: (a) extrato seco, (b) adição de etanol ao extrato seco.....	46
<b>Figura 9</b>	Óleo de soja adicionado de (a) 50, (b) 100 e (c) 200 mg/kg de compostos fenólicos .....	46
<b>Figura 10</b>	Curva padrão ácido gálico .....	48
<b>Figura 11</b>	Curva padrão DPPH.....	49
<b>Figura 12</b>	Curva padrão FRAP.....	50
<b>Figura 13</b>	Curva padrão ABTS.....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos ensaios <i>in vitro</i> DPPH, FRAP e ABTS dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST.....	55
<b>Tabela 2</b>	Valores de peróxidos (mEq/kg) do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.....	62
<b>Tabela 3</b>	Porcentual de dienos conjugados do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.....	64
<b>Tabela 4</b>	Valores de <i>p</i> -anisidina do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.....	66
<b>Tabela 5</b>	Valor total de oxidação (Totox) do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.....	68
<b>Tabela 6</b>	Porcentual de compostos polares totais do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.....	70
<b>Tabela 7</b>	Estabilidade oxidativa, em horas, do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.....	72

<b>Tabela 8</b>	Conteúdo, em mg/kg, e porcentual de retenção do isômero $\alpha$ -tocoferol do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C .....	77
<b>Tabela 9</b>	Conteúdo, em mg/kg, e porcentual de retenção do isômero $\gamma$ -tocoferol do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.....	78
<b>Tabela 10</b>	Conteúdo, em mg/kg, e porcentual de retenção do isômero $\delta$ -tocoferol do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.....	79
<b>Tabela 11</b>	Conteúdo, em mg/kg, e porcentual de retenção dos tocoferóis totais do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.....	80
<b>Tabela 12</b>	Conteúdo, em UI/kg, e porcentual de retenção de vitamina E do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.....	81

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 Antioxidantes</b> .....	<b>14</b>
2.1.1 Avaliação da atividade antioxidante .....	15
2.1.2 Antioxidantes sintéticos aplicados em óleos vegetais .....	17
2.1.3 Antioxidantes naturais aplicados em óleos vegetais .....	19
<b>2.2 Oxidação lipídica em óleos vegetais</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3 Avaliação da qualidade dos óleos vegetais</b> .....	<b>22</b>
2.3.1 Índice de peróxidos .....	23
2.3.2 Dienos conjugados.....	24
2.3.3 Índice de <i>p</i> -anisidina.....	24
2.3.4 Compostos polares totais .....	25
2.3.5 Estabilidade oxidativa.....	26
<b>2.4 Compostos bioativos</b> .....	<b>28</b>
2.4.1 Compostos fenólicos .....	28
2.4.2 Tocoferóis.....	30
<b>2.5 Produção e variedades de amendoim</b> .....	<b>32</b>
<b>2.6 Resíduos agroindustriais</b> .....	<b>34</b>
2.6.1 Compostos bioativos dos resíduos agroindustriais .....	36
2.6.2 Películas de amendoim .....	38
2.6.3 Compostos bioativos em películas de amendoim .....	39
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
3.1 Objetivo geral .....	42
3.2 Objetivos específicos.....	42
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
4.1 Material.....	43
4.2 Obtenção dos extratos.....	43
4.3. Ressuspensão e homogeneização dos extratos em óleo de soja .....	45
4.4 Termoxidação .....	47

<b>4.5 Análises nos extratos</b> .....	<b>47</b>
4.5.1 Compostos fenólicos totais.....	47
4.5.2 Atividade antioxidante .....	48
<b>4.6 Análises nos óleos</b> .....	<b>51</b>
4.6.1 Índice de peróxidos .....	51
4.6.2 Dienos conjugados .....	52
4.6.3 Índice de <i>p</i> -anisidina.....	52
4.6.4 Valor total de oxidação (Totox).....	53
4.6.5 Compostos polares totais .....	53
4.6.6 Estabilidade oxidativa.....	53
4.6.7 Tocoferóis.....	54
<b>4.7 Análise estatística</b> .....	<b>54</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
<b>5.1 Análises nos extratos</b> .....	<b>55</b>
5.1.1 Compostos fenólicos totais.....	55
5.1.2 Atividade antioxidante .....	57
<b>5.2 Análises nos óleos</b> .....	<b>61</b>
5.2.1 Índice de peróxidos .....	61
5.2.2 Dienos conjugados .....	64
5.2.3 Índice de <i>p</i> -anisidina.....	65
5.2.4 Valor total de oxidação (Totox).....	67
5.2.5 Compostos polares totais .....	69
5.2.6 Índice de estabilidade oxidativa.....	71
5.2.7 Tocoferóis.....	74
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>83</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>100</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil se posiciona como um dos maiores produtores de óleo de soja, um dos óleos vegetais mais produzidos e consumidos no mundo todo. O alto consumo do óleo de soja no Brasil e no mundo é justificado por seu baixo preço comercial e representa importante fonte de componentes vitais à saúde humana como ácidos graxos essenciais, vitaminas lipossolúveis e compostos antioxidantes.

Apesar da sua composição química benéfica à saúde, os óleos vegetais por serem amplamente utilizados como meio de transporte de calor aos alimentos, são submetidos a altas temperaturas e sofrem reações químicas de degradação que comprometem a sua qualidade e segurança.

Para o controle da degradação dos óleos submetidos a condições extremas de stress oxidativo é recorrente o uso de antioxidantes que aumentam sua estabilidade oxidativa.

Devido aos receios impostos pelo uso de antioxidantes sintéticos em alimentos, há uma atual e forte tendência que os antioxidantes sintéticos sejam substituídos por antioxidantes naturais, que podem ser encontrados em abundância em todo o reino vegetal e, em especial, nas cascas, sementes e resíduos gerados pela agroindústria.

A valorização e utilização dos resíduos agroindustriais representa importante passo para a ampla conscientização dos efeitos prejudiciais do seu descarte inadequado ao meio ambiente. Representa, ainda, uma oportunidade econômica grandiosa para uma sociedade cada vez mais preocupada com a sustentabilidade de suas atividades produtivas.

A crescente população mundial e a sua considerável demanda por alimentos e produção exponencial de resíduos alimentares, tornam o aprofundamento do conhecimento das propriedades e aplicações tecnológicas dos resíduos agroindustriais cada dia mais viável e desejável.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a utilização dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST, resíduos do processamento industrial do amendoim, como antioxidantes naturais em óleo de soja submetido à termoxidação a 180°C, como uma alternativa a utilização dos antioxidantes sintéticos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Antioxidantes

Antioxidantes são substâncias que, quando presentes nos alimentos em concentrações mais baixas do que o substrato oxidável, retardam ou evitam consideravelmente a sua oxidação. Contribuem, desta maneira, para a conservação dos alimentos, evitando mudanças na cor e sabor, sendo usados pela indústria dos alimentos para estender a vida de prateleira dos alimentos, em especial daqueles ricos em ácidos graxos poli-insaturados (SINGH et al., 2007; REDA, 2011).

Os antioxidantes podem ser divididos quanto a suas classes e quanto o seu modo de ação. Quanto às classes, podem apresentar atividade enzimática e não enzimática. A atividade enzimática é exercida por compostos capazes de remover as espécies reativas de oxigênio. Já a atividade não enzimática é exercida por moléculas que interagem com as espécies radicalares e são consumidas durante a reação. Os antioxidantes enzimáticos constituem o principal mecanismo de defesa corporal contra os radicais livres e incluem a atividade da superóxido dismutase (Sod), catalase (Cat), glutathione peroxidase (GPx), glutathione reductase (GR) e glutathione S-transferase (GST). O sistema de defesa não-enzimático inclui tanto substâncias produzidas no corpo, como ácido lipóico, L-arginina, coenzima Q10, melatonina, ácido úrico, bilirrubina, transferrina, etc., quanto os compostos antioxidantes exógenos, de origem dietética, entre os quais se destacam: vitaminas, minerais e compostos fenólicos (BARBOSA et al., 2010; COTIGUIBA et al., 2013; YEHYE et al., 2015).

Segundo o mecanismo de ação, os antioxidantes podem ser classificados em antioxidantes primários e secundários. Os antioxidantes primários interrompem a reação oxidativa em cadeia ao reagirem com os radicais livres. O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é capturado pelos radicais livres alquila ( $R^{\bullet}$ ) e radical peróxido ( $ROO^{\bullet}$ ) com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Eles estabilizam a molécula pela transferência do átomo de hidrogênio, ao mesmo tempo em que são convertidos em radicais livres. Este radical, entretanto, é estabilizado por ressonância, e não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas. Os antioxidantes secundários, ou antioxidantes preventivos, são compostos que retardam a velocidade de formação da cadeia de

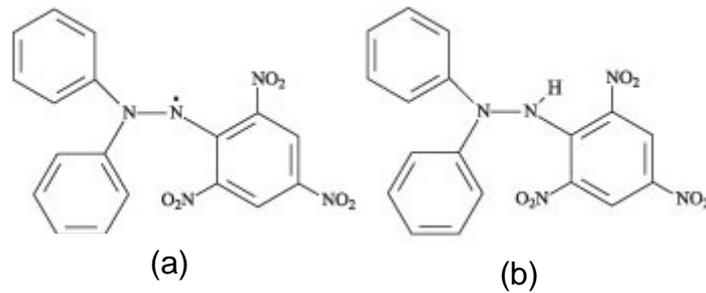
iniciação da auto-oxidação por diversos mecanismos, tais como: desativação do oxigênio singlete, ligação com íons metálicos, absorção da radiação ultravioleta, sequestro de oxigênio, ou regeneração dos antioxidantes primários. Certos compostos podem ainda atuar como antioxidantes terciários. Estes compostos têm a habilidade de se ligarem aos compostos carbonila. Assim, estes tipos de antioxidantes não inibiriam a oxidação lipídica, mas protegeriam as macromoléculas alimentares de reagirem com grupos carbonilas reativos (HIDALGO; ZAMORA, 2017).

Para que os antioxidantes sejam utilizados na indústria alimentar necessitam ser econômicos, atóxicos, efetivos a baixas concentrações (0,01-0,02%), capazes de resistir ao processamento, serem estáveis no produto final e não conferir cor, sabor e odores desagradáveis. Em geral, a seleção dos antioxidantes depende da compatibilidade com o produto alimentício, da adequação às regulamentações dos órgãos competentes e do seu efeito protetor, geralmente determinado pela medida de múltiplas variáveis, entre elas, a estabilidade oxidativa sob condições normais de armazenamento e sob condições aceleradas de oxidação (SHAHIDI; ZHONG, 2005; NAHM; JULIANI; SIMON, 2012).

### 2.1.1 Avaliação da atividade antioxidante

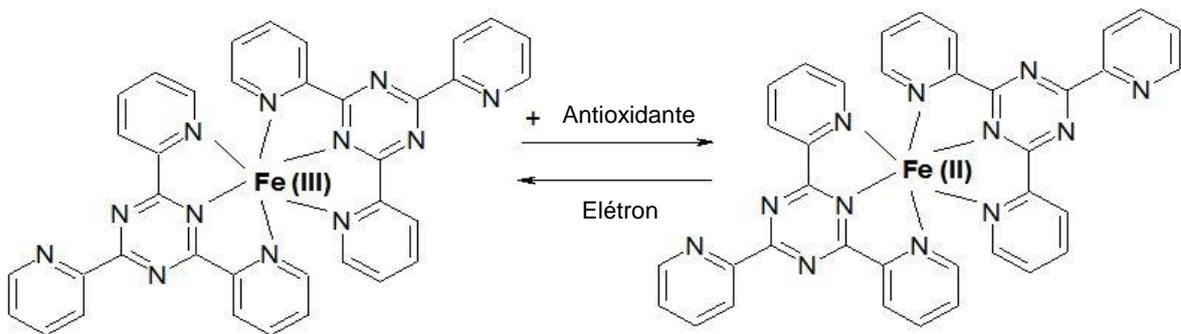
O ensaio de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) é um dos mais amplamente utilizados para determinar a atividade antioxidante de compostos fenólicos em extratos naturais de plantas. O método é simples, eficiente, relativamente econômico e rápido. Baseia-se na redução do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) pelos compostos antioxidantes presentes no meio. O radical possui coloração púrpura ou violeta, com uma forte absorção em solução de etanol ou metanol a 515-520 nm. As substâncias antioxidantes podem doar um átomo de hidrogênio ou transferir um elétron para a molécula de DPPH, originando a forma reduzida DPPH-H, de coloração amarelo pálido (Figura 1). A mudança da cor violeta escuro para violeta claro ou amarelo pálido, resultante da diminuição da absorbância do radical DPPH, pode ser monitorada por espectrofotômetro UV/visível para a determinação da capacidade antioxidante. Esse monitoramento deve ser realizado no escuro, por ser a luz um fator interferente que acelera a diminuição da absorbância, alterando os resultados finais (OLIVEIRA, 2015; MUSA et al., 2016; AKAR et al., 2017).

**Figura 1.** Radical livre DPPH (a) e sua forma reduzida (b).



O ensaio antioxidante de determinação do poder de redução do íon ferro, denominado FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), se baseia na redução de um complexo férrico incolor ( $\text{Fe}^{3+}$  tripiridiltriazina) a um complexo ferroso de coloração azul ( $\text{Fe}^{2+}$  tripiridiltriazina) pela ação de antioxidantes doadores de elétrons em um meio com baixo pH (Figura 2) (IRSHAD et al., 2012).

**Figura 2.** Redução do complexo férrico ( $\text{Fe}^{3+}$  tripiridiltriazina) em ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$  tripiridiltriazina) pela ação de antioxidantes.

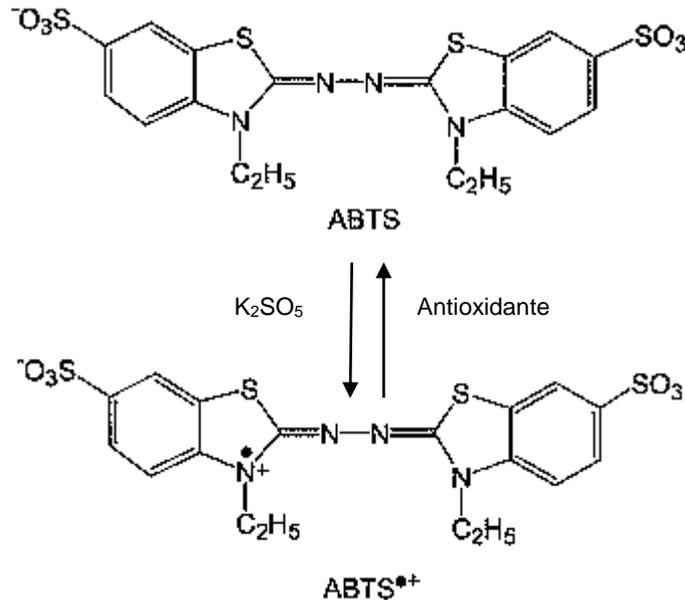


A alteração na tonalidade da mistura de reação ocorre quando há a produção do íon  $\text{Fe}^{2+}$  (forma ferrosa) a partir da redução do íon  $\text{Fe}^{3+}$  (forma férrica) presente no complexo 2,4,6 tripiridil-s-triazina (TPTZ), cuja absorbância pode ser medida no comprimento de onda de 595 nm. Quanto maior a absorbância ou intensidade da coloração, maior será o potencial antioxidante (URREA-VICTORIA et al., 2016).

No ensaio de captura do radical catiônico ABTS ou capacidade antioxidante equivalente de Trolox (TEAC), o sal 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolona-6-sulfônico) (ABTS) é convertido em seu radical catiônico ( $\text{ABTS}^{\bullet+}$ ) pela adição de um forte agente oxidante, como o permanganato de potássio ou permanganato de persulfato (Figura 3). O radical  $\text{ABTS}^{\bullet+}$  formado apresenta coloração verde-azulada e máxima absorção de luz a um comprimento de onda de 734 nm. Para análise da atividade

antioxidante pode ser reduzido por um antioxidante, com consequente supressão da sua absorção e coloração característica (MARTYSIAK-ŻUROWSKA; WENTA, 2012).

**Figura 3.** Estabilização do radical  $ABTS^{\bullet+}$  por um antioxidante e a sua formação pelo persulfato de potássio ( $K_2SO_5$ ).



O ensaio avalia fotometricamente o decréscimo da absorbância do cátion  $ABTS^{\bullet+}$  ao ser capturado pelas substâncias antioxidantes presentes na amostra, comparando com a de um antioxidante sintético padrão, o ácido 2-carboxílico-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametil cromano (Trolox), um análogo hidrossolúvel da vitamina E submetido às mesmas condições de análise do antioxidante. A avaliação da capacidade antioxidante é, portanto, mensurada através da habilidade dos compostos ou amostras avaliadas em reduzir a coloração da solução do radical  $ABTS^{\bullet+}$ , reagindo diretamente com o radical, levando a formação de ABTS de cor verde clara ou incolor. O método é aplicável ao estudo de antioxidantes hidrossolúveis e lipossolúveis, compostos puros e extratos vegetais (FRANÇA, 2011; SOUZA, 2013; BOLIGON et al., 2014; OLIVEIRA, 2015).

### 2.1.2 Antioxidantes sintéticos aplicados em óleos vegetais

Os antioxidantes sintéticos são amplamente utilizados em alimentos na maioria dos países devido a sua eficiência e seu baixo custo em comparação aos

antioxidantes naturais. O butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), galato de propila (GP) e terc butil hidroquinona (TBHQ) são os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos, sendo selecionados de acordo com sua solubilidade, estabilidade térmica, tipo de alimento ao qual será adicionado e sinergismo (SAHIDI; ZHONG, 2005; PATIL, 2014).

O BHA e o BHT dissolvem-se na maioria dos óleos e gorduras, sendo mais adequados para utilização em gorduras animais. O BHA, em especial, é mais efetivo em preservar os alimentos que contêm gordura animal com cadeias de ácidos graxos curtas. Apresenta ainda, bom desempenho em produtos assados, apesar de volatilizar-se nos processos de fritura. O BHT é mais efetivo em gorduras animais do que em óleos vegetais. Também é apropriado em produtos submetidos a altas temperaturas, mas não é tão estável quanto o BHA. O GP, que não é prontamente solúvel, é mais efetivo em óleos vegetais do que o BHA e BHT. No entanto, o GP não é estável a altas temperaturas, sendo inadequado sua utilização em óleos vegetais destinados a fritura. O ponto de ebulição do GP, por exemplo, está entre 161,3 e 201,3°C, seguido em ordem crescente pelos antioxidantes BHT e BHA, que apresentam, respectivamente, pontos de ebulição de 265 e 268°C, e pelo TBHQ, com ponto de ebulição entre 271,3 e 311,3°C. Desta maneira, o TBHQ, por ser menos volátil que os antioxidantes BHA, BHT e GP, é considerado o antioxidante mais apropriado quando se utilizam altas temperaturas, como, por exemplo, nos processos de fritura (REISCHE; LILLARD; EITENMILLER, 2002; VENKATESH; SOOD, 2011; THORAT et al., 2013; ANBUDHASAN et al., 2014).

O BHT e o BHA apresentam efeito sinérgico quando usados em combinação. Por sua vez, o TBHQ e o GP apresentam efeito sinérgico com o BHA e BHT (VENKATESH; SOOD, 2011).

Apesar da sua ampla utilização, a aprovação de um antioxidante para aplicação em alimentos requer extensos estudos toxicológicos para avaliar seus possíveis efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos. A complexidade destes estudos impõe dificuldades na produção de resultados consistentes quanto à segurança dos antioxidantes sintéticos, e explica as diferenças quanto à aprovação e dosagens máximas permitidas entre os diferentes países (TAGHVAEI; JAFARI, 2015).

O consumo dos antioxidantes sintéticos dentro dos limites de recomendação não representa ameaça à saúde. Entretanto, estudos sugerem que estes

antioxidantes podem apresentar efeitos tóxicos quando consumidos em altas concentrações. Doses de 500 mg/kg, 5000 mil vezes maior que a ingestão diária estimada de BHT e BHA (0,1 mg/kg), por exemplo, têm demonstrado causar alterações lipídicas, enzimáticas, patológicas ou efeitos carcinogênicos. Além da toxicidade, a ingestão em longo prazo destes antioxidantes pode ocasionar o desenvolvimento de efeitos colaterais crônicos, ocasionados pelo acúmulo destes antioxidantes no organismo. De fato, têm-se observado que os produtos do metabolismo dos antioxidantes sintéticos apresentam diferentes padrões de excreção. Tem sido observado, por exemplo, que a excreção do BHT ocorre a taxas de velocidade consideravelmente inferiores às do BHA, aumentando as chances do seu acúmulo no organismo (VENKATESH; SOOD, 2011).

Neste contexto, os antioxidantes sintéticos têm sido banidos em alguns países. Como exemplo, o BHT foi banido para uso em alimentos no Japão, Romênia, Suécia e Austrália, e em alimentos infantis nos Estados Unidos. O TBHQ, por sua vez, é proibido no Japão e nos países europeus. Nos Estados Unidos, seu uso não é permitido em combinação com GP (SHALABY; SHANAB, 2013).

### 2.1.3 Antioxidantes naturais aplicados em óleos vegetais

Os óleos vegetais contêm naturalmente uma variedade de compostos antioxidantes, como os tocoferóis, compostos fenólicos, esteróis, etc., que auxiliam na estabilidade dos óleos a altas temperaturas. Contudo, apesar da presença de antioxidantes naturais, os óleos vegetais são instáveis a elevadas temperaturas devido ao seu alto conteúdo em ácidos graxos poli-insaturados. Portanto, a resistência dos óleos vegetais a altas temperaturas é um requisito importante para a produção e consumo de alimentos seguros à saúde e adição de antioxidantes resistentes a altas temperaturas, naturais ou sintéticos, é fundamental para contribuir com o aumento da resistência dos óleos ao processamento térmico (YANISHLIEVA; MARINOVA, 2001).

Durante as últimas duas décadas, o uso de antioxidantes naturais e de extratos de plantas tem recebido crescente interesse devido a preocupações a cerca de possíveis efeitos prejudiciais à saúde gerados pelo uso de antioxidantes sintéticos. Neste contexto, muitas pesquisas sobre a aplicação de extratos naturais de plantas com atividade antioxidante em vários óleos vegetais têm sido

desenvolvidas, tendo como principal objetivo a redução da utilização de compostos sintéticos como antioxidantes (NAHM, JULIANI; SIMON, 2012; TAGHVAEI; JAFARI, 2015).

Dentre as principais matérias-primas pesquisadas como fontes antioxidantes alternativas destacam-se os resíduos agroindustriais, em especial as sementes de frutos, tais como limão e uva; especiarias, como pimenta, coentro, gengibre, alecrim, manjerição, orégano e tomilho, e ainda, as plantas alimentícias não convencionais (ANDREO, 2007; ANGELO; JORGE, 2008; JORGE; VERONEZI; DEL RÉ, 2015; LUZIA; JORGE, 2009; DIAS; MENIS; JORGE, 2015; FREITAS et al., 2017; JORGE; VERONEZI; PEREIRA, 2016).

O reino vegetal é a maior fonte de antioxidantes naturais e os polifenóis são a classe de compostos químicos naturais mais abundantes da natureza. O termo “polifenóis” se refere à classe de compostos naturais caracterizados pela presença de um ou mais grupos hidroxila ligados à um anel aromático. Estes tipos de compostos são eficientes como antioxidantes sequestradores de radicais livres ou como quelantes de metais. Eles podem ser classificados de maneira geral em flavonoides (ex. flavonas, isoflavonas, flavonóis, flavanóis flavononas, antocianinas, e taninos condensados ou hidrolizáveis etc.) e não flavonoides (ex: ácidos fenólicos, estilbenos e lignanas) (SCHILLACI; NEPRAVISHTA; BELLOMARIA, 2014).

Os compostos fenólicos de origem vegetal têm atraído atenção devido à sua abundância e também a sua considerável capacidade antioxidante (BUBONJASONJE; GIACOMETTI; ABRAM, 2011).

De fato, as pesquisas que avaliam o efeito antioxidante da adição de diferentes extratos de plantas em diferentes matrizes alimentares, estão baseadas, na sua grande maioria, na extração específica dos compostos fenólicos. Devido à sua localização na interface ar-óleo, os compostos fenólicos apresentam maior estabilidade oxidativa que os tocoferóis em sistemas lipídicos a altas temperaturas. Estes, apesar de apresentarem alta atividade antioxidante em sistemas lipídicos, são instáveis a temperaturas superiores a 140°C, apresentando, portanto, proteção limitada durante o processo de aquecimento dos óleos (JIMÉNEZ et al., 2017).

Os compostos bioativos possuem diferentes habilidades antioxidantes, mas quando fazem parte de uma mistura complexa, a atividade antioxidante total desta, pode ser alterada devido a interações sinérgicas, aditivas ou até mesmo antagônicas (CHAWLA et al., 2015). Neste contexto, os antioxidantes dos extratos de fontes

naturais podem interagir com os antioxidantes exógenos e endógenos presentes nos alimentos e proporcionarem, quando combinados, efeito antioxidante sinérgico; este processo gera uma atividade antioxidante maior do que a originada pela adição de um antioxidante isolado. Recentemente, um procedimento foi descrito para identificar e quantificar os efeitos da interação entre dois antioxidantes e esclarecer os mecanismos de interação em uma mistura complexa de antioxidantes (MAO et al., 2017).

Os resultados das pesquisas com antioxidantes naturais ou extratos de plantas têm demonstrado que a maioria dos aditivos naturais possuem maior atividade antioxidante e estabilidade térmica do que os antioxidantes sintéticos (BUBONJA-SONJE; GIACOMETTI; ABRAM, 2011).

## **2.2 Oxidação lipídica em óleos vegetais**

De uma maneira geral, a oxidação lipídica pode ser descrita como um processo no qual os oxidantes reagem com as duplas ligações dos ácidos graxos poli-insaturados da molécula lipídica, originando produtos finais que podem afetar tanto o aroma, a cor e o sabor, quanto às qualidades nutricionais dos alimentos. Além da deterioração nutricional, a oxidação lipídica produz compostos citotóxicos e genotóxicos que são deletérios à saúde humana (AYALA; MUÑOZ; ARGUELES, 2014 ; SOHAIB et al., 2017).

As reações químicas da oxidação se desenvolvem em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação, a luz, a temperatura ou os metais catalisam a formação dos radicais alquila nos lipídios. Na fase de propagação, os radicais alquilas reagem com o oxigênio para formar os radicais peróxidos, que podem remover hidrogênio de novas moléculas de lipídios e formar os hidroperóxidos, produtos primários da oxidação. Durante este processo, novos radicais alquilas se formam e dão continuidade às reações. Na etapa de terminação, os antioxidantes doam átomos de hidrogênio para os radicais peróxidos, que também podem reagir entre si, resultando na formação de produtos estáveis (TIAN, 2016).

Um dos processos culinários mais comuns em todo o mundo, tanto em preparações domésticas, comerciais ou industriais, consiste em cozinhar os alimentos em imersão em óleos e gorduras. Além de proporcionar propriedades

sensoriais amplamente desejáveis aos alimentos e apreciadas pelos consumidores, como cor, sabor e textura, o processo de imersão dos alimentos em óleo em altas temperaturas reduz consideravelmente o tempo de cocção e agrega valor nutritivo dos alimentos devido à incorporação simultânea de importantes componentes lipídicos, como a vitamina E, e ácidos graxos essenciais (CASAL et al., 2010).

Por outro lado, durante o aquecimento, o óleo exposto a altas temperaturas (150 a 180°C), ao oxigênio e à umidade dos alimentos, está sujeito à hidrólise, oxidação e polimerização dos triacilglicerídeos (LI et al., 2017). Estas reações químicas de termoxidação seguem o mecanismo geral de oxidação lipídica, onde ácidos graxos insaturados, livres ou ligados aos triacilgliceróis sofrem reações em cadeia com radicais livres, levando à formação de uma variedade de produtos, como peróxidos, epóxidos, aldeídos, hidrocarbonetos e polímeros, que alteram as propriedades químicas, nutricionais e sensoriais dos óleos e dos produtos processados termicamente com óleos, limitando sua vida de prateleira e levantando preocupações quanto a possíveis efeitos deletérios à saúde humana (VACLAVIK et al., 2013; MBA; DUMONT; NGADI, 2017).

Devido às altas temperaturas, as reações termoxidativas apresentam extensão e velocidade consideravelmente superiores às da autooxidação, oxidação autocatalítica responsável pelo processo oxidativo à temperatura ambiente (MARINOVA et al., 2012).

### **2.3 Avaliação da qualidade dos óleos vegetais**

Estão descritos dezenas de métodos físicos, químicos e físico-químicos para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Porém, nenhum método se correlaciona de um modo perfeito com as modificações sensoriais produzidas no decurso das reações de oxidação. Cada método fornece informações sobre um estado particular do processo oxidativo, variável em função das condições aplicadas e dos substratos lipídicos usados (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Os métodos analíticos que avaliam o grau de oxidação lipídica podem ser divididos em dois grandes grupos: métodos que avaliam as alterações oxidativas primárias, como aqueles que avaliam as mudanças na composição dos ácidos graxos, os que medem a absorção de oxigênio, os valores de hidroperóxidos e peróxidos, o índice de estabilidade oxidativa e dienos conjugados; e os métodos que

avaliam as alterações oxidativas secundárias, como a determinação de substâncias reativas ao tiobarbitúrico (TBARs), valor de *p*-anisidina e valor total de oxidação (Totox) (SHAHIDI; WANASUNDARA, 2002).

Como métodos mais precisos para avaliação da oxidação lipídica podem ser citadas as técnicas de espectrofotometria UV-visível e cromatografias líquida e gasosa acoplada a detectores de massa (MS) e ionização de chama (FID), que podem identificar e quantificar individualmente os ácidos graxos e os produtos de oxidação (VASKOVA; BUCKOVA, 2015).

Outras técnicas baseadas em diferentes princípios, como a calorimetria de varredura diferencial (DSC) e ressonância nuclear magnética (NMR), também têm sido utilizadas para avaliar a oxidação lipídica (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

### 2.3.1 Índice de peróxidos

Uma importante etapa da oxidação lipídica é a reação do oxigênio com as moléculas de ácidos graxos insaturados para formar hidroperóxidos, que podem ser utilizados como medida da extensão dos estágios iniciais da oxidação. A medida do índice de peróxidos é o valor que expressa em miliequivalentes de oxigênio, a quantidade de peróxidos presentes em 1.000 g da amostra analisada. Com a continuidade do processo de oxidação, os peróxidos são degradados e o valor do índice de peróxidos diminui. A diminuição nos estágios finais pode ocorrer devido a decomposição dos hidroperóxidos em produtos secundários da oxidação. Este fato torna a avaliação simultânea dos produtos secundários de oxidação uma medida apropriada para avaliação da qualidade dos óleos e gorduras (MEMON et al., 2010; BARRIUSO; ASTIASARÁN; ANSORENA, 2013).

A farmacopéia europeia descreve um método iodométrico como padrão ouro para a avaliação de peróxidos em óleos, alimentos, fármacos e indústria de combustíveis. O método é baseado na interação entre uma solução saturada de iodeto de potássio e as substâncias oxidativas presentes nas amostras de óleos. Brevemente, a oxidação do iodeto ( $I^-$ ) pelos peróxidos libera iodo ( $I_2$ ), que por sua vez, reage com o iodeto para formar poli-iodetos, como o tri-iodeto ( $I^{-3}$ ). Na presença de amido, um indicador típico para análises iodométricas, complexos de coloração azuis são formados. A titulação com tiosulfato de sódio ( $NaS_2O_3$ ) reduz o tri-iodeto ( $I^{-3}$ ) em iodeto ( $I^-$ ). Assim, a coloração azul diminui até que todos os ânions tri-iodeto

tenham sido reduzidos, gerando uma solução incolor. O volume consumido de tiosulfato correlaciona-se diretamente com a concentração de hidroperóxidos presentes nas amostras de óleo (EERTMANS et al., 2013).

A agência nacional de vigilância sanitária, segundo resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005 estabelece para óleos e gorduras refinadas, o valor máximo de 10 mEq/kg de peróxidos, enquanto para óleos prensados a frio e não-refinados refinados, o valor máximo de 15 mEq/kg de peróxidos (BRASIL, 2005).

### 2.3.2 Dienos conjugados

A formação de hidroperóxidos a partir de ácidos graxos insaturados é geralmente acompanhada pela estabilização do radical por rearranjo das duplas ligações, dando origem a dienos e trienos conjugados. Estes compostos relativamente estáveis absorvem luz na faixa ultravioleta de 235 e 270 nm, respectivamente. Esta absorção pode ser medida por técnicas espectrofotométricas para monitorar o nível de oxidação lipídica durante os tratamentos térmicos, especialmente em óleos vegetais (BARRIUSO; ASTIASARÁN; ANSORENA, 2013).

Os dienos conjugados são o resultado da primeira modificação estrutural da oxidação lipídica. Portanto, refletem a formação dos compostos primários de oxidação. Os valores de dienos conjugados se correlacionam com os valores de peróxidos, ao menos nos estágios iniciais da oxidação. Sua detecção espectrofotométrica é simples e rápida, sendo bastante utilizada como indicador da oxidação lipídica. Entretanto, os dienos conjugados não são uma medida absoluta do grau de oxidação lipídica, pois esta constitui um processo dinâmico onde os dienos conjugados são transformados no seu decorrer, em outros produtos (XIE, 2015).

### 2.3.3 Índice de *p*-anisidina

O teste de *p*-anisidina estima os produtos de oxidação secundários dos ácidos graxos insaturados, principalmente 2,4-alcadienos e 2-alquenais, sendo caracterizado como um teste empírico para avaliar a rancidez oxidativa avançada de óleos e gorduras. Os aldeídos representam quase 50% dos compostos voláteis produzidos durante a oxidação lipídica e são considerados responsáveis pelo sabor

de ranço em óleos e gorduras. O teste de *p*-anisidina é particularmente útil para avaliar mudanças oxidativas em óleos aquecidos. Por isso, é frequentemente utilizado conjuntamente com o índice de peróxidos para calcular o valor de oxidação total ou Totox (TOMPKINS; PERKINS, 1999; LABRINEA; THOMAIDIS; GEORGIU, 2001).

Os peróxidos presentes no óleo ou gordura oxidados são intermediários transitórios que se decompõem em vários compostos carbonila ou outros compostos, especialmente 2,4-alcadienos e 2-alquenais na presença de *p*-anisidina em meio ácido. O teste envolve uma reação de condensação entre dienos conjugados ou 2-alquenais e *p*-anisidina para formar produtos coloridos. Especificamente, baseia-se na reatividade do grupo funcional carbonila do aldeído com o grupo funcional amina da *p*-anisidina, levando à formação de uma base de Schiff, que absorve luz ultravioleta a 350 nm. O valor de *p*-anisidina é empiricamente definido como 100 vezes a absorbância de uma solução resultante de 1 g de gordura ou óleo com 100 mL de iso-octano/ácido acético/*p*-anisidina, medido a 350 nm.

Com o aumento da insaturação, a absorbância máxima direciona-se a maiores comprimentos de onda e como o aumento da intensidade da cor é maior na presença de dienos conjugados do que na presença de 2-alquenais, a máxima absorção varia dependendo do tipo de óleo. Assim, o valor de *p*-anisidina é apenas comparável entre óleos de um mesmo tipo. Apesar de ser uma determinação empírica, é considerável ser bem correlacionado com o nível de produtos da oxidação secundária, como os aldeídos, que são mais estáveis que os hidroperóxidos. Representa, desta maneira, um indicador muito útil da qualidade do óleo e complementa o índice de peróxidos (LABRÍNEA et al., 2001; MOIGRADEAN; POIANA; GOGOASA, 2012; FREIRE et al., 2013; MIGUEL et al., 2014).

#### 2.3.4 Compostos polares totais

Nos óleos vegetais, a oxidação lipídica ocorre durante a estocagem ou quando os óleos são submetidos ao processo de aquecimento em algumas etapas da refinação, ou ainda, na cocção ou fritura dos alimentos. Muitos produtos da oxidação lipídica contêm grupos funcionais oxigenados que lhes proporcionam maior polaridade do que os triacilgliceróis. Estes compostos são geralmente denominados

compostos polares totais e representam a maioria dos compostos de alteração não-voláteis formados durante a oxidação lipídica. Os compostos polares não voláteis ou remanescentes incluem os monômeros, dímeros e oligômeros de triacilgliceróis oxidados. Os ácidos graxos livres, os mono e diacilgliceróis, formados durante a quebra hidrolítica dos triacilgliceróis, que não são voláteis sob aquecimento, podem também permanecer no óleo, assim como oligômeros de esteróis e compostos de degradação de antioxidantes (ALADEDUNYE, 2011; KITTIPONGPITTAYA et al., 2012; CORREIA et al., 2015).

Os compostos polares conferem efeitos negativos ao sabor e valor nutricional dos alimentos fritos. Além disso, podem ser prejudiciais à saúde humana, estando relacionados a diversas enfermidades, como o câncer, Alzheimer, Parkinson, arteriosclerose e à doenças inflamatórias crônicas (KITTIPONGPITTAYA et al., 2012; CORREIA et al., 2015).

Levando-se em consideração a preocupação que concerne os efeitos à saúde, o conteúdo em compostos polares constitui um índice de qualidade de referência para o monitoramento de óleos e gorduras impróprios para o consumo humano. Diversos países, em regulamentações próprias para a adequada rejeição ou substituição dos óleos de fritura, estabeleceram valores entre 20 e 27% como os níveis máximos toleráveis de compostos polares totais. Como exemplo, França, Alemanha e Estados Unidos estabeleceram 24% como valor máximo de CPT; Itália, Bélgica, Turquia, Espanha, Tailândia, 25%, enquanto China e Áustria, 27%. No Brasil, segundo informe técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária determina como ponto de descarte para óleos de fritura, o limite máximo de 25% compostos polares totais (ANVISA, 2004; KARAKAYA; ŞİMŞEK, 2011; SONG et al., 2017).

### 2.3.5 Estabilidade oxidativa

Cada óleo vegetal possui estabilidade característica frente à oxidação. A maior ou menor estabilidade apresentada pelos óleos vegetais depende da sua composição em ácidos graxos ou grau de instauração, e do conteúdo em compostos minoritários, como os tocoferóis, particularmente  $\gamma$ -tocoferol, certos esteróis, hidrocarbonetos (esqualenos), carotenóides, polifenóis e traços de metais. A resistência dos óleos à termoxidação depende principalmente da razão entre os

ácidos graxos poli-insaturados e saturados. A presença de alto conteúdo em ácidos graxos poli-insaturados aumenta a susceptibilidade dos óleos à oxidação (TABEE, 2008; CASAL et al., 2010).

A estabilidade oxidativa ou período de indução é definido como o tempo durante o qual existe uma resistência natural do óleo à oxidação, devido ao seu conteúdo em antioxidantes. Também pode ser definido como a medida de tempo necessária para que alterações rápidas na taxa de oxidação sejam observadas. Representa um dos parâmetros mais importante para avaliação da qualidade de óleos e gorduras, auxiliando no estabelecimento de medidas que proporcionem maior proteção dos óleos e gorduras à oxidação (MARINOVA et al., 2012; TIMILSENA et al., 2017).

Os antioxidantes em óleos vegetais destinam-se à preservação dos ácidos graxos insaturados. Para exercerem esta função, necessitam, porém, que possuam alta estabilidade térmica, que geralmente é avaliada determinando-se o período de indução em condições normais de estocagem e condições aceleradas de oxidação (NAHM; JULIANI; SIMON, 2012).

A determinação da resistência de óleos e gorduras à oxidação lipídica, a temperatura ambiente, é uma análise bastante lenta e tediosa. Assim, muitos métodos acelerados que empregam altas temperaturas e fluxo de ar têm sido desenvolvidos para avaliar a estabilidade oxidativa em um período de tempo relativamente curto (GAO; BIRCH, 2016).

Nos testes acelerados de estabilidade, as amostras são submetidas a condições que mimetizam as condições reais de armazenamento dos alimentos. Nestes testes, fatores externos são usualmente empregados para acelerar a oxidação, como temperaturas elevadas, luz, metais catalisadores, pressão elevada, e fluxo de ar (WASOWICZ et al., 2004).

O ensaio de Rancimat, um dos testes acelerados de estabilidade mais populares devido a sua simplicidade, rapidez, eficiência e reprodutibilidade, tem sido empregado amplamente há mais de duas décadas e demonstrado correlação com outros métodos sensoriais e/ou analíticos. Constitui um teste acelerado de oxidação que avalia a efetividade dos antioxidantes utilizados em óleos e gorduras, onde as amostras testadas são mantidas a altas temperaturas e expostas a um fluxo de ar, acelerando o processo de oxidação do óleo. Nestas condições, a autooxidação ocorre

em poucas horas, ao invés de semanas ou meses (TUAN, 2011; GARCÍA-MORENO et al., 2013).

De maneira mais específica, o ensaio de Rancimat baseia-se na condução do ácido fórmico, um produto da oxidação lipídica à água destilada presente em um compartimento do equipamento analítico. A condutividade da água é monitorada de forma contínua até o momento em que esta aumenta de maneira aguda. Neste método, a estabilidade oxidativa se define como o tempo em horas necessário para que a reação de oxidação alcance o ponto de flexão máximo na representação gráfica da condutividade *versus* tempo (LÓPEZ; BENITES; PÁUCAR, 2013).

## **2.4 Compostos bioativos**

Compostos bioativos são definidos como substâncias que possuem ação biológica específica em animais e humanos. Podem ser definidos ainda, como constituintes extra nutricionais presentes nos alimentos em pequenas quantidades, que conferem efeitos benéficos à saúde. Os compostos bioativos têm sido extensivamente estudados principalmente por influenciarem as atividades celulares que modificam e reduzem o risco de doenças crônicas associadas ao *stress* oxidativo. Além de inibirem a autooxidação lipídica, devido à sua atividade antioxidante, os compostos bioativos podem preservar a qualidade dos alimentos ao atuarem como inibidores enzimáticos ou como agentes antimicrobianos (SAPONJAC et al., 2015; TEMBO; HOLMES; MARSHALL, 2017).

### **2.4.1 Compostos fenólicos**

Sabe-se que o metabolismo das plantas é dividido em primário e secundário. As substâncias que são comuns a todos os organismos vivos e que são essenciais ao crescimento, desenvolvimento e manutenção celular (lipídio, proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos) são originadas no metabolismo primário. Por outro lado, os compostos presentes em células especializadas que não são diretamente essenciais para o metabolismo fotossintético e respiratório, mas que são considerados necessários para a sobrevivência da planta no meio ambiente, são originados no metabolismo secundário, cujos produtos são estruturalmente e quimicamente mais diversos do que os do metabolismo primário. O padrão de

metabólitos secundários de uma determinada planta é complexo; variando entre indivíduos e entre populações; tecido ou órgão; e entre diferentes fases de desenvolvimento. São classificados em diversos grupos de acordo com suas variadas rotas metabólicas e características estruturais. Aparentemente atuam na defesa (contra herbívoros, micro-organismos, vírus, ou plantas competidoras) e como compostos de sinalização (para atrair polinizadores ou animais que dispersam sementes), assim como proteger as plantas da radiação ultravioleta e oxidantes (LATTANZIO, 2013).

Os polifenóis constituem um dos mais numerosos grupos de metabólitos secundários ou fitoquímicos do reino vegetal. Sua heterogeneidade estrutural evidencia-se em mais 8000 estruturas fenólicas já descritas. Abrangem desde simples moléculas de baixo peso molecular com apenas um anel aromático até polímeros complexos. A diversidade e a ampla distribuição dos compostos fenólicos no reino vegetal têm levado a proposição de diferentes categorias de classificação destes compostos naturais. De uma maneira geral, os compostos fenólicos têm sido classificados de acordo com sua origem, função biológica e estrutura química (TSAO, 2010; CARTEA et al., 2011).

A diversidade estrutural está relacionada à uma variedade de propriedades associadas às funções específicas nas plantas. Entre as diversas funções exercidas pelos compostos fenólicos, podem ser citadas as propriedades sensoriais, como cor, aroma, sabor e adstringência; estruturais (polímeros de lignina), de sinalização bioquímica (ácido salicílico e flavonoides), de proteção às irradiações ultravioletas (flavonoides), de reprodução, assim como resistência a insetos e predadores. Os compostos fenólicos classificados como antocianidinas, por exemplo, são pigmentos naturais responsáveis pela coloração entre vermelho e lilás encontrados em muitas frutas, legumes e hortaliças. As cores vivas e intensas conferidas por estes pigmentos têm um papel importante em vários mecanismos reprodutores das plantas, tais como a polinização e a dispersão de sementes. São bastante comuns também em folhas jovens, onde podem exercer um efeito repelente contra insetos herbívoros. Outros exemplos são as proantocianidinas, também chamadas taninos condensados e os taninos hidrolisáveis, que podem participar na defesa das plantas contra herbívoros, fungos e vírus, presumivelmente devido a propriedade dos taninos de complexarem com as proteínas. A interação destes compostos com as

proteínas salivares também está na origem da sensação de adstringência de alguns frutos (especialmente se pouco maduros) (CHEYNIER, 2012).

Do ponto de vista da fisiologia humana, os compostos fenólicos têm recebido considerável atenção principalmente por possuírem propriedades antioxidantes e por estarem presentes em uma ampla variedade de alimentos de origem vegetal comumente consumidos. Estudos recentes têm confirmado a função dos compostos fenólicos na prevenção de doenças degenerativas, particularmente, câncer, doenças cardiovasculares e neurodegenerativas. Também estão associados ao anti-envelhecimento, à redução da inflamação e à diminuição da incidência de diabetes. Seu forte poder antioxidante vem a somar e complementar as funções das vitaminas e enzimas que atuam na defesa contra o estresse oxidativo causado pelo excesso de espécies reativas de oxigênio (ROS). Apesar de que a maioria das evidências da atividade antioxidante dos compostos fenólicos está baseada em estudos *in vitro*, existem evidências que indicam que os compostos fenólicos podem exercer outras funções além da sua capacidade antioxidante, *in vivo* (TSAO, 2010; CARTEA et al., 2011; KHODDAMI; WILKES; ROBERTS, 2013; LIN et al., 2016).

Entretanto, a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos depende em grande extensão da estrutura química destas substâncias. Entre os compostos fenólicos de conhecida atividade antioxidante, destacam-se os flavonoides, os taninos e as cumarinas, assim como os ácidos fenólicos (GIADA, 2013).

A extração dos compostos fenólicos depende majoritariamente da natureza da matriz alimentar e das propriedades químicas dos compostos fenólicos, incluindo estrutura molecular, polaridade, número de anéis aromáticos, grupos hidroxilas, concentração e proporção dos compostos fenólicos. Portanto, devido à diversidade da composição em compostos fenólicos dos diferentes tipos de tecido vegetal que constituem as amostras, a recuperação ótima dos compostos fenólicos depende da escolha adequada do método de extração (KHODDAMI; WILKES; ROBERTS, 2013).

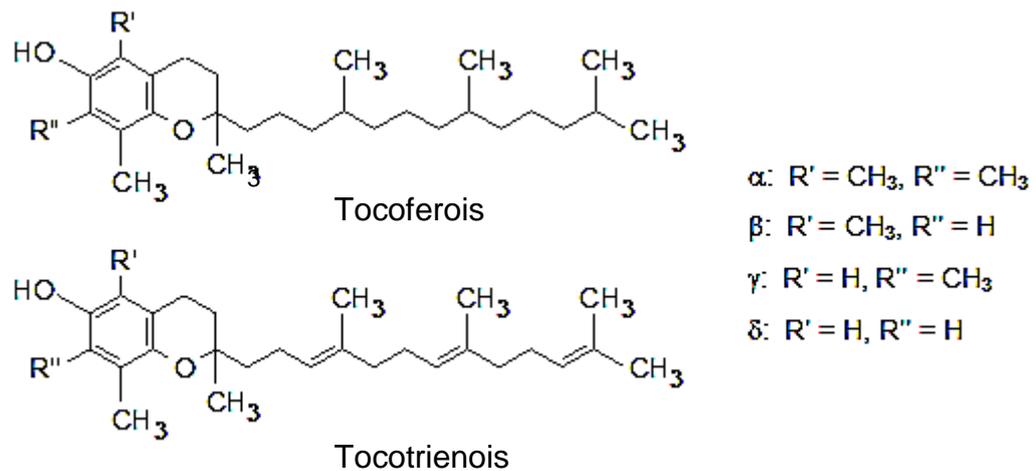
#### 2.4.2 Tocoferóis

As vitaminas são compostos orgânicos essenciais para as funções fisiológicas normais do organismo, que não as sintetizam ou não as sintetizam suficientemente, devendo, portanto, serem obtidas a partir da dieta. O grupo da vitamina E possui oito

constituintes, divididos em tocoferóis e tocotrienóis. Tanto o grupo dos tocoferóis quanto os dos tocotrienóis diferem estruturalmente de acordo com o número e a localização dos grupos substituintes no anel cromanol, enquanto os tocotrienóis diferem dos tocoferóis por possuírem uma cadeia lateral insaturada (Figura 4).

Os tocoferóis são sintetizados em plantas e bactérias. Nas plantas, os tocoferóis são mais abundantes nas membranas fotossintéticas, onde exercem função de antioxidantes associados às membranas (RICARDO, 2013; WANG et al., 2017).

**Figura 4.** Estrutura química dos tocoferóis e tocotrienóis.



Quatro tocoferóis ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, e  $\delta$ -tocoferol) são sintetizados e estocados nas folhas das plantas e sementes. A diferença estrutural entre eles consiste no número e a na posição dos grupamento metila do anel cromanol. Todos os tocoferóis estão disponíveis na natureza e são absorvidos a partir da dieta. Entretanto, somente o  $\alpha$ -tocoferol (e em menor extensão, o  $\gamma$ -tocoferol) está presente em quantidades significativas no plasma, sendo eficientemente absorvido e retido no corpo, em parte devido à sua seleção ativa por transportador específico e à sua degradação relativamente lenta (HERNÁNDEZ et al., 2013; AZZI, 2017).

A maior fonte de tocoferóis dietéticos são os óleos e gorduras, com destaque para os óleos vegetais. Geralmente, na maioria dos óleos vegetais, os homólogos de tocoferóis predominantes são o  $\alpha$ - e  $\gamma$ -tocoferol, enquanto o  $\beta$ - e  $\delta$ -tocoferol estão presentes em pequenas quantidades ou ausentes (GÓRNAŚ, 2015; LI et al., 2017).

Entre as oito isoformas da vitamina E, o  $\alpha$ -tocoferol, é considerado o isômero mais ativo em relação à capacidade antioxidante (YE; ASTETE; SABLIOU, 2017).

Experimentos em animais e estudos observacionais em humanos coincidem ao demonstrar que a manutenção de uma ingestão adequada de  $\alpha$ -tocoferol, a principal forma da vitamina E no sangue e nos tecidos, promove efeitos benéficos à saúde, incluindo a redução dos danos hepáticos após exposição a diferentes tipos de intoxicantes (BARTOLINI et al., 2017).

Muitas propriedades têm sido atribuídas ao  $\gamma$ -tocoferol e seus metabólitos. Entre estas propriedades, podem ser citadas as atividades natriurética, anti-inflamatória e antitumoral. O  $\delta$ -tocoferol, por sua vez, pode prevenir a progressão do cancer de mama, cólon, pulmão e próstata, além de reduzir o acúmulo lipídico em algumas desordens fisiológicas. Além disso,  $\delta$ -tocoferol possui efeitos antiangiogênicos e eleva a atividade do canal de cálcio para aumentar a diferenciação neuronal. Em relação ao  $\beta$ -tocoferol, este possui ação anti-inflamatória e atividade antioxidante, mas pouco se sabe sobre este homólogo de tocoferol (HERNÁNDEZ et al., 2013; MATHUR et al., 2015).

Os métodos de detecção mais comum dos isômeros de tocoferóis incluem os métodos colorimétricos, cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta performance (CLAE). Contudo, devido à sensibilidade limitada dos métodos colorimétricos e ao pré-tratamento complicado dos métodos de cromatografia gasosa, os métodos de cromatografia líquida de alta performance têm se tornado os métodos analíticos mais comuns para a detecção quantitativa de tocoferóis em óleos vegetais (LI et al., 2017).

## 2.5 Produção e variedades de amendoim

O amendoineiro pertence à divisão *Magnoliophyta*, classe *Magnoliopsida*, ordem *Fabales*, família *Fabaceae*, sub-família *Faboideae*, gênero *Arachis* e espécie *Arachis hypogaea* (MESSA, 2017).

A espécie *A. hypogaea* está subdividida em duas subespécies, *hypogaea* e *fastigiata* e, entre estas, há seis variedades botânicas conforme o hábito de crescimento (*hypogaea*, *hirsuta*, *fastigiata*, *vulgaris*, *aequatoriana* e *peruviana*). As subespécies são diferenciadas a partir de grupos botânicos, sendo os mais comerciais os tipos Virgínia, Valência e Spanish (SIZENANDO, 2015).

Os amendoins do tipo Virgínia possuem o hábito de crescimento rasteiro, já os tipos Valência e Spanish, hábito de crescimento ereto. O grupo Virgínia

subdivide-se ainda em rasteiros (“runners”) e arbustivos (“bunch”), sendo caracterizado por frutos grandes, geralmente com duas sementes. Plantas do grupo Spanish possuem frutos pequenos e apresentam invariavelmente duas sementes. O grupo Valência diferencia-se do Spanish somente por possuir frutos longos (1 a 6 sementes), sendo mais comum frutos com 3 ou 4 sementes (BULGARELLI, 2008; GODOY, 2016).

A relevância econômica dessa cultura está ligada aos seguintes atributos de seus grãos: sabor agradável; ricos em óleo (aproximadamente 50%); e ricos em proteína (22% a 30%). Seus grãos também são ricos em carboidratos, sais minerais e vitaminas, o que torna o amendoim um alimento riquíssimo em energia (585 calorias/100 gramas/grão) (LOURENZANI; LOURENZANI, 2006).

Segundo dados de acompanhamento da safra brasileira de grãos, o Brasil destinou 106,5 mil hectares ao cultivo de amendoim entre o período de 2015/2016, obtendo rendimento de 3.305 kg de amendoim por hectare cultivado. Neste mesmo período, a produção brasileira de amendoim foi estimada em 351,59 mil toneladas (CONAB, 2016).

Os produtos da industrialização do amendoim compõem-se de amendoim em casca e descascado, óleo bruto e refinado, torta ou farelo e sementes para cultivo. Estes produtos são comercializados, tanto no mercado interno quanto no externo. Entretanto, as exportações de farelo e de sementes são pouco significativas atualmente (BARBOSA; HOMEM; TARSITANO, 2014).

A década de 1970, entretanto, foi marcada por uma produção destinada à indústria esmagadora, que abastecia o mercado interno com óleo e o externo com farelo e óleo. Na década seguinte, um conjunto de fatores, como susceptibilidade às variações climáticas; baixo rendimento por área; variações bruscas nos preços; e elevado custo de produção, além da grande concorrência por parte de outras atividades como soja, cana-de açúcar e laranja desestimulou a cultura que sofreu contínua redução da área de amendoim plantada. A década de 1990 registra uma mudança no mercado de amendoim, apontando expansão do consumo *in natura* e o declínio nas aquisições por parte das esmagadoras, que reduziu a produção e exportação dos subprodutos. Assim o produtor de amendoim passa a direcionar a produção agrícola em função da indústria confeitaria, que requer melhor qualidade do produto (MARTINS, 2006).

O mercado consumidor de amendoim é dividido, portanto, em dois segmentos: confeitaria e consumo *in natura*. Como os cultivares de amendoim apresentam características diferenciadas para cada segmento de mercado, o consumo *in natura* é mais favorecido pelas cultivares do tipo agrônomo Valência ou Spanish, por apresentarem grãos médios de coloração vermelha. Por outro lado, o mercado de confeitaria tem preferência pelos grãos grandes e de coloração bege, representados pelos cultivares rasteiros do tipo Virgínia (FACHIN et al., 2014).

A variedade mais importante de amendoim no estado de São Paulo, responsável por quase 90% da produção nacional, é a variedade Runner, que já ocupa 80% do total da área cultivada no estado. Sua importância encontra-se no fato desta variedade ser amplamente aceita no mercado internacional, sendo similar àquelas exportadas por países como Argentina, Estados Unidos e China. Por possuírem grãos maiores e mais uniformes, os amendoins da variedade Runner são mais atraentes e lucrativos para as indústrias. A variedade Runner mais utilizada no Brasil é o IAC 886 (ZORZETE et al., 2011; SINEZANDO, 2015).

A variedade IAC-Tatu-ST representa o tipo mais tradicional de amendoim no Brasil, predominante em diversas regiões, ocupando 10 a 15% da área de plantio do estado de São Paulo. É especialmente apta para pequenos produtores com pouca mecanização, sendo destinado preferencialmente à confeitaria, como produto em casca, descascado ou grãos salgados com pele. Atualmente este tipo de amendoim constitui um nicho de mercado, frente a perda relativa de importância da cultivar IAC-Tatu-ST e tendência crescente em que ocorre a expansão e a consolidação da cultivar IAC Runner 886 (VICENTE; SAMPAIO, 2013; INSTITUTO AGRÔNOMO DE CAMPINAS, 2018).

## **2.6 Resíduos agroindustriais**

O Brasil vem se firmando como um dos principais fornecedores no mercado internacional de alimentos, e esta participação tende a continuar crescendo. Segundo projeção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a taxa anual média de crescimento de lavouras entre os anos de 2010 a 2020 deverá ser de 2,67%. Esta projeção indica que o Brasil terá em 2021, uma produção de grãos superior a 195 milhões de toneladas (SCHNEIDER et al., 2012).

A ampliação da capacidade de produção de alimentos foi possível devido à modernização da agricultura brasileira ocorrida entre os anos 1960 e 1970. Neste período, o desenvolvimento da economia brasileira e a existência de políticas governamentais de mecanização da agricultura fizeram surgir um novo segmento industrial, a agroindústria. Este termo engloba os produtos da agricultura, insumos, maquinaria e serviços agrícolas, bem como atividades de pós-colheita, processamento e distribuição e contribui com aproximadamente 25% do PIB e 35% da mão-de-obra do país (WILKINSON et al., 2009; PAULILLO et al., 2015).

O aumento da capacidade produtiva e da participação da agroindústria brasileira na economia nacional é responsável pela geração de uma quantidade considerável de resíduos agroindustriais. Em 2009, por exemplo, foram gerados pela agroindústria do Brasil, aproximadamente 290 milhões de toneladas de resíduos (SCHNEIDER et al., 2012).

O crescimento exponencial da população combinado à rápida urbanização e à grande demanda por alimentos também tem contribuído com acúmulo de grande quantidade de resíduos agroindustriais. Esta situação é intensificada pelo progresso lento no desenvolvimento de estratégias efetivas de gerenciamento destes resíduos (RAVINDRAN; JAISWAL, 2016).

A Política Nacional de Resíduos Sólidos PNRS – Art. 3º, inciso XVI define resíduos sólidos como: “material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (BRASIL, 2010).

A PNRS – Art. 3º, inciso XV, também conceitua o termo rejeitos como “resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentam outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada” (BRASIL, 2010).

Também podem ser definidos como subprodutos da atividade humana que podem ser aproveitados como matérias-primas secundárias, e que quando não

aproveitados por nenhum processo tecnológico disponível, passam a ser denominados rejeitos (SIMIÃO, 2011).

Dentre todos os setores produtivos responsáveis pela geração de resíduos, a indústria de produtos alimentícios destaca-se por representar, em alguns países, mais de 50% do total dos resíduos produzidos (LIN et al., 2013). Estes resíduos podem ser gerados ao longo de toda a cadeia produtiva dos alimentos, desde o plantio e colheita, processamento e distribuição, até o consumo. Na fase de processamento dos alimentos, os resíduos podem ser gerados na etapa de seleção, lavagem, descascamento, fatiamento, tratamento térmico, durante interrupções no processamento ou até acidentalmente (GUSTAVSSON et al., 2011; BERNSTAD; CÁNOVAS, VALLE, 2017).

Até algumas décadas atrás, os resíduos alimentares, quando não descartados de maneira inapropriada no meio ambiente, eram principalmente utilizados como ração animal.

Atualmente, devido ao fortalecimento da gestão ambiental, entendida como o conjunto de práticas, atividades de planejamento e procedimentos para consolidar políticas ambientais dentro das organizações, observa-se tendência crescente no aumento do número de registros de patentes relacionadas ao desenvolvimento de produtos contendo resíduos de alimentos. Somado a este fato, está a atual consciência dos benefícios da exploração econômica dos resíduos da indústria alimentícia (TINOCO; KRAEMER, 2004; COELHO; VIANA; AZEVÊDO, 2014;).

### 2.6.1 Compostos bioativos dos resíduos agroindustriais

Atualmente cerca de 1/3 dos alimentos para consumo humano é perdido mundialmente como resíduo do processamento ou em outras etapas da cadeia produtiva, correspondendo a uma produção mundial de resíduos alimentares de cerca de 1,3 bilhão de toneladas/ano. Os subprodutos da indústria alimentícia representam grande preocupação ambiental, mas também fonte promissora de compostos com propriedades tecnológicas e nutricionais de interesse (SCHIEBER; STINTZING; CARLE, 2001). Nesse sentido, a valorização de resíduos e subprodutos agroalimentares apresenta-se atualmente, não só como uma necessidade, mas como uma oportunidade para obtenção de novos produtos de valor acrescentado e com grande impacto na economia das indústrias (PINTADO; TEIXEIRA, 2015).

Os ingredientes bioativos naturais obtidos a partir dos subprodutos das indústrias, como plantas, frutos e vegetais, vêm ganhando importância nas últimas décadas, culminando em esforços para otimização da sua recuperação e aplicação de maneira inovadora. São particularmente interessantes por serem fontes de baixo custo e por estarem disponíveis em grandes quantidades. Compostos fenólicos, carotenóides, fibras dietéticas, vitaminas e minerais estão entre os ingredientes naturais mais frequentemente adicionados aos produtos alimentícios para agregar valor e para melhorar a sua função nutricional (MARTINS; FERREIRA, 2017; VODNAR et al., 2017).

Grandes quantidades de fitoquímicos contidos nos subprodutos alimentícios, como compostos fenólicos e seus glicosídeos, carotenóides, esteróides e lipídios podem ser extraídos e utilizados como antimicrobianos naturais ou antioxidantes em alimentos funcionais. Há forte consistência na literatura sobre o potencial benéfico na saúde humana da adição de metabólitos secundários das plantas em alimentos. Além do mais, os consumidores estão cada vez mais conscientes da relação entre dieta e saúde, exigindo, desta maneira, ingredientes naturais seguros e promotores da saúde. De fato, as indústrias têm focado no desenvolvimento de produtos mais saudáveis e seguros, que presentemente possuem grande apelo junto aos consumidores de todo o mundo (NAVARRO et al., 2016).

A indústria de alimentos possui especial papel no gerenciamento de resíduos, por representar importante reservatório de subprodutos que contêm, muitas vezes, quantidades apreciáveis de compostos bioativos, como proteínas, fibras, polissacarídeos, ácidos graxos, compostos aromáticos e fitoquímicos (ex. polifenóis), que podem ser extraídos, purificados, concentrados e reutilizados como ingredientes funcionais na indústria de alimentos ou em outros setores (ex. fármacos e cosméticos) (SOCACI et al., 2017).

A valorização dos resíduos pode ser vista como uma oportunidade de negócio numa realidade de escassez de alimentos e normas ambientais cada vez mais rigorosas. E, embora reconhecendo que a sua implementação seja dependente da sua viabilidade financeira, deve ser lembrado que, aquilo que não é economicamente viável ou interessante agora, o poderá ser num futuro próximo (PINTADO; TEIXEIRA, 2015). De fato, nos próximos anos, espera-se que haja um aumento na produção de compostos específicos para uso como nutracêuticos ou

ingredientes para o desenho ou formulação de alimentos funcionais (RAVINDRAN; JAISWAL, 2016; KUMAR et al., 2017).

A extração é uma etapa crucial na análise dos compostos bioativos. Suas operações básicas incluem limpeza, desidratação ou liofilização, moagem para obter uma amostra homogênea e aumentar a superfície de contato da amostra com o solvente, e assim, a cinética da extração analítica. Como os compostos de interesse podem possuir natureza polar ou apolar e serem termosensíveis, a adequação dos métodos de extração deve ser levada em consideração.

Diferentes solventes são utilizados para a extração de compostos bioativos de fontes naturais. A extração de compostos hidrofílicos é realizada com solventes polares, como metanol, etanol ou acetato de etila. Para extração de compostos mais lipofílicos, diclorometano ou uma mistura de diclorometano/metanol na proporção de 1:1. Vários métodos, como sonicação, aquecimento sob refluxo, extração por Soxhlet, entre outros, são comumente utilizados (SASIDHARAN et al., 2011).

A utilização de novas tecnologias de extração pode reduzir o tempo do processo e o consumo de solventes. Dentre estas tecnologias, a metodologia de extração por ultrassom é uma das mais populares aplicadas no campo da ciência dos alimentos, sendo usada para aumentar o fenômeno de transferência de massa por cavitação; promovendo a difusão da biomassa, a penetração do solvente, a ruptura da célula e assim, aumentar a extração de compostos bioativos dos resíduos agroalimentares (ABU-REIDAH et al., 2017).

### 2.6.2 Películas de amendoim

Dados do acompanhamento da safra brasileira de grãos apontam que 351,59 mil toneladas de amendoim foram produzidas entre o período de 2015/2016. Considerando o rendimento da produção de películas de amendoim como em média 3,0% da massa total do amendoim, contabiliza-se que foram geradas neste período, aproximadamente 10,55 mil toneladas de película de amendoim no Brasil e que mais de 0,74 milhão de toneladas sejam produzidas anualmente em todo o mundo (SULIEMAN et al., 2014; ARYA; SALVE; CHAUHAN, 2016; CONAB, 2016).

As películas de amendoim, por possuírem sabor adstringente, são geralmente removidas antes do consumo ou processamento (BANSODE et al., 2012). Constituem um sub-produto de baixo valor econômico da indústria de

processamento de amendoim e têm sido majoritariamente utilizadas como ração animal, fertilizantes ou insumo para produção de energia (OLDONI et al., 2016).

Os dois processos mais comumente utilizados para a retirada da película de amendoim do grão são o blanchamento e a torrefação. No blanchamento seco, os amendoins se movimentam por uma esteira através de um forno com zonas graduais de temperatura entre 30 a 90°C, por 45 minutos. Neste procedimento, há remoção da umidade e desprendimento entre a película e o grão, causado aparentemente pela diferença de expansão entre o grão de amendoim e sua película protetora. Após o resfriamento das películas em zonas posteriores, estas soltam-se completamente do grão por processo mecânico (SANDERS et al., 1999; FRANCISCO; RESURRECCION, 2009; PRUSAK et al., 2014; MARTINS, 2015).

A torrefação é um método comum de remoção da película de amendoim no processamento da manteiga de amendoim. Representa uma etapa importante no processamento industrial do amendoim usado para reduzir o conteúdo de umidade e proporcionar textura crocante. A temperatura utilizada durante a torrefação varia entre 160 a 200°C, sendo comumente utilizada a temperatura de 160°C por 20-30 minutos. Entretanto, a intensidade da torrefação depende das características desejadas do produto final (YU et al., 2006; WIN et al., 2011; McDANIEL et al., 2012).

### 2.6.3 Compostos bioativos em películas de amendoim

As películas cruas de amendoim possuem atividade antioxidante intrínseca. Entretanto, durante os tratamentos térmicos de blanchamento e torrefação, alguns antioxidantes são perdidos devido a instabilidade térmica, enquanto outros são formados em reações químicas como as reações de escurecimento de Maillard. Estas reações, responsáveis pelo escurecimento intenso das películas de amendoim, ocorrem pela condensação entre os açúcares, aminoácidos, peptídeos e proteínas, com a subsequente formação de compostos com atividade sequestradora de radicais e quelante de metais, aumentando a capacidade antioxidante das películas de amendoim (WIN et al., 2011; McDANIEL et al., 2012).

A maior concentração de compostos fenólicos do grão de amendoim está presente na película que o recobre (118 mg equivalente de ácido gálico (EAG)/g).

Nesta estrutura, os compostos fenólicos predominantes são as proantocianidinas (FERREIRA et al., 2016).

As procianidinas são a estrutura típica das proantocianidinas. As proantocianidinas ou taninos condensados são polímeros de flavonoides formados pela associação de várias unidades monoméricas de flavan-3-ols, como catequinas e epicatequinas, possuindo alto peso molecular (AGOSTINI-COSTA et al., 2003; COENTRÃO, 2005). Quando consumidas regularmente, têm sido associadas com a redução do risco de doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer (TATSUNO et al. 2012; JOSÉ, 2014).

As procianidinas, que também fazem parte da composição de compostos fenólicos da película de amendoim, são misturas de dímeros, trímeros, tetrâmetros, oligômeros e polímeros de catequina e epicatequina, não apresentando, entretanto, alta polimerização como as proantocianidinas (COENTRÃO, 2005; ORACZ; NEBESNY; ZYZELEWICZ, 2015).

A película de amendoim apresenta maior concentração de trímeros e tetrâmeros de procianidinas do que as sementes de uva. Esta superioridade confere à película de amendoim destaque como um resíduo agroindustrial rico em antioxidantes naturais (JOSÉ, 2014; SULIEMAN et al., 2014).

Além da presença majoritária de proantocianidinas e procianidinas, a película de amendoim possui em baixas concentrações, compostos fenólicos de baixo peso molecular, como os flavonoides e ácidos fenólicos, tais como: ácidos caféico, clorogênico, ferúlico e cumárico. Apresentam ainda, pequenas quantidades de resveratrol (HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007).

O resveratrol possui atividade quimio preventiva do câncer em ratos e atua como antioxidante e antimutagênico. Está associado também com a redução do risco de doenças cardiovasculares pela inibição ou alteração da agregação plaquetária e modulação do metabolismo lipoprotéico (NEPOTE; GROSSO; GUZMÁN, 2005).

Devido às possíveis interações sinérgicas ou antagonistas entre os compostos bioativos, o conteúdo individual de fenólicos não reflete a atividade antioxidante real da película de amendoim. Desta maneira, considera-se mais importante avaliar a atividade antioxidante dos extratos de película de amendoim do que a atividade antioxidante de seus componentes isolados (HA; POKORNÝ; SAKURAI, 2007). De fato, o efeito da adição de extratos de película de amendoim

na atividade antioxidante e estabilidade de diferentes produtos alimentícios, incluindo óleos vegetais, tem sido avaliado nos últimos anos (YU et al., 2006; AKARANTA; AKAHO, 2012; FRANCISCO; RESURRECCIÓN, 2009; HATHORN; SANDERS, 2012; MA et al., 2014; SANDERS et al., 2014; LARRAURI et al., 2016; MUNEKATA et al., 2016; SOCACI et al., 2017).

A grande disponibilidade e o baixo custo, somados à alta concentração em compostos fenólicos presentes na película de amendoim, fazem desta matéria-prima uma fonte econômica, rica e variada em antioxidantes naturais. A sua subutilização pela indústria de processamento de amendoim representa uma perda econômica. Por outro lado, o aproveitamento do seu alto conteúdo em compostos fenólicos é capaz de gerar grandes oportunidades em um mercado multimilionário, movimentado principalmente pela demanda crescente dos consumidores por produtos com ingredientes naturais benéficos à saúde, sejam eles suplementos dietéticos, alimentos funcionais ou nutracêuticos (HOLSER, 2014; YADAV; YOGESH; ASWANI, 2014; DEAN; KLEVORN; HESS, 2016).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Avaliar a atividade antioxidante dos extratos das películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST e verificar o efeito da sua adição na qualidade do óleo de soja sob termoxidação a 180°C.

#### 3.2 Objetivos específicos

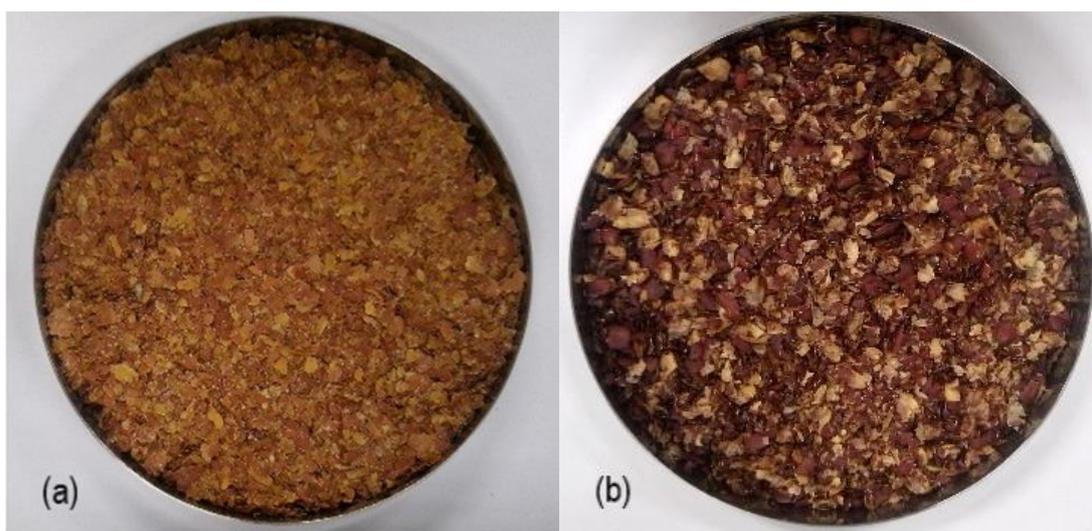
- Obter os extratos etanólicos das películas de amendoins das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST;
- Determinar a concentração dos compostos fenólicos totais dos extratos obtidos;
- Medir a ação antioxidante dos extratos pelos métodos DPPH, FRAP e ABTS;
- Avaliar a qualidade do óleo adicionado dos extratos de películas de amendoim submetido à termoxidação a 180°C, pelas análises de peróxidos, dienos conjugados, compostos polares totais, *p*-anisidina e estabilidade oxidativa;
- Verificar o efeito da adição dos extratos na retenção dos isômeros de tocoferóis dos tratamentos submetidos à termoxidação a 180°C.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

O óleo de soja refinado sem adição de antioxidantes sintéticos foi adquirido no comércio local. As películas de amendoim da variedade IAC Runner 886 (Figura 05) foram cedidas pela cooperativa agroindustrial COPLANA, localizada na cidade de Jaboticabal, São Paulo, Brasil, enquanto as películas da variedade IAC-Tatu-ST (Figura 5) foram cedidas pela empresa Tavejho de Comércio Importador e Exportador de Cereais, localizada em Pompéia, São Paulo, Brasil. O antioxidante sintético utilizado foi o terc butil hidroquinona (TBHQ).

**Figura 5.** Películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 (a) e IAC-Tatu-ST (b).



### 4.2 Obtenção dos extratos

Para obtenção dos extratos de películas de amendoim foi utilizado o método proposto por Braga et al. (2016) com algumas modificações. Para o desengorduramento das películas de amendoim foi utilizada a metodologia descrita por Pizzolitto et al. (2013), onde 10 g de amostra de película de amendoim foram desengorduradas em 50 mL de hexano por 24 horas. Seguiu-se, portanto, a proporção matéria-prima/solvente de 1:5, utilizando-se o hexano como solvente desengordurante. Mais especificamente, 300 g de películas de amendoim foram

desengorduradas em 1,5 L de n-hexano durante 24 horas, à temperatura ambiente. As películas foram acondicionadas em recipientes de vidro de 3 L envoltos por papel alumínio. Após 24 horas, para separação das películas de amendoim do hexano, a solução foi filtrada com o auxílio de um kitasato acoplado a uma bomba de vácuo.

Amostras de 3 g de películas de amendoim desengorduradas foram pesadas em tubos cônicos de centrifugação tipo Falcon. A estes tubos foram adicionados 30 mL de solução hidroalcoólica 80% (20:80, v/v), conforme proporção (1:10 p/v). Em seguida, os tubos foram submetidos a banho ultrassônico (modelo 740 D, Odontobrás, Ribeirão Preto, Brasil) por 15 minutos à temperatura ambiente.

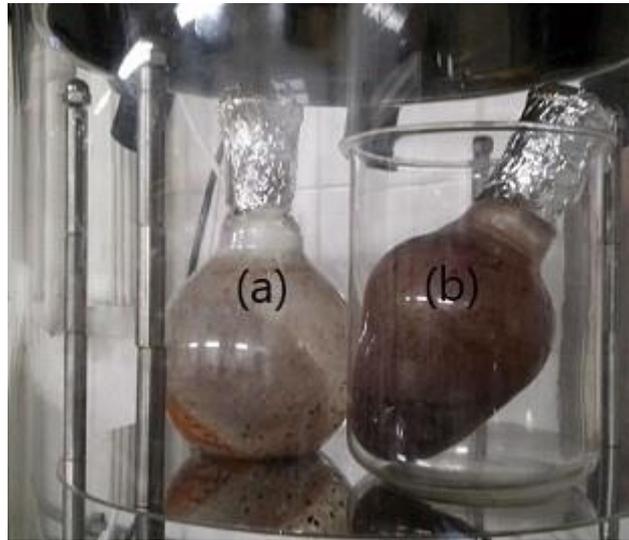
Após 15 minutos, os tubos contendo as amostras em solvente hidroalcoólico 80% foram centrifugados a 3.000 rpm por 20 minutos. Os sobrenadantes foram separados com o auxílio de pipetas *pasteur*, para, em seguida, serem filtrados. O material sólido resultante foi extraído por mais duas vezes nas mesmas condições especificadas acima.

Para completa remoção do etanol, os filtrados resultantes, ou extratos fluidos, foram reunidos e evaporados a vácuo, em evaporador rotativo (modelo Q 344B2, Quimis, São Roque, Brasil) (Figura 6), à 45°C. Posteriormente, para a obtenção dos extratos secos, os extratos submetidos à evaporação, foram congelados à temperatura de -80°C e liofilizados por 24 horas (Figura 7).

**Figura 6.** Remoção do etanol dos extratos de películas de amendoim por rotaevaporação.



**Figura 7.** Liofilização dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 (a) e IAC-Tatu-ST (b).



#### 4.3. Ressuspensão e homogeneização dos extratos em óleo de soja

Após liofilização, os extratos secos em pó foram pesados e utilizados para determinação do rendimento e das concentrações dos extratos ressuspensos em etanol. Para o cálculo do rendimento foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Peso extrato seco}}{\text{Peso matéria-prima}} \times 100$$

Onde:

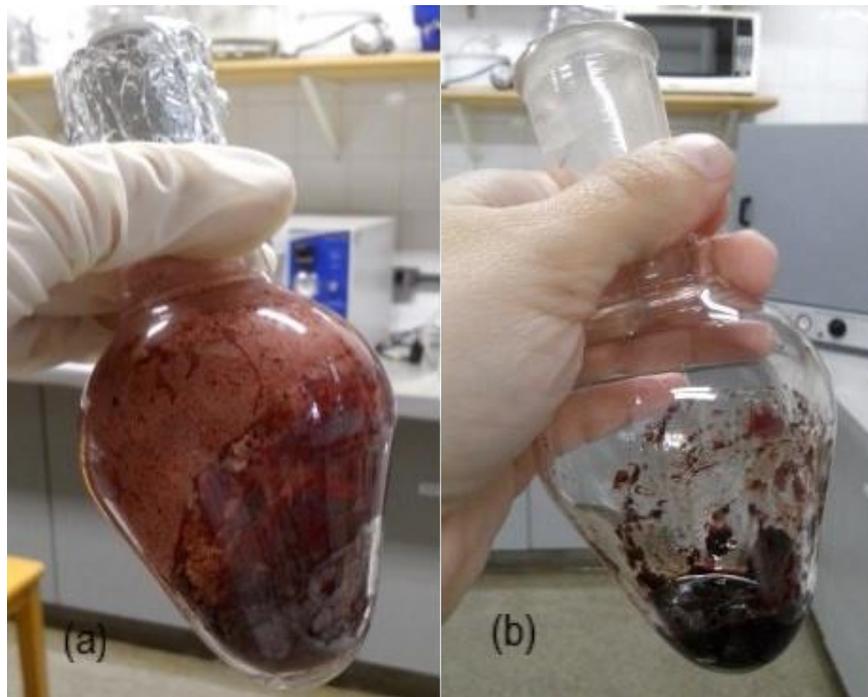
Rendimento = rendimento total do extrato (%);

Peso extrato seco = peso do extrato seco (g);

Peso matéria-prima = peso das películas utilizado para extração (g).

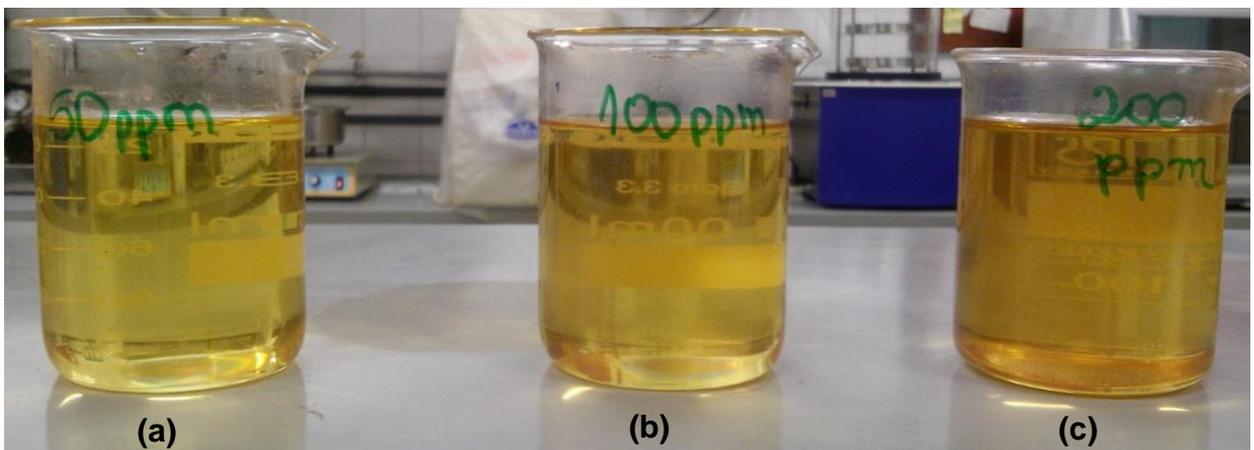
Seguindo-se proporção de (1:40, p/v), os extratos secos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST foram ressuspensos em 64 mL e 47 mL de etanol, respectivamente (Figura 8). A ressuspensão em etanol proporcionou concentração de 25 mg/mL para ambos os extratos de película de amendoim, que foram mantidos em temperaturas de congelamento até o momento das análises ou aplicação no óleo.

**Figura 8.** Ressuspensão dos extratos secos de películas de amendoim em etanol: (a) extrato seco, (b) adição de etanol ao extrato seco.



Após ressuspensão, os teores de compostos fenólicos totais dos extratos foram calculado utilizando-se curva de calibração do padrão ácido gálico (Figura 10). A partir da concentração de compostos fenólicos obtidos, foram determinados os volumes dos extratos necessários a serem adicionados ao óleo de soja, para obtenção das concentrações 50, 100 e 200 mg de compostos fenólicos/kg (Figura 9).

**Figura 9.** Óleo de soja adicionado de (a) 50, (b) 100 e (c) 200 mg/kg de compostos fenólicos.



A aplicação dos extratos de películas de amendoim ao óleo de soja foi realizada utilizando-se pipetas automáticas com capacidade entre 10 a 1000 µL e a homogeneização dos extratos de películas de amendoim em óleo de soja realizada em banho ultrassônico (modelo 740 D, Odontobrás, Ribeirão Preto, Brasil) por 15 minutos, em vidros de cor âmbar, protegidos da luz. Em todos os tratamentos foi observada uniformidade de cor após homogeneização em banho ultrassônico.

#### **4.4 Termoxidação**

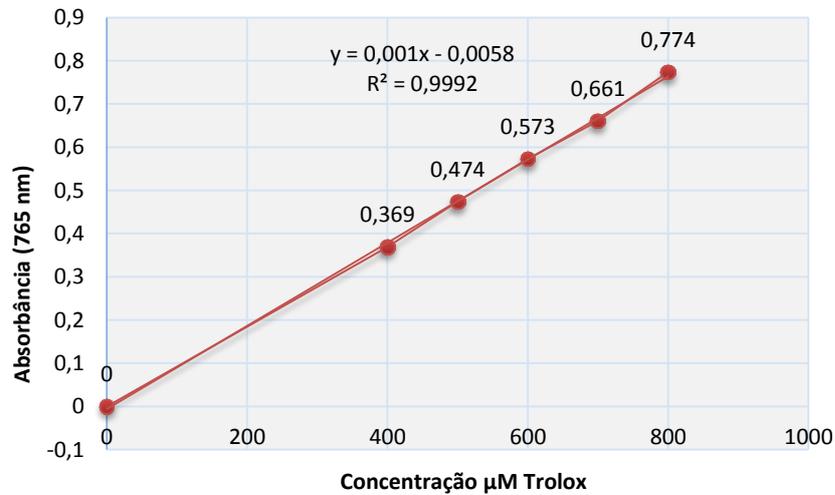
Em torno de 25 g dos tratamentos a seguir foram submetidos à termoxidação empregando o aparelho Rancimat (modelo 743, Metrohm, Herisau, Suíça) a 180°C por 0, 5 e 10 horas: OS (óleo de soja sem antioxidantes), TBHQ<sub>100</sub> (óleo de soja + 100 mg/kg de TBHQ), TBHQ<sub>200</sub> (óleo de soja + 200 mg/kg de TBHQ), Extrato<sub>50</sub> (óleo de soja + 50 mg/kg de compostos fenólicos), Extrato<sub>100</sub> (óleo de soja + 100 mg/kg de compostos fenólicos), Extrato<sub>200</sub> (óleo de soja + 200 mg/kg de compostos fenólicos), Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> (50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ); Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> (100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ).

#### **4.5 Análises nos extratos**

##### **4.5.1 Compostos fenólicos totais**

Os compostos fenólicos totais foram analisados de acordo com a metodologia de Singleton e Rossi (1965). Inicialmente, em um tubo de ensaio cor âmbar foram adicionados 100 µL de amostra, 7,9 mL de água destilada e 500 µL do reagente Folin-Ciocalteu. As soluções foram agitadas em vórtex por 30 segundos. Após 6 minutos foram adicionados 1,5 mL de solução carbonato de sódio 20%. Depois de decorrido período de 2 horas de reação, as absorbâncias das soluções foram determinadas a 765 nm em espectrofotômetro (modelo UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão). A curva padrão foi construída tendo o ácido gálico como padrão (Figura 10) e os resultados expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico por quilograma de extrato (mg EAG/kg).

**Figura 10.** Curva padrão ácido gálico.



#### 4.5.2 Atividade antioxidante

##### Ensaio da atividade sequestrante do radical livre DPPH

A determinação da atividade antioxidante dos extratos analisados foi realizada avaliando-se a capacidade de redução do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), conforme metodologia descrita por Brand-Williams et al. (1995).

De maneira resumida, 3,9 mL da solução DPPH na concentração  $6 \cdot 10^{-5}$  mol ou 0,0236 g de DPPH/L foram adicionados a 0,1 mL dos extratos. Após 30 minutos no escuro, a absorbância das amostras foram medidas em espectrofotômetro (modelo UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão), a 515 nm. Como controle, as amostras foram substituídas pelo etanol.

Os cálculos para determinação do porcentual de inibição do DPPH pelos extratos foram calculados segundo a seguinte fórmula:

$$\text{Inibição do radical livre DPPH (\%)} = \frac{A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}}{A_{\text{controle}}} \times 100$$

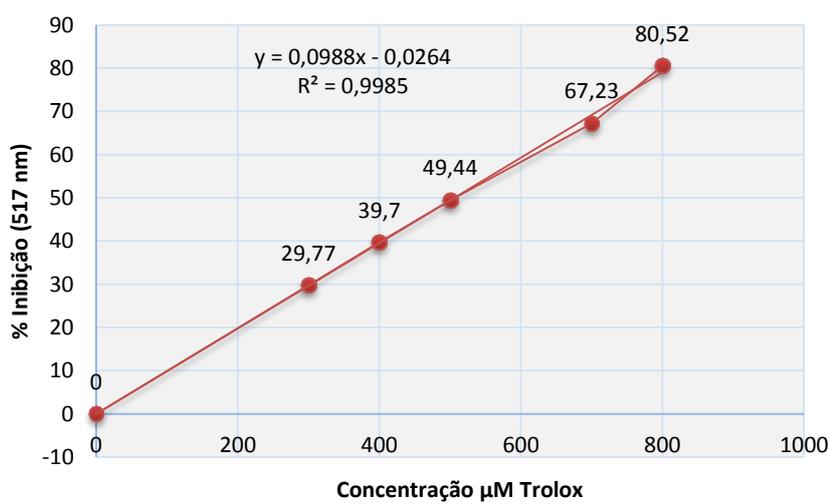
Onde:

$A_{\text{controle}}$  = Absorbância solução controle

$A_{\text{amostra}}$  = Absorbância da amostra

A partir dos percentuais de inibição obtidos das diferentes concentrações de Trolox, foi construída uma equação de reta, na qual o valor de y foi substituído pelos percentuais de inibição do radical DPPH apresentado pelas amostras (Figura 11). Os resultados de atividade antioxidante dos extratos analisados foram expressos em  $\mu\text{M}$  Trolox/g.

**Figura 11.** Curva padrão DPPH.



#### Ensaio antioxidante de redução do íon ferro (FRAP)

A determinação da capacidade antioxidante pelo método FRAP foi conduzida conforme o método proposto por Benzie e Strain (1996), modificada por Szydłowska-Czerniak et al. (2008).

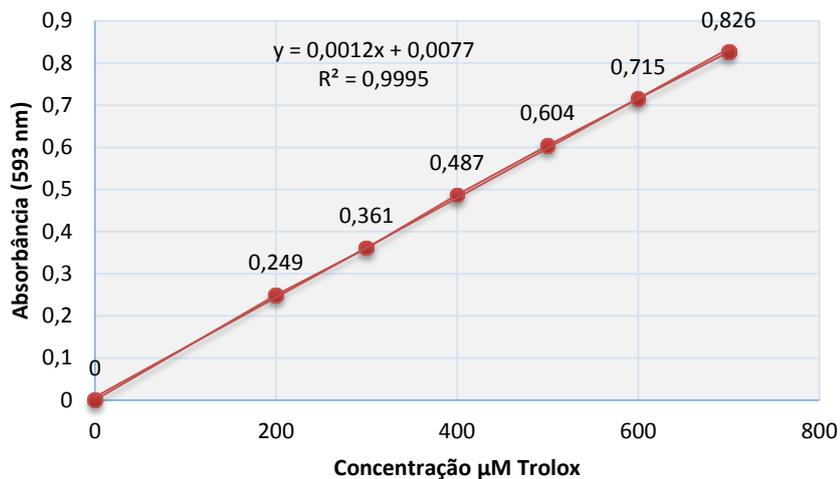
O reagente FRAP, utilizado imediatamente após o preparo foi obtido a partir da combinação de tampão acetato 0,3 mol/L, solução TPTZ (2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina) 10 mmol/L e solução de cloreto férrico 20 mmol/L.

Segundo modificação de Szydłowska-Czerniak et al. (2008), o reagente foi submetido à temperatura de 37°C por 10 minutos. Após 10 minutos, 2,7 mL do reagente FRAP foram adicionados a uma alíquota de 90  $\mu\text{L}$  das amostras e 270  $\mu\text{L}$  de água destilada, seguindo a proporção de 30:1 entre reagente e amostra e a proporção de 10:1 entre o reagente FRAP e a água destilada descrita por Benzie e Strain (1996). Após 4 minutos a leitura da absorvância das amostras foi realizada em espectrofotômetro (modelo UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão), a 593 nm.

A curva padrão foi construída a partir das leituras de absorvância do antioxidante padrão Trolox nas concentrações 200, 300, 400, 500, 600 e 700  $\mu\text{M}$ . O

gráfico da absorvância *versus* concentração de Trolox e a equação da curva padrão podem ser observados na Figura 12. O valor de y foi substituído pelas absorvâncias das amostras e o resultados da capacidade antioxidante foram expresso como  $\mu\text{M}$  Trolox/ g de amostra.

**Figura 12.** Curva padrão FRAP.

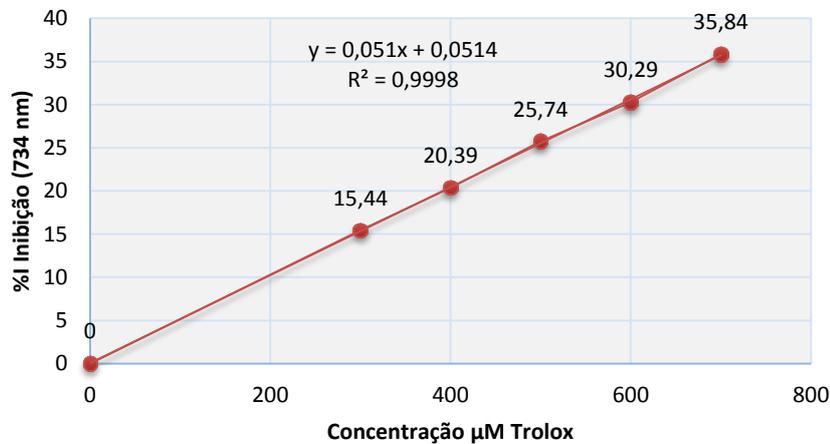


#### Ensaio da atividade sequestrante do radical livre $\text{ABTS}^{+\cdot}$

O ensaio da atividade antioxidante do radical livre  $\text{ABTS}^{+\cdot}$  2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico), foi realizado conforme metodologia descrita por Re et al. (1999). A formação do radical  $\text{ABTS}^{+\cdot}$  foi realizada a partir da reação de 7 mmol/L de ABTS com 2,45 mM de persulfato de potássio 140 mmol/L. Esta solução foi armazenada no escuro a temperatura ambiente por 16 h. Em seguida, o radical foi diluído com etanol na proporção de 1:65 para obtenção do valor de absorvância  $0,700 \pm 0,020$  a 734 nm. Uma alíquota de 30  $\mu\text{L}$  desta solução foi transferida para um tubo de ensaio contendo 3 mL do radical  $\text{ABTS}^{+\cdot}$ .

A absorvância das amostras foram lidas após 6 minutos de reação, utilizando etanol como branco. Para construção da curva padrão foi utilizado o antioxidante padrão Trolox nas concentrações de 0, 300, 400, 500, 600 e 700 micromolar. Plotou-se um gráfico do % de inibição do radical livre  $\text{ABTS}^{+\cdot}$  *versus* concentração de Trolox (Figura 13). O valor de y foi substituído pelos percentuais de inibição apresentados pelas amostras e os resultados da capacidade antioxidante foram expresso como  $\mu\text{M}$  Trolox/ g de amostra.

**Figura 13.** Curva padrão ABTS.



## 4.6 Análises nos óleos

### 4.6.1 Índice de peróxidos

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. Resumidamente, em um Erlenmeyer de 250 mL, foram pesados 5 g de amostra e adicionados 25 mL da solução ácido acético e clorofórmio (3:2, v/v). Após breve agitação, 1 mL de solução saturada de iodeto de potássio (KI) foi adicionado à solução, que permaneceu no escuro por 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 75 mL de água destilada e subsequentemente, 0,5 mL de solução aquosa de amido 1%. A solução foi titulada com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 N. Paralelamente, foi conduzido um ensaio branco, sem amostra. Os resultados foram expressos em miliequivalente de oxigênio por quilograma (mEq/kg) e calculados a partir da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de peróxidos (\%)} = \frac{(A - B) \times N \times 1000}{g \text{ de amostra}}$$

Onde:

A = volume em mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titulação da amostra

B = volume em mL da solução titulante para o branco

N = normalidade da solução  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

#### 4.6.2 Dienos conjugados

Os dienos conjugados foram expressos em porcentagem de ácidos dienóicos conjugados e determinados segundo a norma AOCS Ti 1a-64 (2009). Amostras de 0,01 g foram pesadas em tubos de ensaio e diluídas em 10 mL de isooctano. As análises das amostras diluídas em isooctano foram conduzidas em espectrofotômetro (modelo UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão), a 233 nm.

As soluções que não apresentaram valores de absorvância dentro dos valores preconizados pela lei de Lambert-Beer foram apropriadamente diluídas nas proporções de 1:2, 1:5 e 1:10, obtendo-se soluções de concentrações 0,5; 0,2 e 1g/L, respectivamente. Os valores de concentração determinados foram utilizados para os cálculos da porcentagem de dienos conjugados a partir da seguinte fórmula:

$$\text{Ácidos dienóicos conjugados (\%)} = 0,84 \frac{A}{b \cdot c} - K_o$$

Onde:

$K_o$  = Absortividade para grupos ácidos (0,03) ou ésteres (0,07)

$A$  = Absorbância a 233 nm

$b$  = Comprimento cubeta em cm = 1 (caminho óptico)

$c$  = Concentração da amostra em g/L da diluição final usada para medida

#### 4.6.3 Índice de *p*-anisidina

A leitura espectrofotométrica das soluções obtidas a partir de 1,6 g dos tratamentos (0,5 a 4,0 g) em 10 ml (3 a 25 mL) de isooctano foi realizada em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão), a 350 nm, conforme a metodologia Cd 18-90 da AOCS (2009). Em seguida, uma alíquota de 5 mL de cada solução foi adicionada de 1 mL de solução *p*-anisidina e deixada em repouso. Após 10 minutos, a absorvância das soluções contendo o reagente *p*-anisidina foi quantificada em espectrofotômetro (UV mini 1240, Shimadzu, Kyoto, Japão), a 350 nm. A quantificação dos valores de *p*-anisidina foi realizada utilizando-se seguinte fórmula:

$$\text{Índice de } p\text{-anisidina} = 10 \frac{(1,2 A_s - A_b)}{p}$$

Onde:

$A_s$  = Absorbância da solução depois da adição do reagente  $p$ -anisidina

$A_b$  = Absorbância inicial da solução

$p$  = peso da amostra em gramas

#### 4.6.4 Valor total de oxidação (Totox)

A estimativa da deterioração oxidativa dos tratamentos analisados foi avaliada a partir da determinação do valor total de oxidação, calculado segundo a fórmula a seguir:

$$\text{Valor total de oxidação} = 2 \times IP + IpA$$

Onde:

IP = Índice de peróxidos

IpA = Índice de  $p$ -anisidina

#### 4.6.5 Compostos polares totais

A medida de compostos polares foi expressa em porcentagem e realizada por um método rápido, com a utilização do equipamento analisador de óleo Testo, (modelo 270, Testo, Campinas, Brasil), pela aplicação direta do eletrodo no óleo aquecido. Este instrumento baseia-se em medidas de constante dielétrica, possibilita leituras entre 40 e 200°C e proporciona valores percentuais com precisão de  $\pm 2\%$  (MLCEK et al., 2015).

#### 4.6.6 Estabilidade oxidativa

O ensaio da estabilidade oxidativa foi conduzido conforme método proposto pela AOCS Cd 12b-92 (2009), utilizando-se o equipamento Rancimat (modelo 743, Metrohm, Herisau, Suíça). Os períodos de indução foram expressos em horas e

determinados a partir do monitoramento da condutividade elétrica de um volume de 60 mL de água destilada em contato com os produtos voláteis da degradação lipídica de uma amostra de 3 g a 110°C e fluxo de ar de 20 L/h.

#### 4.6.7 Tocoferóis

A análise cromatográfica dos tocoferóis foi realizada segundo o método AOCS Ce 8-89 (2009). Alíquotas de 20  $\mu$ L da diluição de 0,2 g das amostras em 5 mL de n-hexano foram injetadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (modelo Pro Star 210, Varian, Palo Alto, Estados Unidos), equipado com detector de fluorescência e injeção manual.

A separação dos tocoferóis foi proporcionada por coluna de sílica de 250 x 4,6 mm com poro de 100 Å e tamanho de partícula 5  $\mu$ m (Microsorb 100-5 Si, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos).

Como fase móvel foi utilizada eluição isocrática de 99,5% de n-hexano e 0,5% de isopropanol em fluxo de 1,2 mL/min. Os tocoferóis foram identificados em comprimento de onda de excitação 290 nm e de emissão 330 nm e por comparação com o tempo de retenção dos padrões puros  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol (Supleco) analisados nas mesmas condições das amostras.

A quantificação dos isômeros das amostras foi realizada por padronização externa, caracterizada pela comparação das áreas dos picos dos isômeros das amostras com as áreas obtidas das soluções de concentrações conhecidas e preparadas a partir dos padrões. Os teores de tocoferóis foram expressos como mg por kg de óleo (mg/kg).

#### 4.7 Análise estatística

O experimento foi realizado em esquema fatorial no delineamento inteiramente casualizado, e após obtidos os resultados, os mesmos foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey a 5%, obtidos através do programa ESTAT, versão 2.0 (UNESP, 1999).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises nos extratos

O peso do extrato seco da variedade IAC Runner 886 foi de 1,60 g, obtendo-se rendimento de 13,35%. Já para a variedade IAC-Tatu-ST, o peso do extrato seco foi de 1,18 g e rendimento obtido foi de 9,83% (Tabela 1).

#### 5.1.1 Compostos fenólicos totais

Os valores de compostos fenólicos dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST podem ser observados na Tabela 1. De acordo com os dados obtidos, foi possível verificar que o extrato de películas da variedade IAC-Tatu-ST apresentou conteúdo em compostos fenólicos totais significativamente superior ao apresentado pelo extrato de películas da variedade IAC Runner 886.

**Tabela 1.** Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos ensaios *in vitro* DPPH, FRAP e ABTS dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST.

Variedades	Rendimento (%)	CFT (mg EAG/g)	DPPH ( $\mu\text{M}$ Trolox/g)	FRAP ( $\mu\text{M}$ Trolox/g)	ABTS ( $\mu\text{M}$ Trolox/g)
IAC Runner 886	13,35	543,8 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>	5697,0 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	2310,4 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>	5400,0 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>
IAC-Tatu-ST	9,83	647,8 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	2923,7 $\pm$ 0,01 <sup>b</sup>	2760,8 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	5933,3 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>

CFT: Compostos fenólicos totais; DPPH: Ensaio *in vitro* da atividade sequestrante do radical livre DPPH; FRAP: Ensaio *in vitro* da atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP); ABTS: Ensaio *in vitro* da atividade sequestrante do radical livre ABTS.

Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). As amostras foram avaliadas na concentração 25 mg/L.

Gaafar, Mahmoud e Salama (2015) encontraram 222,71 mg EAG/g de extrato ao utilizarem etanol 80% como solvente de extração. Os autores também encontraram valores inferiores aos do presente estudo em extratos metanólicos, acetônicos e aquosos de películas de amendoim, com valores de compostos fenólicos totais que variaram entre 155,50 e 436,88 mg EAG/g.

Para extração dos compostos fenólicos em películas de amendoim submetidas à torrefação a 175°C por 6 minutos, Yadav, Yogesh e Aswani (2014), utilizaram etanol 80% na proporção (1:10, p/v), agitação por 12 horas a temperatura ambiente, filtração e centrifugação a 7000 rpm por 30 minutos, encontrando teor de compostos fenólicos de 103 mg EAG/g, inferior ao do presente trabalho.

Chukwumah, Walker e Verghese (2009) ao analisarem o teor de compostos fenólicos em películas de amendoim encontraram valores entre 0,94 e 2,28 mg EAG/g, enquanto Francisco e Resurrección (2009), encontraram intervalo de 96 a 280 mg EAG/g. Munekata et al. (2016), constataram valor de 32,6 mg EAG/g e Chuenchom et al. (2016), valores de 129; 131,94 e 140,57 mg EAG/g nas películas de amendoim das variedades Spanish, Valência e Virgínia, respectivamente.

Hoang et al. (2008), utilizaram diferentes solventes como hexano, acetato de etila e metanol na extração de compostos fenólicos de películas de amendoim e encontraram conteúdo de compostos fenólicos que variaram entre 156,8 e 564,1 mg EAG/g. Utilizando-se o metanol como solvente, os autores encontraram 564,1 mg EAG/g em extrato de película de amendoim da variedade Virgínia, resultado similar ao obtido no presente estudo para a cultivar IAC Runner 886, representante desta variedade.

A partir da extração de películas de amendoim maceradas em etanol:água (70:30, v/v) por 24 horas e obtenção de frações aquosas e solúveis em acetato de etila, Larrauri et al. (2016) encontraram valores de compostos fenólicos totais entre 179,70 e 866,12 EAG/g.

Tedesco (2015) ao determinar o conteúdo em compostos fenólicos em películas de amendoim após três extrações consecutivas à temperatura ambiente sob agitação mecânica (10 minutos), utilizando soluções aquosa e solução etanólica 70% na proporção (1:20, p/v), encontrou valores entre 486,34 e 718,57mg EAG/g de extrato seco.

León (2015), ao extrair 1 g de películas de amendoim em 10 mL de etanol 80% (1:10, p/v), e submeter a solução ao ultrassom por 15 minutos e, em seguida, à filtração, encontrou valor de 107,69 mg EAG/g de extrato seco.

A partir dos resultados obtidos pode-se inferir que os extratos de películas de amendoim das variedades estudadas no presente trabalho apresentaram altos níveis em compostos fenólicos. Pode-se observar também que o extrato da variedade IAC-Tatu-ST apresentou teor de compostos fenólicos superior ao extrato

da variedade IAC Runner 886 e que ambos os extratos de películas de amendoim obtidos no presente estudo apresentaram conteúdo em compostos fenólicos superiores ou similares aos apresentados por extratos de película de amendoim obtidos por outros autores.

A variação entre os resultados encontrados nesta pesquisa pode ser atribuída a diferenças no procedimento de extração, incluindo número de extrações sucessivas à matéria-prima, técnicas de evaporação ou concentração, temperatura empregada e conseqüente diferenças no percentual de rendimento e concentrações entre os extratos analisados.

### 5.1.2 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante avaliada pelo método DPPH demonstrou 5697  $\mu\text{M}$  Trolox/g de extrato seco para a variedade IAC Runner 886 e 2923,7  $\mu\text{M}$  Trolox/g de extrato seco para a variedade IAC-Tatu-ST, valores superiores aos observados na literatura em fontes potenciais de compostos bioativos originados do descarte da produção agroindustrial. Nóbrega et al. (2014), por exemplo, encontrou valores entre 21,7 e 24,1  $\mu\text{M}$  Trolox/g em resíduos de acerola, enquanto Silva (2014) encontrou valores entre 121,5 e 362,5  $\mu\text{M}$  Trolox/g em resíduos de jabuticaba. Em resíduos de uva, Tornour et al. (2015) observaram valores entre 520 e 1090  $\mu\text{M}$  Trolox/g.

Após extração de películas de amendoim utilizando metanol na proporção (1:50, p/v), agitação por 2 horas, filtração e remoção do metanol em rotaevaporador a 60°C, Chuenchom et al. (2016) determinaram a atividade antioxidante das variedades Spanish, Valência e Virgínia pelo método DPPH e encontraram valores de 499,9  $\mu\text{M}$  Trolox/g para a variedade Spanish, 446  $\mu\text{M}$  Trolox/g para a variedade Valência e 571,3  $\mu\text{M}$  Trolox/g para a variedade Virgínia, valores inferiores aos observados no presente estudo.

No processo de extração das películas de amendoim das variedades Virgínia e Spanish, submetidas ao desengorduramento e aquecimento, Rosales-Martínez et al. (2014) utilizaram solução metanol/água (70:30, v/v) sob agitação durante 24 horas, encontrando valores de atividade antioxidante pelo método DPPH, de 21,10 a 25,97  $\mu\text{M}$  Trolox/g, também inferiores aos observados no presente estudo.

Por outro lado, resultados similares foram observados por Zou et al. (2011), ao extraírem compostos fenólicos de lentilhas (*Lens culinaris* var. *Morton*). Os

autores utilizaram solução acidificada de acetona:água para obtenção do extrato, que foi submetido à dessorção por metanol 80% em coluna de resina macroporosa para remoção de ácidos orgânicos, açúcares e proteínas e consequente obtenção do extrato semipurificado, o qual foi fracionado em coluna Sephadex LH-20. As cinco principais frações obtidas apresentaram valores entre 677,8 e 5031,6  $\mu\text{M}$  Trolox/g do extrato.

Os extratos de películas também apresentaram valores de atividade antioxidante equiparáveis a diferentes extratos de frutas vermelhas, como os extratos de amora-preta (*Rubus* spp), mirtilo (*Vaccinium* spp), morango (*Fragaria x ananassa*) e arônia (*Aronia melanocarpa*), que apresentaram valores de 5400, 3750, 4250 e 5500  $\mu\text{M}$  Trolox/g, respectivamente, em estudo de Wang et al. (2016). Em contrapartida, os extratos de películas apresentaram atividade antioxidante inferior a dos extratos secos de resíduos de jabolão, pitanga e acerola, em trabalho publicado por Correia et al. (2012). Entretanto, os mesmos autores encontraram valores de atividade antioxidante inferior a do extratos de películas, em extrato seco de resíduos de cajá-embu.

Os extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST destacaram-se por sua capacidade em reduzir o íon ferro, conforme pode ser observado na Tabela 1, a partir dos valores de atividade antioxidante obtidos pelo método FRAP. Os resultados evidenciaram valores superiores a 1141  $\mu\text{M}$  Trolox/g, encontrado em chá verde, conforme estudo de Wong et al. (2015). Os resultados também foram superiores aos encontrados por Jorge, Veronezi e Pereira (2016) em pimentas do tipo Malegueta, Cumari, Bode e Dedo-de-moça e em extratos de sementes de uva obtidos por Samavardhana et al. (2015) e Freitas et al. (2017).

Os resultados de atividade antioxidante pelo método FRAP mostraram-se superiores ao valor de atividade antioxidante do extrato de películas de amendoim obtido por Munekata et al. (2016). Estes autores encontraram valor de 26,56  $\mu\text{M}$  Trolox/g após extração de 30 g de película com 300 mL de etanol 80%, aquecimento a 60°C por 50 minutos, sonicação por 15 minutos, filtração e remoção do excesso de solvente por concentração à baixa pressão (55°C, -600 kPa), até volume final de 20 mL.

Chuenchom et al. (2016) obtiveram valores de 300, 330 e 390  $\mu\text{M}$  Trolox/g de atividade pelo método FRAP, em películas de amendoim das variedades Spanish,

Valência e Virgínia, respectivamente, valores inferiores aos observados no presente estudo.

Devido à natureza complexa dos compostos bioativos, a atividade antioxidante não pode ser analisada por um único método analítico. Desta maneira, além da avaliação da atividade antioxidante pelo método de redução do íon ferro (FRAP), os extratos de películas das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST também foram analisados pelo ensaio *in vitro* da atividade sequestrante do radical livre ABTS.

A partir dos resultados obtidos pelo método ABTS, observou-se que a atividade antioxidante dos extratos de ambas as variedades foi similar à apresentada pela leguminosa *Caesalpinia spinosa* em estudo de Skowyra (2014), cujos valores variaram de 6900 a 10170  $\mu\text{M}$  Trolox/g de extrato. Esta planta, em especial sua infusão, tem sido usada tradicionalmente e extensivamente pela medicina popular peruana para tratar amigdalites, febres, resfriados e dores estomacais.

Wang et al. (2013), encontraram em extratos de *Potentilla fruticosa*, *Potentilla fruticosa glabra* e *Potentilla parvifolia*, valores de atividade antioxidante pelo método ABTS, semelhantes ao apresentado pelo extrato de películas de amendoim da variedade IAC Runner 886, com valores entre 2110,22  $\mu\text{M}$  Trolox/g para *Potentilla parvifolia* e 2763,48  $\mu\text{M}$  Trolox/g para *Potentilla fruticosa*. Os extratos estudados pelos autores são utilizados habitualmente em medicina tradicional por exibirem atividade antioxidante, hipoglicêmica, anti-inflamatória, antitumoral e antiulcerogênica.

Resultados similares aos obtidos pelo presente estudo também foram observados por Loganayaku, Siddhurayu e Manian (2013), ao avaliarem a atividade antioxidante pelo método ABTS dos extratos metanólicos e acetônicos de *Helicteres isora* e *Ceiba pentandra*. Estes extratos, que demonstraram valores entre 4400 e 8800  $\mu\text{M}$  Trolox/g, são conhecidos e utilizados por apresentarem diferentes propriedades terapêuticas, entre elas atividade hipoglicêmica, hipolipidêmica e antiespasmódica. Extratos de *Jurinea dolomiaea* obtidos por Singh et al. (2015) também apresentaram valores de atividade antioxidante entre 3129 e 11036  $\mu\text{M}$  Trolox/g, similares aos observados pelos extratos de películas de amendoim.

Em relação aos valores de atividade antioxidante observados em películas de amendoim por outros autores, nota-se grande variação entre os resultados. Como exemplo, Francisco e Resurrección (2009), encontraram valores entre 620 a 2560

$\mu\text{M}$  Trolox/g pelo método ABTS, ao estudarem a atividade antioxidante das películas das variedades Runner, Virgínia e Spanish, após tratamento térmico em diferentes temperaturas e tempos de aquecimento. Os autores deste estudo extraíram 1 g de amostra em 20 mL de etanol 70%, o qual foi submetido à agitação por 10 minutos a temperatura ambiente. O extrato foi filtrado e extraído por mais duas vezes consecutivas sob as mesmas condições. Os filtrados foram submetidos a banho termostático a 40°C e, logo em seguida, à rotaevaporação sob vácuo por 15 minutos até volume de 5 mL. A este volume, foram adicionados 2 mL de água deionizada, sendo posteriormente congelado e liofilizado.

Oldoni et al. (2016), avaliaram pelo método ABTS, o extrato acetônico de películas de amendoim e suas frações metanólica e aquosa nas concentrações 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  e obtiveram valores de 4400, 5500 e 3200  $\mu\text{M}$  Trolox/g, respectivamente. Para a obtenção do extrato acetônico, os autores utilizaram solução acetona:água (60:40) acidificada com 0,1 mol/L de HCl até pH 1,5, aquecimento em banho termostático a 70°C por 30 minutos, centrifugação a 5000 x g por 15 minutos, filtração, concentração em rotaevaporador a 36°C até completa evaporação da acetona e liofilização.

Chukwumah e Verghese (2009) utilizaram metanol 80% na proporção (4:6, p/v) para a extração de películas de amendoim. A suspensão resultante foi submetida à sonicação por 20 minutos a temperatura ambiente e centrifugada a 2100 x g por 20 minutos a 4°C. Após concentração do sobrenadante sob pressão reduzida usando o rotaevaporador a 38°C, foram determinados valores entre 591 e 1038  $\mu\text{M}$  Trolox/g pelo método ABTS.

Chuenchom et al. (2016) encontraram valores de 859  $\mu\text{M}$  Trolox/g em películas de amendoim da variedade Spanish; 875,75 para a película de amendoim da variedade Valência e 1040  $\mu\text{M}$  Trolox/g para películas de amendoim da variedade Virgínia pelo método ABTS.

Em uma visão abrangente, os resultados revelaram que os extratos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST apresentaram alta atividade antioxidante, com destaque para o extrato da variedade IAC-Tatu-ST, que demonstrou valores de atividade antioxidante superiores ao do extrato IAC Runner 886 na maioria dos ensaios de atividade antioxidante *in vitro*, com exceção do ensaio DPPH. Os valores de atividade antioxidante dos extratos mostraram-se superiores ou similares aos obtidos por outros autores em estudos sobre a atividade antioxidante de fontes

tradicionais e resíduos agroindustriais, ressaltando-se a ampla variedade de resultados existente na literatura, atribuída, possivelmente, a diferenças nas técnicas de extração e concentrações utilizadas nos diferentes estudos.

## 5.2 Análises nos óleos

### 5.2.1 Índice de peróxidos

Os Apêndices 1 e 2 apresentam as análises de variância para a determinação dos índices de peróxidos, utilizando os valores obtidos ao longo dos tempos de termoxidação. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

Embora os níveis de peróxidos tenham apresentado comportamento instável nos tempos 0, 5 e 10 horas, os valores de peróxidos dos diferentes tratamentos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST mostraram-se abaixo do limite máximo recomendado pela ANVISA, segundo resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005, na qual se estabelece para gorduras e óleos refinados, o valor máximo de 10 mEq/kg de peróxidos (BRASIL, 2005).

Os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 apresentaram valores de peróxidos inferiores e estatisticamente diferentes dos tratamentos TBHQ<sub>50</sub> e TBHQ<sub>200</sub> em 5 horas de termoxidação. Em 10 horas de termoxidação, os referidos extratos destacaram-se por apresentarem os menores valores de índice de peróxidos. O tratamento Extrato<sub>100</sub>, entretanto, apresentou valores inferiores e estatisticamente diferentes do Extrato<sub>200</sub> em 5 e 10 horas de termoxidação.

O tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST apresentou o menor índice de peróxidos, não diferenciando-se do TBHQ<sub>100</sub> em 5 horas de termoxidação (Tabela 2).

**Tabela 2.** Valores de peróxidos (mEq/kg) do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	5	10
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	1,70 ± 0,01 <sup>abC</sup>	7,05 ± 0,01 <sup>aA</sup>	3,90 ± 0,01 <sup>dB</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	1,80 ± 0,01 <sup>aC</sup>	3,95 ± 0,04 <sup>CA</sup>	3,30 ± 0,01 <sup>EB</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	1,65 ± 0,01 <sup>abB</sup>	1,60 ± 0,01 <sup>fB</sup>	5,70 ± 0,02 <sup>bA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	1,35 ± 0,01 <sup>bC</sup>	4,00 ± 0,02 <sup>CB</sup>	5,60 ± 0,02 <sup>bA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	1,35 ± 0,01 <sup>bC</sup>	6,70 ± 0,08 <sup>aB</sup>	7,55 ± 0,01 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	1,50 ± 0,01 <sup>abB</sup>	2,00 ± 0,01 <sup>eA</sup>	2,20 ± 0,01 <sup>gA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	1,80 ± 0,01 <sup>aB</sup>	2,75 ± 0,01 <sup>dA</sup>	2,70 ± 0,02 <sup>fA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	1,60 ± 0,02 <sup>abC</sup>	5,70 ± 0,01 <sup>bA</sup>	4,95 ± 0,04 <sup>CB</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	1,65 ± 0,01 <sup>abC</sup>	5,80 ± 0,01 <sup>bA</sup>	5,15 ± 0,01 <sup>CB</sup>
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	1,70 ± 0,01 <sup>abcC</sup>	7,05 ± 0,01 <sup>abA</sup>	3,90 ± 0,01 <sup>gB</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	1,80 ± 0,01 <sup>abC</sup>	3,95 ± 0,04 <sup>CA</sup>	3,30 ± 0,01 <sup>hB</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	1,65 ± 0,01 <sup>abcB</sup>	1,60 ± 0,01 <sup>EB</sup>	5,70 ± 0,02 <sup>fA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	1,35 ± 0,01 <sup>bC</sup>	4,0 ± 0,02 <sup>CB</sup>	5,6 ± 0,02 <sup>fA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	1,65 ± 0,04 <sup>abcC</sup>	3,2 ± 0,01 <sup>dB</sup>	9,8 ± 0,01 <sup>CA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	1,55 ± 0,01 <sup>abcC</sup>	7,25 ± 0,01 <sup>ab</sup>	12,65 ± 0,01 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	2,10 ± 0,02 <sup>aC</sup>	6,65 ± 0,12 <sup>bB</sup>	10,75 ± 0,12 <sup>bA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	1,20 ± 0,01 <sup>CB</sup>	1,40 ± 0,08 <sup>EB</sup>	6,45 ± 0,01 <sup>eA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	1,65 ± 0,01 <sup>abcC</sup>	6,55 ± 0,01 <sup>bB</sup>	7,30 ± 0,18 <sup>dA</sup>

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Os valores de peróxidos dos tratamentos analisados apresentaram-se instáveis entre os tempos de aquecimento aplicados. A instabilidade a altas temperaturas, conforme observado no presente estudo, já foi documentada por outros autores, entre eles Marinova et al. (2012), Gharby et al. (2014) e Alhibshi, Ibraheim e Hadad (2016).

Marinova et al. (2012), ao determinarem o índice de peróxidos em óleos submetidos a fritura, afirmaram que, se por um lado, a estocagem dos óleos

vegetais acarreta o aumento do valor de peróxidos, a utilização do óleo em temperaturas de fritura não leva a aumentos substanciais no índice de peróxidos, devido à decomposição espontânea dos peróxidos, e que, portanto, este parâmetro não é representativo das mudanças que ocorrem no óleo durante aquecimento a 180°C.

Gharby et al. (2014), em conclusão similar, consideraram o índice de peróxidos inapropriado para avaliar a degradação dos hidroperóxidos a altas temperaturas, sugerindo, inclusive, sua utilização como um índice de instabilidade.

Os resultados de índice de peróxidos evidenciaram que os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 mostraram maior eficiência antioxidante frente ao TBHQ<sub>50</sub> em 5 horas de termoxidação do que o extrato de sementes de limão, na concentração 2.400 mg/kg, conforme observado em estudo de Luzia e Jorge (2009).

Os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 também demonstraram maior eficiência antioxidante frente ao TBHQ<sub>50</sub> do que as oleoresinas de orégano e tomilho na concentração 3.000 mg/kg, em estudo de Jorge, Veronezzi e Del Ré (2011).

A adição do extrato de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST apresentou maior eficiência antioxidante ao óleo de soja do que a adição de extrato de semente de uva, em estudo realizado por Freitas et al., 2017, que observaram valores superiores e significativamente distintos de peróxidos em relação ao óleo de soja controle em 5 horas de termoxidação.

O comportamento sinérgico apresentado entre o Extrato<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST e o TBHQ<sub>50</sub> corrobora com o resultado constatado por Akaranta e Akaho (2012), que demonstraram atividade antioxidante sinérgica entre o extrato de películas de amendoim e o antioxidante ácido cítrico, ao termoxidarem 100 mL de óleo contendo 0,1 g de extrato de películas de amendoim e 0,1 g de ácido cítrico a 180°C.

Verificou-se, portanto, a eficiência antioxidante dos tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 em 5 e 10 horas, e do tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST em 5 horas de termoxidação. Também foi destacada a instabilidade dos valores de peróxidos dos tratamentos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST entre os tempos 0, 5 e 10 horas de termoxidação.

### 5.2.2 Dienos conjugados

Os Apêndices 1 e 2 apresentam as análises de variância para a determinação dos percentuais de dienos conjugados, utilizando os valores obtidos ao longo dos tempos de termoxidação. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Porcentual de dienos conjugados do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e dos extratos de películas das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	5	10
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	0,52 ± 0,01 <sup>aC</sup>	0,96 ± 0,01 <sup>dB</sup>	2,18 ± 0,26 <sup>dA</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	0,48 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,84 ± 0,01 <sup>deA</sup>	1,10 ± 0,03 <sup>tA</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	0,44 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,52 ± 0,01 <sup>eb</sup>	1,68 ± 0,01 <sup>eA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	0,53 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,68 ± 0,01 <sup>deB</sup>	1,97 ± 0,02 <sup>deA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	0,55 ± 0,01 <sup>aC</sup>	0,98 ± 0,01 <sup>dB</sup>	3,54 ± 0,01 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	0,55 ± 0,01 <sup>aC</sup>	2,26 ± 0,01 <sup>cb</sup>	2,87 ± 0,01 <sup>cA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	0,54 ± 0,01 <sup>aC</sup>	2,66 ± 0,01 <sup>bB</sup>	3,01 ± 0,01 <sup>bcA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	0,54 ± 0,01 <sup>ab</sup>	3,20 ± 0,01 <sup>aA</sup>	3,36 ± 0,01 <sup>abA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	0,54 ± 0,01 <sup>ab</sup>	3,16 ± 0,01 <sup>aA</sup>	3,15 ± 0,01 <sup>bcA</sup>
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	0,52 ± 0,01 <sup>aC</sup>	0,96 ± 0,01 <sup>ab</sup>	2,18 ± 0,26 <sup>aA</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	0,48 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,84 ± 0,01 <sup>abA</sup>	1,10 ± 0,03 <sup>dA</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	0,44 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,52 ± 0,01 <sup>bB</sup>	1,68 ± 0,01 <sup>bcA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	0,53 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,68 ± 0,01 <sup>abB</sup>	1,97 ± 0,02 <sup>abA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	0,45 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,65 ± 0,01 <sup>abB</sup>	1,29 ± 0,03 <sup>cdA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	0,56 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,83 ± 0,01 <sup>abB</sup>	1,66 ± 0,01 <sup>bcA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	0,44 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,58 ± 0,01 <sup>abB</sup>	1,35 ± 0,01 <sup>cdA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	0,50 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,54 ± 0,01 <sup>bB</sup>	1,48 ± 0,01 <sup>cdA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	0,52 ± 0,01 <sup>ab</sup>	0,79 ± 0,01 <sup>abB</sup>	1,63 ± 0,01 <sup>bcA</sup>

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

De uma maneira geral, houve aumento dos valores de dienos conjugados dos tratamentos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em função do tempo de aquecimento.

Em 5 horas de termoxidação, o tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST apresentou valor de dienos conjugados inferior e estatisticamente distinto do tratamento OS, não diferindo-se do tratamento TBHQ<sub>100</sub>. Em 10 horas de termoxidação, todos os tratamentos apresentaram índices de peróxidos inferiores e estatisticamente distintos ao tratamento OS, destacando-se que os tratamentos Extrato<sub>50</sub>, Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> não diferiram do TBHQ<sub>50</sub>, tratamento que apresentou o menor índice de peróxidos.

Ramalho e Jorge (2008) também observaram que o óleo de soja adicionado de 1.000 mg/kg de extrato de alecrim, ao longo de 5 e 10 horas de termoxidação, apresentou valores de dienos conjugados inferiores e significativamente distintos do óleo de soja controle.

Em resultado similar ao presente estudo, Andreo (2007) encontrou ao longo de 8 a 20 horas de termoxidação, valores de dienos conjugados inferiores e significativamente distintos entre óleo de soja com adição de 2.500 mg/kg de extrato de gengibre e o óleo de soja controle, corroborando a eficiência da utilização de extratos de fontes vegetais como antioxidantes naturais.

Os resultados apresentados ressaltaram, portanto, que o tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>, assim como os tratamentos Extrato<sub>50</sub>, Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC-Tatu-ST, apresentaram resistência à oxidação superior ao óleo de soja controle, em 5 e 10 horas de termoxidação, respectivamente.

### 5.2.3 Índice de *p*-anisidina

Os Apêndices 1 e 2 apresentam as análises de variância para a determinação dos índices de *p*-anisidina, utilizando os valores obtidos ao longo dos tempos de termoxidação. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de *p*-anisidina do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extrato de películas das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	5	10
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	2,91 ± 0,51 <sup>aC</sup>	16,48 ± 0,01 <sup>cB</sup>	22,3 ± 0,03 <sup>cdA</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	3,07 ± 0,20 <sup>aC</sup>	15,98 ± 0,01 <sup>cB</sup>	21,65 ± 0,07 <sup>cdA</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	2,93 ± 0,20 <sup>aC</sup>	16,26 ± 0,01 <sup>cB</sup>	22,71 ± 0,02 <sup>cA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	2,71 ± 0,47 <sup>aC</sup>	16,61 ± 0,01 <sup>cB</sup>	20,92 ± 0,64 <sup>dA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	3,94 ± 0,03 <sup>aC</sup>	22,71 ± 0,68 <sup>bB</sup>	25,39 ± 0,03 <sup>bA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	3,66 ± 0,05 <sup>aB</sup>	16,85 ± 0,27 <sup>cA</sup>	17,61 ± 0,01 <sup>eA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	3,41 ± 0,01 <sup>aC</sup>	16,27 ± 0,95 <sup>cB</sup>	18,32 ± 0,04 <sup>eA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	3,96 ± 0,14 <sup>aB</sup>	26,21 ± 0,51 <sup>aA</sup>	26,41 ± 0,34 <sup>abA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	3,58 ± 0,22 <sup>aB</sup>	26,55 ± 0,01 <sup>aA</sup>	26,89 ± 0,05 <sup>aA</sup>
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	2,91 ± 0,51 <sup>aC</sup>	16,48 ± 0,01 <sup>aB</sup>	22,3 ± 0,03 <sup>abcA</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	3,07 ± 0,20 <sup>aC</sup>	15,98 ± 0,01 <sup>aB</sup>	21,65 ± 0,07 <sup>bca</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	2,93 ± 0,20 <sup>aC</sup>	16,26 ± 0,01 <sup>aB</sup>	22,71 ± 0,02 <sup>abA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	2,71 ± 0,47 <sup>aC</sup>	16,61 ± 0,01 <sup>aB</sup>	20,92 ± 0,64 <sup>cA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	3,06 ± 0,10 <sup>aC</sup>	16,70 ± 0,01 <sup>aB</sup>	23,53 ± 0,3 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	2,35 ± 1,24 <sup>aC</sup>	16,30 ± 0,04 <sup>aB</sup>	19,15 ± 0,26 <sup>dA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	3,02 ± 0,01 <sup>aC</sup>	16,68 ± 0,01 <sup>aB</sup>	17,77 ± 0,08 <sup>dA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	2,71 ± 0,40 <sup>aC</sup>	16,26 ± 0,01 <sup>aB</sup>	18,46 ± 0,03 <sup>dA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	2,76 ± 0,24 <sup>aC</sup>	15,93 ± 0,20 <sup>aB</sup>	18,97 ± 0,01 <sup>dA</sup>

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os produtos da oxidação secundária como aldeídos insaturados, principalmente 2-alquenais e 2,4-alcadienos, foram quantificados como índice de *p*-anisidina e evidenciaram valores crescentes de compostos secundários da oxidação com o decorrer do tempo de termoxidação.

Foi observado que, em 10 horas de termoxidação, os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 não diferiram entre si, apresentando os menores valores de *p*-anisidina. Os tratamentos Extrato<sub>100</sub>, Extrato<sub>200</sub>,

Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> e Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> da variedade IAC-Tatu-ST, também se destacaram por apresentarem os menores valores de *p*-anisidina em 10 horas de termoxidação, não observando diferenças significativas entre os mesmos.

Observou-se aumento gradual do valor de *p*-anisidina em função do tempo de aquecimento, como observado por Miguel et al. (2014), ao determinarem índices de *p*-anisidina em azeite de oliva e óleo de girassol enriquecidos com óleo essencial de *Thymbra capitata* submetidos à fritura.

Ao determinar o valor de *p*-anisidina em óleo suplementado com extrato de carqueja, Miranda (2015) obteve resultado similar ao presente estudo ao verificar que a adição dos extratos nas concentrações de 500 mg/kg e 1.000 mg/kg diminuiu os valores de *p*-anisidina do óleo de soja durante um período de aquecimento de até 27 horas, a 180°C.

Evidenciou-se, portanto, que os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 e os tratamentos Extrato<sub>100</sub>, Extrato<sub>200</sub>, Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> e Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> da variedade IAC-Tatu-ST destacaram-se por terem apresentado valores de *p*-anisidina inferiores ao tratamento OS ao longo 10 horas de termoxidação, demonstrando, portanto, eficiência na redução da formação de compostos secundários da oxidação lipídica.

#### 5.2.4 Valor total de oxidação (Totox)

A partir dos índices de peróxidos e *p*-anisidina foi calculado o valor total de oxidação ou Totox. Este parâmetro não deve apresentar valor superior a 10, limite acima do qual os óleos possuem baixa estabilidade. Assim, quanto menor o valor de Totox, melhor a qualidade do óleo analisado (MOIGRADEAN; POIANA; GOGOASA, 2012; SILVA, 2015).

Os Apêndices 1 e 2 apresentam as análises de variância para a determinação dos valores totais de oxidação, utilizando os valores obtidos ao longo dos tempos de termoxidação. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

Os resultados mostram que os tratamentos não submetidos à termoxidação (tempo 0), incluindo o tratamento OS, bem como os tratamentos adicionados do antioxidante sintético TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades

IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST apresentaram valores de Totox inferiores ao limite máximo recomendado. A partir de 5 horas de termoxidação, entretanto, foram observados valores totais de oxidação acima do valor máximo recomendado.

**Tabela 5.** Valor total de oxidação (Totox) do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extrato de películas das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	5	10
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	6,31 ± 0,51 <sup>aB</sup>	30,58 ± 0,01 <sup>cA</sup>	30,10 ± 0,04 <sup>eA</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	6,67 ± 0,20 <sup>aC</sup>	23,88 ± 0,01 <sup>dB</sup>	28,25 ± 0,08 <sup>eA</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	6,23 ± 0,34 <sup>aC</sup>	19,46 ± 0,01 <sup>fB</sup>	34,11 ± 0,20 <sup>cA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	5,41 ± 0,30 <sup>aC</sup>	24,61 ± 0,14 <sup>dB</sup>	32,12 ± 1,17 <sup>dA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	6,64 ± 0,11 <sup>aC</sup>	36,11 ± 1,94 <sup>bB</sup>	40,49 ± 0,11 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	6,66 ± 0,05 <sup>aB</sup>	20,85 ± 0,27 <sup>efA</sup>	22,01 ± 0,01 <sup>fA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	7,01 ± 0,01 <sup>aC</sup>	21,77 ± 0,7 <sup>eB</sup>	23,72 ± 0,24 <sup>fA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	7,16 ± 0,44 <sup>aB</sup>	37,61 ± 0,51 <sup>abA</sup>	36,31 ± 1,00 <sup>bA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	6,88 ± 0,37 <sup>aB</sup>	38,15 ± 0,01 <sup>aA</sup>	37,19 ± 0,01 <sup>bA</sup>
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	6,31 ± 0,51 <sup>abB</sup>	30,58 ± 0,01 <sup>aA</sup>	30,10 ± 0,04 <sup>f<sup>9</sup>A</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	6,67 ± 0,20 <sup>abC</sup>	23,88 ± 0,10 <sup>bB</sup>	28,25 ± 0,07 <sup>gA</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	6,23 ± 0,34 <sup>abC</sup>	19,46 ± 0,01 <sup>cB</sup>	34,11 ± 0,20 <sup>cA</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	5,41 ± 0,30 <sup>abC</sup>	24,61 ± 0,14 <sup>bB</sup>	32,12 ± 1,17 <sup>deA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	6,36 ± 0,56 <sup>abC</sup>	23,10 ± 0,01 <sup>bB</sup>	43,13 ± 0,28 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	5,45 ± 1,58 <sup>abC</sup>	30,80 ± 0,01 <sup>abB</sup>	44,45 ± 0,13 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	7,22 ± 0,03 <sup>aC</sup>	29,98 ± 0,66 <sup>abB</sup>	39,27 ± 0,99 <sup>bA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	5,11 ± 0,40 <sup>bC</sup>	19,06 ± 0,32 <sup>cB</sup>	31,36 ± 0,01 <sup>efA</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	6,06 ± 0,12 <sup>abC</sup>	29,03 ± 0,09 <sup>abB</sup>	33,57 ± 0,72 <sup>cdA</sup>

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

Em 5 horas de termoxidação, o tratamento Extrato<sub>100</sub> da variedade IAC Runner 886 evidenciou valor de Totox inferior ao tratamento OS e estatisticamente semelhante ao tratamento TBHQ<sub>100</sub>. Em 10 horas de termoxidação, os tratamentos

Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade mencionada, destacaram-se por terem apresentado os menores valores de Totox e por não terem apresentado diferença entre si.

Em 5 horas de termoxidação, o tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST e o tratamento TBHQ<sub>100</sub> não diferiram significativamente e apresentaram os menores valores de Totox, sugerindo efeito sinérgico entre o Extrato<sub>50</sub> e o TBHQ<sub>50</sub>.

De maneira similar ao observado no presente estudo, Franco et al. (2018) encontraram valores de Totox inferiores ao óleo de soja controle nos tratamentos adicionados de extrato de películas de amendoim nas concentrações 250, 500, 750 e 1.000 mg/kg de compostos fenólicos e submetidos ao teste acelerado em estufa a 60°C. Contudo, deve-se frisar que as concentrações dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST adicionadas ao óleo de soja foram inferiores às utilizadas por Franco et al. (2018) e que a temperatura de aquecimento aplicada foi consideravelmente superior a utilizada por estes autores.

Poiana (2012) demonstrou redução de 13 a 35% no valor de Totox em relação ao óleo controle, em tratamentos com óleo de girassol adicionado de extrato de sementes de uva submetido a 200°C por 4 horas em forno convectivo, níveis de redução superiores aos apresentados pelos tratamentos Extrato<sub>100</sub> da variedades IAC Runner 886 (11,31%) e IAC-Tatu-ST (6,18%), em 5 horas de termoxidação.

Os resultados mostraram que os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 foram eficientes em retardar o processo oxidativo do óleo de soja submetido a 5 e 10 horas de termoxidação a 180°C. A partir dos resultados do valor de Totox, também evidenciou-se que as misturas Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> e Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> da variedade IAC-Tatu-ST mostraram proteção oxidativa superior ao óleo de soja controle em 5 horas de termoxidação.

Observou-se, ainda, que em baixas concentrações, os extratos de películas de amendoim das variedades analisadas demonstraram eficiente proteção oxidativa ao óleo de soja submetido a condições extremas de aquecimento.

#### 5.2.5 Compostos polares totais

Os Apêndices 1 e 2 apresentam as análises de variância para a determinação dos compostos polares totais, utilizando os valores obtidos ao longo dos tempos de

termoxidação. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Porcentual de compostos polares totais do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	5	10
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	11,50 ± 0,01 <sup>deB</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>abA</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>cdA</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	10,50 ± 0,01 <sup>fc</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>abA</sup>	13,50 ± 0,01 <sup>dB</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	11,00 ± 0,01 <sup>efB</sup>	12,50 ± 0,01 <sup>deA</sup>	12,50 ± 0,01 <sup>ea</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	11,00 ± 0,01 <sup>efC</sup>	13,00 ± 0,01 <sup>cdB</sup>	14,50 ± 0,01 <sup>bcA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	11,00 ± 0,01 <sup>efC</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>abB</sup>	17,00 ± 0,01 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>100</sub>	13,00 ± 0,50 <sup>ba</sup>	12,00 ± 0,01 <sup>efB</sup>	11,00 ± 0,01 <sup>fc</sup>
Extrato <sub>200</sub>	12,50 ± 0,50 <sup>bcA</sup>	11,50 ± 0,01 <sup>fc</sup>	12,00 ± 0,01 <sup>eb</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	12,00 ± 0,01 <sup>cdC</sup>	13,50 ± 0,01 <sup>bcB</sup>	15,00 ± 0,01 <sup>ba</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	14,00 ± 0,01 <sup>ab</sup>	14,50 ± 0,01 <sup>aA</sup>	13,50 ± 0,01 <sup>dc</sup>
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	11,50 ± 0,01 <sup>bcdB</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>abA</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>ca</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	10,50 ± 0,01 <sup>dB</sup>	14,00 ± 0,01 <sup>abA</sup>	13,50 ± 0,01 <sup>ca</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	11,00 ± 0,01 <sup>cdA</sup>	12,50 ± 0,01 <sup>ba</sup>	12,50 ± 0,01 <sup>ca</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	11,00 ± 0,01 <sup>cdB</sup>	13,00 ± 0,01 <sup>abAB</sup>	14,50 ± 0,01 <sup>bcA</sup>
Extrato <sub>50</sub>	13,50 ± 0,01 <sup>bcA</sup>	11,75 ± 0,12 <sup>ba</sup>	13,75 ± 1,12 <sup>ca</sup>
Extrato <sub>100</sub>	12,50 ± 0,01 <sup>bcdB</sup>	13,50 ± 0,01 <sup>abB</sup>	17,50 ± 0,01 <sup>aA</sup>
Extrato <sub>200</sub>	18,00 ± 0,01 <sup>aA</sup>	12,00 ± 0,01 <sup>bb</sup>	17,00 ± 0,01 <sup>abA</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	12,50 ± 0,01 <sup>bcdA</sup>	12,00 ± 0,5 <sup>ba</sup>	12,50 ± 0,01 <sup>ca</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	14,00 ± 0,01 <sup>ba</sup>	15,50 ± 0,01 <sup>aA</sup>	15,00 ± 4,24,0 <sup>abcA</sup>

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Os resultados mostram que os valores de compostos polares totais dos tratamentos analisados foram inferiores a 25%, não alcançando, portanto, o limite de rejeição estabelecido pela maioria dos países, incluindo o Brasil, conforme

estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária em Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004 (ANVISA, 2004).

Em 5 horas de termoxidação, os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 apresentaram os menores valores de compostos polares totais, não diferindo entre si. Em 10 horas de termoxidação, o Extrato<sub>100</sub> representou o tratamento de maior eficiência antioxidante, tendo apresentado menor valor de compostos polares totais, diferenciando-se dos demais tratamentos.

Observou-se tendência crescente na formação de compostos polares em função do aumento do tempo de aquecimento, conforme resultados apresentados na Tabela 6.

Delfanian, Kenari e Sahari (2016), também demonstraram valores de compostos polares totais inferiores ao óleo de soja em estudo sobre o efeito antioxidante da adição do extrato da casca de ameixa-amarela (*Eriobotrya japonica*) e da fruta jujuba (*Ziziphus mauritiana*) em óleo de soja submetido a 180°C.

Andreo (2007), ao determinar o efeito antioxidante do extrato de gengibre em óleo de soja submetido à termoxidação a 180°C, também encontrou resultado similar ao presente estudo, ao observar que os tratamentos adicionados de extrato de gengibre apresentaram maior proteção quanto à formação de compostos polares totais do que o óleo de soja controle.

Verificou-se, portanto, que em 5 e 10 horas de termoxidação, os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886, evidenciaram níveis inferiores de compostos polares em relação ao OS, e que, portanto, a adição deste extrato nas concentrações 100 e 200 mg/kg, proporcionou proteção eficiente frente às reações oxidativas ao longo dos tempos de aquecimento aplicados.

#### 5.2.6 Índice de estabilidade oxidativa

Os Apêndices 1 e 2 apresentam as análises de variância para a determinação dos índices de estabilidade oxidativa, utilizando os valores obtidos ao longo dos tempos de termoxidação, para os diferentes tratamentos. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Estabilidade oxidativa, em horas, do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0, 5 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	5	10
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	9,94 ± 2,2 <sup>bcA</sup>	8,31 ± 0,80 <sup>aAB</sup>	7,63 ± 0,04 <sup>aB</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	9,72 ± 0,06 <sup>bcA</sup>	5,95 ± 0,07 <sup>bB</sup>	6,02 ± 0,07 <sup>abB</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	11,95 ± 1,49 <sup>bA</sup>	5,31 ± 0,01 <sup>bB</sup>	4,13 ± 0,01 <sup>bcB</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	15,87 ± 0,88 <sup>aA</sup>	9,95 ± 1,05 <sup>aB</sup>	5,13 ± 0,01 <sup>bc</sup>
Extrato <sub>50</sub>	6,06 ± 0,49 <sup>eA</sup>	3,76 ± 0,10 <sup>bB</sup>	2,78 ± 0,27 <sup>cB</sup>
Extrato <sub>100</sub>	6,40 ± 0,68 <sup>eA</sup>	4,72 ± 0,18 <sup>bB</sup>	5,98 ± 1,36 <sup>abAB</sup>
Extrato <sub>200</sub>	6,78 ± 0,15 <sup>deA</sup>	5,34 ± 0,19 <sup>bAB</sup>	4,74 ± 0,27 <sup>bcB</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	8,93 ± 0,12 <sup>cdA</sup>	4,57 ± 0,03 <sup>bB</sup>	4,08 ± 0,01 <sup>bcB</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	11,05 ± 2,57 <sup>bcA</sup>	5,37 ± 0,01 <sup>bB</sup>	5,30 ± 0,10 <sup>bB</sup>
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	9,94 ± 2,22 <sup>deA</sup>	8,31 ± 0,80 <sup>aB</sup>	7,63 ± 0,04 <sup>aB</sup>
TBHQ <sub>50</sub>	9,72 ± 0,06 <sup>deA</sup>	5,95 ± 0,07 <sup>bB</sup>	6,02 ± 0,07 <sup>abB</sup>
TBHQ <sub>100</sub>	11,95 ± 1,49 <sup>bcA</sup>	5,31 ± 0,01 <sup>bB</sup>	4,13 ± 0,01 <sup>cb</sup>
TBHQ <sub>200</sub>	15,87 ± 0,08 <sup>aA</sup>	9,95 ± 1,05 <sup>aB</sup>	5,13 ± 0,01 <sup>bcc</sup>
Extrato <sub>50</sub>	11,21 ± 0,19 <sup>cdA</sup>	4,90 ± 0,03 <sup>bB</sup>	3,96 ± 0,55 <sup>cB</sup>
Extrato <sub>100</sub>	8,19 ± 0,01 <sup>etA</sup>	4,33 ± 0,08 <sup>bB</sup>	4,31 ± 0,09 <sup>bcB</sup>
Extrato <sub>200</sub>	7,99 ± 0,17 <sup>tA</sup>	4,22 ± 0,02 <sup>bB</sup>	3,39 ± 0,01 <sup>cb</sup>
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	10,79 ± 0,01 <sup>cdA</sup>	8,59 ± 0,12 <sup>aB</sup>	3,93 ± 0,05 <sup>cc</sup>
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	13,11 ± 0,01 <sup>bA</sup>	5,03 ± 0,02 <sup>bB</sup>	3,98 ± 0,06 <sup>cb</sup>

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

A avaliação da eficiência da adição de diferentes concentrações do antioxidante sintético TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST, na prevenção da oxidação lipídica do óleo de soja submetido a aquecimento por 0, 5 e 10 horas a 180°C, evidenciou variações nos valores de estabilidade oxidativa entre os tratamentos e tempos de aquecimento aplicados.

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

No tempo 0, a adição do antioxidante TBHQ ao óleo de soja, na concentração 200 mg/kg, destacou-se por apresentar estabilidade oxidativa consideravelmente superior aos tratamentos com adição do antioxidante sintético TBHQ e extratos de películas das variedades Runner IAC 886 e IAC-Tatu-ST. Em 5 horas de termoxidação, apesar de não ter diferido do OS, o tratamento TBHQ<sub>200</sub> demonstrou superioridade em relação aos demais tratamentos. Entretanto, em 10 horas de termoxidação, os tratamentos com adição de antioxidantes não conferiram proteção oxidativa ao óleo de soja.

Apesar de os tratamentos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST não terem apresentado valores de estabilidade oxidativa superiores ao TBHQ<sub>200</sub>, pôde-se destacar que o tratamento Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> da variedade IAC-Tatu-ST apresentou estabilidade oxidativa superior e significativamente distinta do tratamento OS em 0 horas de termoxidação. Por outro lado, apesar de não ter diferido do óleo de soja ao longo de 5 horas de termoxidação, o tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST apresentou estabilidade oxidativa significativamente superior ao tratamento Extrato<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST e aos tratamentos TBHQ<sub>50</sub> e TBHQ<sub>100</sub>, sugerindo efeito sinérgico entre o tratamento Extrato<sub>50</sub> desta variedade e o TBHQ<sub>50</sub>.

As diferenças nos valores de estabilidade oxidativa entre os tratamentos em 0, 5 e 10 horas de aquecimento podem estar relacionadas a diferenças no perfil de compostos fenólicos entre ambos os extratos ou a variações analíticas próprias do método empregado para avaliação da estabilidade oxidativa.

Camargo et al. (2012) determinaram a estabilidade oxidativa a 110°C do óleo de soja adicionado de extrato de películas de amendoim entre as concentrações 400 e 1.000 mg/kg, e de maneira similar ao presente estudo, encontraram períodos de indução inferiores ao TBHQ<sub>200</sub>, e superiores ao óleo de soja. Os autores também evidenciaram a eficiência antioxidante dos extratos de películas de amendoim ao constatarem que a adição entre 400 e 1.000 mg/kg de extrato de películas de

amendoim ao óleo de soja apresentou maior proteção à oxidação lipídica do que 100 mg/kg de BHT.

O potencial antioxidante do extrato de películas de amendoim também foi evidenciado por outros autores, cujos trabalhos demonstraram que a adição do extrato de amendoim em óleos vegetais proporcionou estabilidade oxidativa similar ou superior à proporcionada pela adição de antioxidantes sintéticos, como em estudo realizado por Yadav, Yogesh e Aswani (2014), que observaram estabilidade oxidativa similar entre óleo de mostarda adicionado de BHT e óleo de mostarda adicionado de 0,3% de extrato de películas de amendoim, submetido a 120°C.

Observou-se, portanto, que o tratamento TBHQ<sub>200</sub> destacou-se por apresentar maior estabilidade oxidativa do que os demais tratamentos em 0 e 5 horas de termoxidação. Entretanto, o tratamento Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> da variedade IAC-Tatu-ST realçou-se por apresentar estabilidade oxidativa superior ao OS no tempo 0. Pôde-se observar, ainda, que o tratamento Extrato<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST e o TBHQ<sub>50</sub> apresentaram sinergismo em 5 horas de termoxidação.

### 5.2.7 Tocoferóis

A prevenção da peroxidação lipídica constitui a atividade fisiológica mais importante dos tocoferóis presentes em grãos oleoginosos. Por essa razão, os tocoferóis são importantes componentes bioativos e exercem função fundamental na estabilidade oxidativa dos óleos vegetais (ISELL; ABBOTT; CARLSON, 1999; GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO et al. 2007).

Os óleos vegetais comestíveis, além de possuírem altas concentrações de tocoferóis e alguns tocotrienóis, apresentam grande consumo em nível mundial, constituindo-se em um dos alimentos de maior contribuição para a ingestão de vitamina E para a população. O conteúdo de tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais é diretamente relacionado com o tipo de processamento aplicado, podendo ocorrer perdas durante a embalagem, estocagem, exposição à luz, oxigênio, altas temperaturas, entre outros fatores (GUINAZI et al., 2009).

Visando avaliar a qualidade do óleo de soja com a adição de diferentes concentrações dos extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST, foram determinados o conteúdo e porcentual de retenção dos

isômeros de tocoferol, tocoferóis totais e vitamina E dos diferentes tratamentos em 0 e 10 horas de termoxidação.

Os Apêndices 3 e 4 apresentam as análises de variância para a determinação do isômeros de tocoferol, tocoferóis totais e vitamina E, utilizando os valores obtidos ao longo de 0 e 10 horas de termoxidação. Observa-se que o teste F foi significativo ( $p < 0,01$ ) para os tratamentos, tempos de aquecimento e sua interação. Dessa forma, procedeu-se ao desdobramento da interação, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 8 a 12.

O tratamento Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886, destacou-se por apresentar maior retenção do isômero  $\alpha$ -tocoferol. Este tratamento, assim como o Extrato<sub>100</sub>, também apresentaram maior retenção dos isômeros  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol, tocoferóis totais e vitamina E.

Os tratamentos da variedade IAC-Tatu-ST não conferiram proteção oxidativa superior aos tratamentos OS e TBHQ<sub>50</sub>, que se destacou como o mais eficiente dentre os tratamentos com adição do antioxidante sintético TBHQ. Entretanto, dentre os tratamentos desta variedade, o tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> destacou-se por apresentar maior percentual de retenção dos isômeros  $\alpha$ - e  $\gamma$ -tocoferol, tocoferóis totais e vitamina E, enquanto o tratamento Extrato<sub>100</sub> apresentou maior retenção do isômero  $\delta$ -tocoferol.

Teores de  $\alpha$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferol superiores aos encontrados no presente estudo foram observados por Zaunschirm et al. (2018) em cinco marcas de óleo obtidas no comércio local de Blanglashed, Brasil, Áustria e Estados Unidos. Entretanto, os teores de  $\alpha$ - e  $\gamma$ -tocoferol observados nos tratamentos das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST foram similares aos observado por Grilo et al. (2014) ao determinarem a concentração de  $\alpha$ -tocoferol e  $\gamma$ -tocoferol em três marcas de óleo de soja. Tais resultados são condizentes com a grande variedade nos valores de tocoferóis em óleos vegetais documentadas na literatura.

Os tratamentos Extrato<sub>100</sub>, Extrato<sub>200</sub>, Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> e Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub> da variedade IAC Runner 886 apresentaram percentuais de retenção do isômero  $\alpha$ -tocoferol de 87,17; 106,86; 74,17 e 67,45%, valores superiores ao observado no óleo de soja purificado com adição de 600 mg/kg de  $\alpha$ -tocoferol (67%), em estudo de Ramalho, Silva e Jorge (2006), ao avaliarem a influência do extrato de alecrim sobre a estabilidade do  $\alpha$ -tocoferol em óleo de soja submetido a termoxidação. Comparando-se, ainda, com o mesmo estudo, os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub>

da variedade IAC Runner 886 também se destacaram por apresentarem valores de retenção superiores ao encontrado para o óleo de soja purificado adicionado de 1.000 mg/kg de extrato de alecrim e 600 mg/kg de  $\alpha$ -tocoferol (87%). Entretanto, apenas o tratamento Extrato<sub>100</sub> da variedade IAC Runner 886 apresentou maior retenção do isômero  $\alpha$ -tocoferol do que o óleo natural com adição de 1.000 mg/kg de extrato de alecrim (95%).

Veronezi, Costa e Jorge (2012) avaliaram o efeito da adição de 3.000 mg/kg de extrato de manjerição, assim como da mistura 3.000 mg/kg de extrato de manjerição e TBHQ<sub>50</sub> na retenção dos tocoferóis em óleo de soja submetido a 10 horas de termoxidação, e encontraram valores de retenção dos tocoferóis totais e dos isômeros  $\alpha$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -, superiores aos do presente estudo.

Casarotti e Jorge (2014), ao estudarem a atividade antioxidante do extrato de alecrim em óleo de soja, também demonstraram valores de retenção de  $\alpha$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -tocoferóis superiores aos encontrados no presente estudo. Por outro lado, de maneira similar ao observado no presente estudo, o extrato de alecrim foi mais eficiente em preservar o isômero  $\delta$ -tocoferol do que os demais isômeros.

Os resultados de retenção dos isômeros de tocoferol no óleo de soja adicionado de extrato de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST sob termoxidação a 180°C corroboram com Sayyad, Jafari e Gohmi (2017), que demonstraram  $\delta > \alpha > \gamma$  como sequência de estabilidade.

A retenção dos isômeros de tocoferol nos tratamentos com adição do antioxidante TBHQ<sub>50</sub> e dos tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 e Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST preservaram de maneira eficiente o conteúdo de tocoferóis do óleo de soja, demonstrando, desta maneira, destacada atividade antioxidante.

**Tabela 8.** Conteúdo, em mg/kg, e percentuais de retenção do isômero  $\alpha$ -tocoferol do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	%
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	58,56 $\pm$ 0,06 <sup>aA</sup>	47,00 $\pm$ 0,11 <sup>bB</sup>	80,26
TBHQ <sub>50</sub>	59,59 $\pm$ 0,01 <sup>aA</sup>	56,06 $\pm$ 0,02 <sup>aB</sup>	94,07
TBHQ <sub>100</sub>	56,98 $\pm$ 0,03 <sup>bA</sup>	41,73 $\pm$ 0,09 <sup>cB</sup>	73,24
TBHQ <sub>200</sub>	56,77 $\pm$ 0,01 <sup>bA</sup>	37,02 $\pm$ 0,19 <sup>dB</sup>	65,22
Extrato <sub>50</sub>	48,35 $\pm$ 0,61 <sup>dA</sup>	26,55 $\pm$ 0,01 <sup>fB</sup>	54,90
Extrato <sub>100</sub>	42,72 $\pm$ 0,01 <sup>fA</sup>	37,23 $\pm$ 0,19 <sup>dB</sup>	87,17
Extrato <sub>200</sub>	42,96 $\pm$ 0,03 <sup>fB</sup>	45,90 $\pm$ 0,26 <sup>bA</sup>	106,86
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	46,10 $\pm$ 0,01 <sup>eA</sup>	34,20 $\pm$ 0,46 <sup>eB</sup>	74,17
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	50,05 $\pm$ 0,20 <sup>cA</sup>	33,91 $\pm$ 0,07 <sup>eB</sup>	67,75
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	58,56 $\pm$ 0,06 <sup>cA</sup>	47,00 $\pm$ 0,11 <sup>bB</sup>	80,26
TBHQ <sub>50</sub>	59,59 $\pm$ 0,01 <sup>bA</sup>	56,06 $\pm$ 0,02 <sup>aB</sup>	94,07
TBHQ <sub>100</sub>	56,98 $\pm$ 0,03 <sup>dA</sup>	41,73 $\pm$ 0,09 <sup>cB</sup>	73,24
TBHQ <sub>200</sub>	56,77 $\pm$ 0,01 <sup>dA</sup>	37,02 $\pm$ 0,19 <sup>eB</sup>	65,22
Extrato <sub>50</sub>	58,08 $\pm$ 0,05 <sup>cA</sup>	33,05 $\pm$ 0,01 <sup>fB</sup>	56,90
Extrato <sub>100</sub>	50,55 $\pm$ 0,28 <sup>fA</sup>	23,85 $\pm$ 0,22 <sup>gB</sup>	47,19
Extrato <sub>200</sub>	63,04 $\pm$ 0,08 <sup>aA</sup>	23,79 $\pm$ 0,08 <sup>gB</sup>	37,75
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	59,85 $\pm$ 0,09 <sup>bA</sup>	38,39 $\pm$ 0,16 <sup>dB</sup>	64,14
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	54,06 $\pm$ 0,01 <sup>eA</sup>	34,03 $\pm$ 0,01 <sup>fB</sup>	62,96

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

**Tabela 9.** Conteúdo, em mg/kg, e percentual de retenção do isômero  $\gamma$ -tocoferol do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	%
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	249,79 $\pm$ 0,29 <sup>aA</sup>	167,50 $\pm$ 0,24 <sup>cB</sup>	67,05
TBHQ <sub>50</sub>	244,38 $\pm$ 0,41 <sup>bA</sup>	198,76 $\pm$ 0,19 <sup>aB</sup>	81,32
TBHQ <sub>100</sub>	229,17 $\pm$ 0,01 <sup>cA</sup>	155,45 $\pm$ 0,01 <sup>dB</sup>	67,82
TBHQ <sub>200</sub>	230,43 $\pm$ 0,09 <sup>cA</sup>	116,29 $\pm$ 0,23 <sup>eB</sup>	50,47
Extrato <sub>50</sub>	184,67 $\pm$ 0,02 <sup>eA</sup>	82,42 $\pm$ 0,36 <sup>hB</sup>	44,63
Extrato <sub>100</sub>	171,16 $\pm$ 0,01 <sup>gA</sup>	172,96 $\pm$ 0,01 <sup>bbB</sup>	101,05
Extrato <sub>200</sub>	166,06 $\pm$ 0,01 <sup>hA</sup>	166,76 $\pm$ 0,28 <sup>cA</sup>	100,42
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	173,93 $\pm$ 0,25 <sup>fA</sup>	99,94 $\pm$ 0,23 <sup>gB</sup>	57,45
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	186,36 $\pm$ 0,01 <sup>dA</sup>	105,80 $\pm$ 0,01 <sup>fB</sup>	56,77
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	249,79 $\pm$ 0,29 <sup>bA</sup>	167,50 $\pm$ 0,24 <sup>bB</sup>	67,05
TBHQ <sub>50</sub>	244,38 $\pm$ 0,41 <sup>dA</sup>	198,76 $\pm$ 0,19 <sup>aB</sup>	81,32
TBHQ <sub>100</sub>	229,17 $\pm$ 0,01 <sup>tgA</sup>	155,45 $\pm$ 0,01 <sup>cB</sup>	67,82
TBHQ <sub>200</sub>	230,43 $\pm$ 0,09 <sup>fA</sup>	116,29 $\pm$ 0,23 <sup>tb</sup>	50,47
Extrato <sub>50</sub>	240,53 $\pm$ 0,02 <sup>eA</sup>	119,58 $\pm$ 0,01 <sup>eB</sup>	49,72
Extrato <sub>100</sub>	194,03 $\pm$ 0,04 <sup>hA</sup>	93,98 $\pm$ 0,28 <sup>hB</sup>	48,44
Extrato <sub>200</sub>	265,78 $\pm$ 0,03 <sup>aA</sup>	84,73 $\pm$ 0,16 <sup>lB</sup>	31,87
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	248,10 $\pm$ 0,12 <sup>cA</sup>	126,44 $\pm$ 0,28 <sup>dB</sup>	50,96
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	228,32 $\pm$ 0,01 <sup>gA</sup>	100,10 $\pm$ 0,59 <sup>gB</sup>	43,85

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

**Tabela 10.** Conteúdo, em mg/kg, e percentual de retenção do isômero  $\delta$ -tocoferol do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	%
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	63,35 $\pm$ 0,01 <sup>bA</sup>	54,83 $\pm$ 0,09 <sup>bB</sup>	86,53
TBHQ <sub>50</sub>	66,54 $\pm$ 0,28 <sup>aA</sup>	60,92 $\pm$ 0,19 <sup>aB</sup>	91,54
TBHQ <sub>100</sub>	63,35 $\pm$ 0,25 <sup>bA</sup>	50,08 $\pm$ 0,08 <sup>dB</sup>	79,05
TBHQ <sub>200</sub>	63,80 $\pm$ 0,25 <sup>bA</sup>	48,42 $\pm$ 0,11 <sup>eB</sup>	75,88
Extrato <sub>50</sub>	55,46 $\pm$ 0,26 <sup>cA</sup>	44,75 $\pm$ 0,16 <sup>fB</sup>	79,97
Extrato <sub>100</sub>	49,19 $\pm$ 0,01 <sup>dA</sup>	48,31 $\pm$ 0,01 <sup>eA</sup>	98,21
Extrato <sub>200</sub>	49,15 $\pm$ 0,60 <sup>dB</sup>	52,29 $\pm$ 0,06 <sup>cA</sup>	106,40
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	55,14 $\pm$ 0,78 <sup>cA</sup>	45,95 $\pm$ 0,15 <sup>fB</sup>	83,33
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	54,53 $\pm$ 0,09 <sup>cA</sup>	45,00 $\pm$ 0,16 <sup>fB</sup>	82,50
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	63,35 $\pm$ 0,01 <sup>cA</sup>	54,83 $\pm$ 0,09 <sup>bB</sup>	86,53
TBHQ <sub>50</sub>	66,54 $\pm$ 0,28 <sup>abA</sup>	60,92 $\pm$ 0,19 <sup>aB</sup>	91,54
TBHQ <sub>100</sub>	63,35 $\pm$ 0,25 <sup>cA</sup>	50,08 $\pm$ 0,08 <sup>cB</sup>	79,05
TBHQ <sub>200</sub>	63,80 $\pm$ 0,25 <sup>cA</sup>	48,42 $\pm$ 0,11 <sup>deB</sup>	75,88
Extrato <sub>50</sub>	65,56 $\pm$ 0,02 <sup>bA</sup>	50,68 $\pm$ 0,08 <sup>cB</sup>	77,30
Extrato <sub>100</sub>	55,40 $\pm$ 0,45 <sup>eA</sup>	49,50 $\pm$ 0,25 <sup>cdB</sup>	89,35
Extrato <sub>200</sub>	67,91 $\pm$ 0,19 <sup>aA</sup>	38,83 $\pm$ 0,15 <sup>fB</sup>	57,17
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	65,95 $\pm$ 0,01 <sup>bA</sup>	56,03 $\pm$ 0,41 <sup>bB</sup>	84,96
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	60,33 $\pm$ 0,05 <sup>dA</sup>	47,22 $\pm$ 0,29 <sup>eB</sup>	78,27

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). Médias  $\pm$  DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey ( $p > 0,05$ ).

**Tabela 11.** Conteúdo, em mg/kg, e porcentual de retenção dos tocoferóis totais do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	%
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	371,70 ± 0,18 <sup>aA</sup>	269,34 ± 0,52 <sup>bB</sup>	84,77
TBHQ <sub>50</sub>	370,50 ± 1,23 <sup>aA</sup>	315,74 ± 0,74 <sup>aB</sup>	85,21
TBHQ <sub>100</sub>	349,50 ± 0,64 <sup>bA</sup>	247,27 ± 0,64 <sup>eB</sup>	70,74
TBHQ <sub>200</sub>	351,00 ± 0,06 <sup>bA</sup>	201,74 ± 1,27 <sup>fB</sup>	57,47
Extrato <sub>50</sub>	288,99 ± 0,44 <sup>cA</sup>	153,73 ± 0,93 <sup>iB</sup>	53,19
Extrato <sub>100</sub>	263,08 ± 0,05 <sup>eA</sup>	258,51 ± 0,48 <sup>dB</sup>	98,26
Extrato <sub>200</sub>	258,17 ± 1,00 <sup>fB</sup>	264,97 ± 0,26 <sup>cA</sup>	102,63
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	275,18 ± 1,29 <sup>dA</sup>	180,10 ± 0,59 <sup>hB</sup>	65,44
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	290,95 ± 0,12 <sup>cA</sup>	184,72 ± 0,66 <sup>gB</sup>	63,48
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	371,70 ± 0,18 <sup>bCA</sup>	269,34 ± 0,52 <sup>bB</sup>	84,77
TBHQ <sub>50</sub>	370,50 ± 1,23 <sup>cA</sup>	315,74 ± 0,74 <sup>aB</sup>	85,21
TBHQ <sub>100</sub>	349,50 ± 0,64 <sup>eA</sup>	247,27 ± 0,64 <sup>cB</sup>	70,74
TBHQ <sub>200</sub>	351,00 ± 0,06 <sup>eA</sup>	201,74 ± 1,27 <sup>eB</sup>	57,47
Extrato <sub>50</sub>	364,20 ± 0,22 <sup>dA</sup>	203,32 ± 0,36 <sup>eB</sup>	55,82
Extrato <sub>100</sub>	300,00 ± 0,36 <sup>gA</sup>	167,34 ± 0,57 <sup>gB</sup>	55,78
Extrato <sub>200</sub>	396,70 ± 0,34 <sup>aA</sup>	147,36 ± 1,10 <sup>hB</sup>	37,14
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	373,90 ± 0,15 <sup>bA</sup>	220,88 ± 0,52 <sup>dB</sup>	59,07
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	342,70 ± 0,33 <sup>fA</sup>	181,37 ± 1,38 <sup>fB</sup>	52,92

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

**Tabela 12.** Conteúdo, em UI/kg, e porcentual de retenção de vitamina E do óleo de soja adicionado de diferentes concentrações de TBHQ e extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST em 0 e 10 horas a 180°C.

Tratamentos	Tempos de aquecimento (horas)		
	0	10	%
<b>IAC Runner 886</b>			
OS	102,53 ± 0,03 <sup>aA</sup>	77,38 ± 0,19 <sup>bB</sup>	75,48
TBHQ <sub>50</sub>	102,87 ± 0,02 <sup>aA</sup>	92,09 ± 0,01 <sup>aB</sup>	89,52
TBHQ <sub>100</sub>	97,69 ± 0,04 <sup>bA</sup>	69,72 ± 0,12 <sup>cB</sup>	71,37
TBHQ <sub>200</sub>	97,65 ± 0,03 <sup>bA</sup>	58,66 ± 0,32 <sup>eB</sup>	60,06
Extrato <sub>50</sub>	81,45 ± 0,70 <sup>dA</sup>	42,01 ± 0,01 <sup>gB</sup>	51,58
Extrato <sub>100</sub>	73,16 ± 0,01 <sup>fA</sup>	67,39 ± 0,24 <sup>dB</sup>	92,10
Extrato <sub>200</sub>	72,66 ± 0,05 <sup>fB</sup>	76,03 ± 0,23 <sup>bA</sup>	104,65
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	77,36 ± 0,01 <sup>eA</sup>	53,07 ± 0,46 <sup>fB</sup>	68,61
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	83,55 ± 0,23 <sup>cA</sup>	53,62 ± 0,08 <sup>fB</sup>	64,18
<b>IAC-Tatu-ST</b>			
OS	102,53 ± 0,03 <sup>cA</sup>	77,38 ± 0,19 <sup>bB</sup>	75,48
TBHQ <sub>50</sub>	102,87 ± 0,02 <sup>bCA</sup>	92,09 ± 0,01 <sup>aB</sup>	89,52
TBHQ <sub>100</sub>	97,69 ± 0,04 <sup>eA</sup>	69,72 ± 0,12 <sup>cB</sup>	71,37
TBHQ <sub>200</sub>	97,65 ± 0,03 <sup>aA</sup>	58,66 ± 0,32 <sup>eB</sup>	60,06
Extrato <sub>50</sub>	100,63 ± 0,07 <sup>dA</sup>	54,80 ± 0,01 <sup>fB</sup>	54,45
Extrato <sub>100</sub>	85,27 ± 0,29 <sup>gA</sup>	40,83 ± 0,19 <sup>hB</sup>	47,88
Extrato <sub>200</sub>	109,89 ± 0,08 <sup>aA</sup>	39,27 ± 0,14 <sup>iB</sup>	35,74
Extrato <sub>50</sub> +TBHQ <sub>50</sub>	103,72 ± 0,08 <sup>bA</sup>	61,76 ± 0,13 <sup>dB</sup>	59,54
Extrato <sub>100</sub> +TBHQ <sub>100</sub>	94,32 ± 0,01 <sup>fA</sup>	52,92 ± 0,03 <sup>gB</sup>	56,11

OS: óleo de soja; TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de terc butil hidroquinona; TBHQ<sub>200</sub>: 200 mg/kg de terc butil hidroquinona; Extrato<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>200</sub>: 200 mg/kg de compostos fenólicos; Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub>: 50 mg/kg de compostos fenólicos + 50 mg/kg de TBHQ; Extrato<sub>100</sub>+TBHQ<sub>100</sub>: 100 mg/kg de compostos fenólicos + 100 mg/kg de TBHQ.

Médias ± DP seguidas por mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p > 0,05). Médias ± DP seguidas por mesma letra maiúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey (p > 0,05).

## 6 CONCLUSÕES

A extração das películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST com 80% de etanol possibilitou a produção de extratos com alto rendimento e consideráveis teores de compostos fenólicos.

A atividade antioxidante dos extratos avaliada pelos métodos *in vitro* DPPH, FRAP e ABTS destacou-se como similar ou superior a fontes tradicionais e alternativas de antioxidantes.

A evolução da oxidação lipídica avaliada em termos de índice de peróxidos, dienos conjugados, *p*-anisidina, valor total de oxidação (Totox) e estabilidade oxidativa destacou a eficiência antioxidante dos tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 em 5 e 10 horas de termoxidação, assim como o sinergismo entre o Extrato<sub>50</sub> da variedade IAC-Tatu-ST e o TBHQ<sub>50</sub> em 5 horas de termoxidação.

Os tratamentos Extrato<sub>100</sub> e Extrato<sub>200</sub> da variedade IAC Runner 886 e o tratamento Extrato<sub>50</sub>+TBHQ<sub>50</sub> proporcionaram eficiente retenção do teor de tocoferóis no óleo de soja, destacando-se, desta forma, o efeito protetor contra a oxidação lipídica conferida por estes tratamentos.

Foi possível observar, portanto, que os extratos de películas de amendoim das variedades IAC Runner 886 e IAC-Tatu-ST apresentaram importante atividade antioxidante, mesmo quando adicionados em baixas concentrações, ao serem capazes de retardar a oxidação lipídica em 5 e 10 horas de termoxidação a 180°C, e que, por esta razão, representam grande potencial como antioxidantes naturais, e como alternativa à utilização do antioxidante sintético TBHQ.

## REFERÊNCIAS

- ABU-REIDAH, I. M. et al. UHPLC/MS<sup>2</sup>-based approach for the comprehensive metabolite profiling of bean (*Vicia faba* L.) by-products: a promising source of bioactive constituents. **Food Research International**, Ontario, v. 93, p. 87-96, 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Informe técnico nº 11**, de 5 de outubro de 2004. Brasília, 2004. Dispõe sobre a utilização e descarte de óleos e gorduras utilizados para fritura. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 13 maio. 2018.
- AGOSTINI-COSTA, T. S. et al. Determinação de tanino em pedúnculo de caju: método da vanilina versus método do butanol ácido. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 763-765, 2003.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Efeito antioxidante do extrato de coentro e do palmitato de ascorbila na estabilidade oxidativa do óleo de girassol. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 67, n. 1, p. 34-38, 2008.
- AKAR, Z.; KÜÇÜK, M.; DOĞAN, H. A new colorimetric DPPH scavenging activity method with no need for a spectrophotometer applied on synthetic and natural antioxidants and medicinal herbs. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, Abingdon-on-Thames, v. 32, n. 1, p. 640-647, 2017.
- AKARANTA, O.; AKAHO, A. Synergic effect of citric acid and peanut skin extract on the oxidative stability of vegetable oil. **Journal of Applied Sciences & Environmental Management**, Grahamstown, v. 16, n. 4, p. 345-351, 2012.
- ALADEDUNYE, A. F. **Inhibiting thermo-oxidative degradation of oils during frying**. 2011. 67 f. Tese (Mestrado em Química e Bioquímica) - Department of Chemistry and Biochemistry, University of Lethbridge, 2011.
- ALHIBSHI, E. A.; IBRAHEIM, J. A.; HADAD, A. S. **Effect of heat processing and storage on characteristic and stability of some edible oils**. In: International conference on agriculture, environment and biological sciences, 6., 2016, Kuala Lumpur. *Anais eletrônicos...* Kuala Lumpur: 2016. Disponível em: < [http://iieng.org/images/proceedings\\_pdf/A1216008.pdf](http://iieng.org/images/proceedings_pdf/A1216008.pdf) >. Acesso em 21/03/2018.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY (AOCS). **Official and tentative methods: including additions and revisions**. 6 ed. Champaign, 2009.
- ANBUDHASAN, P. et al. Natural antioxidants and its benefits. **International Journal of Food and Nutritional Sciences**, Plainsboro, v. 3, n. 6, p. 225-232, 2014.
- ANDREO, D. Efeito antioxidante do gengibre (*Zingiber officinale*) em óleo de soja submetido ao aquecimento. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 2, p. 212. 2007.

ARYA, S. S.; SALVE, A. R.; CHAUHAN, S. Peanuts as functional food: a review. **Journal of Food Science and Technology**, New Delhi, v. 53, n. 1, p. 31-41, 2016.

AYALA, A.; MUÑOZ, M. F.; ARGUELLES, S. Lipid peroxidation: Production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, Austin, v. 2014, p. 1-31, 2014.

AZZI, A. Many tocopherols, one vitamin E. **Molecular Aspects of Medicine**, Boston, p. 1-12, 2017.

BRASIL. Resolução nº270, de 23 setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 184, 23 set. 2005. Seção I, p. 373-374.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos; altera a lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências, Brasília, DF, agosto 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 17 maio. 2018.

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

COELHO, E. M.; VIANA, A. C.; AZEVÊDO, L. C. Prospecção tecnológica para o aproveitamento de resíduos industriais, com foco na indústria de processamento de manga. **Caderno de Prospecção**, Salvador, v. 7, p. 550-560, 2014.

CORREIA, R.T.P. et al. Bioactive compounds and phenolic-linked functionality of powdered tropical fruits residues. **Food Science and Technology International**, Valencia, v.18, n. 6, p. 539-547, 2012.

BANSODE, R. R. et al. Evaluation of hypolipidemic effects of peanut skin-derived polyphenols in rats on western-diet. **Food Chemistry**, London, v. 135, n. 3, p. 1659-1666, 2012.

BARBOSA, K. B. F. et al. Estresse oxidativo: Conceito, implicações e fatores modulatórios. **Revista de Nutricao**, Campinas, v. 23, n. 4, p. 629-643, 2010.

BARBOSA, R. M.; HOMEM, B. F. M.; TARSITANO, M. A. A. Custo de produção e lucratividade da cultura do amendoim no município de Jaboticabal, São Paulo. **Ceres**, Viçosa, v. 61, n. 4, p. 475-481, 2014.

BARRIUSO, B.; ASTIASARÁN, I.; ANSORENA, D. A review of analytical methods measuring lipid oxidation status in foods: a challenging task. **European Food Research and Technology**, Dordrecht, v. 236, n. 1, p. 1-15, 2013.

- BARTOLINI, D. et al. Nonalcoholic fatty liver disease impairs the cytochrome P-450-dependent metabolism of  $\alpha$ -tocopherol (vitamin E). **The Journal of Nutritional Biochemistry**, Lexington, v. 47, p. 120-131, 2017.
- BENZIE, F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, Cambridge, v. 239, p. 70-76, 1996.
- BERNSTAD, A. K.; CÁNOVAS, A.; VALLE, R. Consideration of food wastage along the supply chain in lifecycle assessments: a mini-review based on the case of tomatoes. **Waste Management & Research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association**, London, v. 35 , n. 1, p. 29-39, 2017.
- BOLIGON, A. A. et al. Medicinal chemistry technical evaluation of antioxidant activity. **Medicinal Chemistry**, Washington, v. 4, n. 7, p. 517-522, 2014.
- BRAGA, G. C. et al. Extraction yield, antioxidant activity and phenolics from grape, mango and peanut agro-industrial by-products. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 46, n. 8, p. 1498-1504, 2016.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT-Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- BUBONJA-SONJE, M.; GIACOMETTI, J.; ABRAM, M. Antioxidant and antilisterial activity of olive oil, cocoa and rosemary extract polyphenols. **Food Chemistry**, London, v. 127, p. 1821-1827, 2011.
- BULGARELLI, E. M. B. **Caracterização de variedades de amendoim cultivadas em diferentes populações**. 2008. 48 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento Animal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2008.
- CAMARGO, A. C. et al. Gamma radiation effects on peanut skin antioxidants. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 13, n. 3, p. 3073-3084, 2012.
- CARTEA, M. E. et al. Phenolic compounds in *brassica* vegetables. **Molecules**, Basel, v. 16, n. 1, p. 251-280, 2011.
- CASAL, S. et al. Olive oil stability under deep-frying conditions. **Food and Chemical Toxicology**, Reus, v. 48, n. 10, p. 2972-2979, 2010.
- CHAWLA, P. et al. Synergistic antioxidant activity of lipoic, ferulic and ellagic acid. **International Journal for Pharmaceutical Research Scholars**, Ahmedabad, v. 6, n. 6, p. 2551-2556, 2015.
- CHEYNIER, V. Phenolic compounds: from plants to foods. **Phytochemistry Reviews**, Bethesda, v. 11, n. 2/3, p. 153-177, 2012.

CHUKWUMAH, Y.; WALKER, L, T.; VERGHESE, M. Peanut Skin Color: a biomarker for total polyphenolic content and antioxidative capacities of peanut cultivars. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v.10, p. 4941-4952, 2009.

CHUENCHOM, P. et al. Antioxidant capacity and phenolic content evaluation on peanut skins from 3 peanut types. **Chiang Mai Journal of Science**, Chiang Mai, v. 43, n. 1, p. 123-137, 2016.

COENTRÃO, P. **Avaliação de três técnicas de isolamento de polifenóis: aplicação em amostras de chocolate meio amargo**. 2005. 110 f Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento da safra brasileira de grãos: v. 4 - safra 2015/16: - quarto levantamento. Brasília, 2016. 154 p.

CORREIA, A. C. et al. Rapid quantification of polar compounds in thermo-oxidized oils by HPTLC-densitometry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Hoboken, v. 117, n. 3, p. 311-319, 2015.

COTIGUIBA, G. G. et al. Methods of the Antioxidant defense : a literature review. **UNOPAR Científica: ciências biológicas e da saúde**, Londrina, v. 15, n. 3, p. 231-238, 2013.

DEAN, L. L.; KLEVORN, C. M.; HESS, B. J. Minimizing the negative flavor attributes and evaluating consumer acceptance of chocolate fortified with peanut skin extracts. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 81, n. 11, p. 2824-2830, 2016.

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

DELFANIAN, K .; KENARI, R, E.; SAHARI, M, A. Utilization of Jujube Fruit (*Ziziphus mauritiana Lam.*) extracts as natural antioxidants in stability of frying oil. **International Journal of Food Properties**, London, v. 19, p. 789-801, 2016.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Antioxidant potential of oregano (*Oreganum vulgare L.*), basil (*Ocimum basilicum L.*) and thyme (*Thymus vulgaris L.*): application of oleoresins in vegetable oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 4, p. 955-959, 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**, Hoboken, v. 95, p. 2021-2027, 2015.

EERTMANS, F. et al. Validation of a potentiometric peroxide value (POV) assay for analysis of mineral oil with low oxidative content. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, Bhubaneswar, v. 5, n. 11, p. 395-402, 2013.

- FACHIN, G. M. et al. Características agrônômicas de seis cultivares de amendoim cultivadas em sistema convencional e de semeadura direta in conventional and no-tillage system. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 2, p. 165-172, 2014.
- FRANCO, D. et al. Optimization of antioxidants extraction from peanut skin to prevent oxidative processes during soybean oil storage. **LWT- Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 88, n. 2018, p. 1-8, 2018.
- FREITAS, I, R. et al. Effect of grape seed extract (*Vitislabrusca* L.) on soybean oil under thermal oxidation. **Nutrition & Food Science**, London, v. 47, n. 5. p. 610-622, 2017.
- FERREIRA, C. D. et al. Effects of the roasting process over the content of secondary metabolites from peanut grains (*Arachis hypogaea*. L) with different colorations of testa. **Journal of Food Quality**, London, v. 39, n. 6, p. 685-694, 2016.
- FRANÇA, L. M. **Desenvolvimento de sistema de análise por injeção sequencial para a determinação espectrofotométrica da capacidade antioxidante em bebidas empregando o radical derivado do N-fenil-1,4-fenilenodiamino**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- FRANCISCO, M. L. L. D.; RESURRECCION, A. V. A. Total phenolics and antioxidant capacity of heat-treated peanut skins. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 22, n. 1, p. 16-24, 2009.
- FREIRE, P. C. M. et al. Quality of deep frying oils and fats used in street-fairs in street-fairs in Goiânia, Brazil. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 33, n. 3, p. 569-576, 2013.
- GAAFAR, A. A.; MAHMOUD, K. M.; SALAMA, Z. A. Antioxidant potential activity and cytotoxicity effects of different parts of peanuts (*Arachis hypogea* L.). **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, Tiruchirapalli, v. 6, n. 3, p. 19-32, 2015.
- GAO, F.; BIRCH, J. Correction to: oxidative stability, thermal decomposition, and oxidation onset prediction of carrot, flax, hemp, and canola seed oils in relation to oil composition and positional distribution of fatty acids. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Hoboken, v. 118, p. 1042-1052, 2016.
- GARCÍA-MORENO, P. J. et al. Influence of the parameters of the Rancimat test on the determination of the oxidative stability index of cod liver oil. **LWT-Food Science and Technology**, London, v. 51, n. 1, p. 303-308, 2013.
- GHARBY, S. et al. The stability of vegetable oils (sunflower, rapeseed and palm) sold on the Moroccan market at high temperature. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, New Delhi, v. 5, p.47-54, 2014.

GIADA, M. L. R. Food phenolic compounds: main classes, sources and their antioxidant power. **Oxidative stress and chronic degenerative diseases: a role for antioxidants**. Rijeka: CRC Press, 2013. p.87-112.

GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO, A. et al. Tocopherol content in edible plant oils. **Polish journal of food and nutrition sciences**, Olsztyn, v. 57, n. 4, p. 157-161, 2007.

GODOY, E. R. **Indicadores de produtividade de genótipos de amendoim rasteiro cultivados em sistema de transição agroecológica**. 2016. 41 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal), Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2016.

GÓRNAŚ, P. Unique variability of tocopherol composition in various seed oils recovered from by-products of apple industry: rapid and simple determination of all four homologues ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ ) by RP-HPLC/FLD. **Food Chemistry**, London, v. 172, p. 129-134, 2015.

GRILO, E. C. et al. Alpha-tocopherol and gamma-tocopherol concentration in vegetable oils. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 34, n. 2, p. 379-385, 2014.

GUINAZI, M. et al. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

GUSTAVSSON, J. et al. **Global food losses and food waste: - extent, causes and prevention**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2011.

HA, H. V.; POKORNÝ, J.; SAKURAI, H. Peanut skin antioxidants. **Journal of Food Lipids**, Medford, v. 14, n. 3, p. 298-314, 2007.

HATHORN, C. S.; SANDERS, T. H. Flavor and Antioxidant Capacity of Peanut Paste and Peanut Butter Supplemented with Peanut Skins. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 77, n. 11, p. 407-411, 2012.

HERNÁNDEZ, M. L. et al. Vitamin E gamma-tocopherol reduces airway neutrophil recruitment after inhaled endotoxin challenge in rats and in healthy volunteer. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 60, p. 56-62, 2013.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. A. Food processing antioxidants. In: TOLDRA, F. (Org.). **Advances in food and nutrition research**. Valência: Elsevier, 2017. p. 31-64.

HOANG, V. H. et al. Antioxidant activity of peanut skin extracts from conventional and high-oleic peanuts. **Czech Journal of Food Sciences**, Praga, v. 26, n. 6, p. 447-457, 2008.

HOLSER, R. A. Near-infrared analysis of peanut seed skins for catechins. **American Journal of Analytical Chemistry**, Wuhan, v. 5, p. 378-383, 2014.

IRSHAD, M. et al. Comparative analysis of the antioxidant activity of cassia fistula extracts. **International Journal of Medicinal Chemistry**, London, v. 2012, p. 1-6, 2012.

ISELL, T. A.; ABBOTT, T. P.; CARLSON, K. D. Oxidative stability index of vegetable oils in binary mixtures with meadowfoam oil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 9, p. 115-123, 1999.

IAC-Instituto agronômico de Campinas. Centro de grãos e fibras. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/graos/amendoim.php>> Acesso em: 15 maio. 2018.

JIMÉNEZ, P. et al. Thermal stability of oils added with avocado (*Persea americana* cv. Hass) or olive (*Olea europaea* cv. *Arbequina*) leaf extracts during the French potatoes frying. **Food Chemistry**, London, v. 221, p. 123-129, 2017.

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

JORGE, N.; VERONEZIM C. M.; PEREIRA, D. Extracts of red peppers: antioxidant activity and sensory evaluation. **Nutrition & Food Science**, Bingley, v. 46, n. 2, p. 228-236, 2016.

JOSÉ, V. A. S. D. **Proantocianidinas. Efeito anti-inflamatório versus stress oxidativo**. 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz, Almada, 2014.

KARAKAYA, S.; ŞİMŞEK, Ş. Changes in total polar compounds, peroxide value, total phenols and antioxidant activity of various oils used in deep fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 88, n. 9, p. 1361-1366, 2011.

KHODDAMI, A.; WILKES, M. A.; ROBERTS, T. H. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. **Molecules**, Basel, v. 18, n. 2, p. 2328-2375, 2013.

KITTIPONGPITTAYA, K. et al. Prooxidant activity of polar lipid oxidation products in bulk oil and oil-in-water emulsion. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 89, n. 12, p. 2187-2194, 2012.

KUMAR, K. et al. Food waste: a potential bioresource for extraction of nutraceuticals and bioactive compounds. **Bioresources and Bioprocessing**, London, v. 4, n. 18, p. 1-14, 2017.

LABRINEA, E. P.; THOMAIDIS, N. S.; GEORGIU, C. A. Direct olive oil anisidine value determination by flow injection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 448, p. 201-206, 2001.

LARRAURI, M. et al. Chemical characterization and antioxidant properties of fractions separated from extract of peanut skin derived from different industrial processes. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 94, p. 964-971, 2016.

LATTANZIO, V. Phenolic compounds: introduction. In: RAMAWAT, K. G.; MÉRILLÓN, J. M. **Natural products**: phytochemistry, botany and metabolism of alkaloids, phenolics and terpenes. New York: Springer, 2013. p.1543-1580.

LEÓN, J, S, S. **Caracterização química e estabilidade oxidativa de produto reestruturado de frango sob a ação de embalagem ativa adicionada de extratos de resíduos agroindustriais**. Piracicaba, 2015.128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 2015.

LI, J. et al. Simultaneous analysis of tert -butylhydroquinone, tert -butylquinone, butylated hydroxytoluene, 2- tert -butyl-4-hydroxyanisole, 3- tert -butyl-4-hydroxyanisole,  $\alpha$ -tocopherol,  $\gamma$ -tocopherol, and  $\delta$ -tocopherol in edible oils by normal-phase high performance . **Food Chemistry**, London, v. 234, p. 205-211, 2017.

LI, X. et al. 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**, London, v. 237, p. 98-105, 2017.

LIN, C. S. K. et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels: current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 6, n. 2, p. 426-464, 2013.

LIN, D. et al. An Overview of plant phenolic compounds and their Importance in human nutrition and management of type 2 diabetes. **Molecules**, Basel, v. 21, n. 10, p. 1-19, 2016.

LOGANAYAKI, N.; SIDDHURAJU, P.; MANIAN, S. Antioxidant activity and free radical scavenging capacity of phenolic extracts from *Helicteres isora* L. and *Ceiba pentandra* L. **Journal of Food Science and Technology**, New Delhi, v. 50, n. 4, p. 687-695, 2013.

LÓPEZ, E. V.; BENITES, D. C.; PÁUCAR, G. R. Influence of the Rancimat parameters on the determination of oxidative stability index of *Sesamum Indicum* L. oil. **Scientia Agropecuaria**, Trujillo, v. 4, p. 173-180, 2013.

LOURENZANI, W. L.; LOURENZANI, A. E. B. S. Potencialidades do Agronegócio Brasileiro do Amendoim. In: **Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural**, 44, 2006. Anais do XLIV SOBER. Fortaleza: SOBER, 2006, 1 CD.

LUZIA, D, M, M e JORGE, N. Ação antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja sob processo de termoxidação. **Revista do Instituto Adolf Lutz**, São Paulo, v. 68, n. 1, p. 58-63, 2009.

MA, Y. et al. Peanut skins-fortified peanut butters: effect of processing on the phenolics content, fibre content and antioxidant activity. **Food Chemistry**, London, v. 145, p. 883-891, 2014.

MAO, S. et al. Antioxidant synergistic effects of osmanthus fragrans flowers with green tea and their major contributed antioxidant compounds. **Scientific Reports**, London, v. 7, n. 46501, p. 1-10, 2017

MARINOVA, E. M. et al. Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature. **Bulgarian Chemical Communications**, Sofia, v. 44, n. 1, p. 57-63, 2012.

MARTINS, L. M. **Ocorrência de fungos e aflatoxinas, cinética da degradação de aflatoxinas durante a torração e modelagem probabilística do risco de exposição pelo consumo de amendoim**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

MARTINS, N.; FERREIRA, I. C. F. R. Wastes and by-products: upcoming sources of carotenoids for biotechnological purposes and health-related applications. **Trends in Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 62, p. 33-48, 2017.

MARTINS, R. Cultivares de amendoim: um estudo sobre as contribuições da pesquisa pública paulista. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 37-49, 2006.

MARTYSIAK-ŻUROWSKA, D.; WENTA, W. A comparison of ABTS and DPPH methods for assessing the total antioxidant capacity of human milk. **Acta Scientiarum Polonorum: technologia alimentaria**, Poznań, v. 11, n. 1, p. 83-89, 2012.

MATHUR, P. et al. Tocopherols in the prevention and treatment of atherosclerosis and related cardiovascular disease. **Clinical Cardiology**, London, v. 38, n. 9, p. 570-576, 2015.

MBA, O. I.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. Thermostability and degradation kinetics of tocopherols and carotenoids in palm oil, canola oil and their blends during deep-fat frying. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 82, p. 131-138, 2017.

McDANIEL, K. A. et al. Compositional and mechanical properties of peanuts roasted to equivalent colors using different time/temperature combinations. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 77, n. 12, p. 1292-1298, 2012.

MEMON, N. N. et al. Impact of refrigerated storage on quality of oil from freshwater jarko (Wallago attu) fish. **Pakistan Journal of Analytical Environmental Chemistry**, Jamshoro, v. 11, n. 2, p. 37-43, 2010.

MESSA, C. A. Aspectos botânicos da cultura do amendoim. **Conexão Eletrônica**, Três Lagoas, v. 14, n. 1, p. 467-473, 2017.

- MIGUEL, M. G. et al. Stability of fried olive and sunflower oils enriched with *thymbra capitata* essential oil. **Czech Journal of Food Sciences**, Praga, v. 32, n. 1, p. 102-108, 2014.
- MIRANDA, A, R, F. **Avaliação da estabilidade físico-química de óleo alimentar suplementado com extrato de carqueja**. Leiria, 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Gestão da Qualidade e Segurança Alimentar) - Escola superior de turismo e tecnologia do mar, Instituto Politécnico de Leiria, Leiria, 2015.
- MLCEK, J. et al. Assessment of total polar materials in frying fats from czech restaurants. **Italian Journal of Food Science**, Pinerolo, v. 27, p. 32-37, 2015.
- MOIGRADEAN, D.; POIANA, M. A.; GOGOASA, I. Quality characteristics and oxidative stability of coconut oil during storage. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, Timișoara, v. 18, n. 4, p. 272-276, 2012.
- MUNEKATA, P. E. S. et al. Influence of peanut skin extract on shelf-life of sheep patties. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, Amsterdam, v. 6, n. 7, p. 586-596, 2016.
- MUSA, K. H.; ABDULLAH, A.; AL-HAIQI, A. Determination of DPPH free radical scavenging activity: application of artificial neural networks. **Food Chemistry**, London, v. 194, p. 705-711, 2016.
- NAHM, H.; JULIANI, H.; SIMON, J. Effects of selected synthetic and natural antioxidants on the oxidative stability of shea butter (*Vitellaria paradoxa* subsp. *paradoxa*). **Journal of Medicinally Active Plants**, Boston, v. 1, n. 2, p. 5-10, 2012.
- NAVARRO, M. et al. Physicochemical assessment and bioactive properties of condensed distillers solubles, a by-product from the sorghum bio-fuel industry. **Journal of Cereal Science**, Amsterdam, v. 72, p. 10-15, 2016.
- NEPOTE, V.; GROSSO, N. R.; GUZMÁN, C. A. Optimization of extraction of phenolic antioxidants from peanut skins. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Medford, v. 85, n. 1, p. 33-38, 2005.
- NÓBREGA, E, M. et al. The impact of hot air drying on the physical-chemical characteristics, bioactive compounds and antioxidant activity of acerola (*malphigia emarginata*) residue. **Journal of Food Processing and Preservation**, Hoboken, v. 39. p. 131-141, 2014.
- OLDONI, T. L. C. et al. Bioassay-guided isolation of proanthocyanidins with antioxidant activity from peanut (*Arachis hypogaea*) skin by combination of chromatography techniques. **Food Chemistry**, London, v. 192, p. 306-312, 2016.
- OLIVEIRA, G. L. S. Determination *in vitro* of the antioxidant capacity of natural products by the DPPH<sup>•</sup> method: review study. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Paulínia, v. 17, n. 1, p. 36-44, 2015.

ORACZ, J.; NEBESNY, E.; ŻYŻELEWICZ, D. Changes in the flavan-3-ols, anthocyanins, and flavanols composition of cocoa beans of different *Theobroma cacao* L. groups affected by roasting conditions. **European Food Research and Technology**, Wien, v. 241, n. 5, p. 663-681, 2015.

PATIL, D. Role of antioxidants in stability of edible oil. **Trends in Post Harvest Technology**, New Delhi, v. 1, n. 1, p. 68-73, 2014.

PAULILLO, L. F. et al. **Projeto pedagógico do curso de bacharelado em administração com linha de formação em sistemas agroindustriais**. 2015. 154 f. Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

PINTADO, M. E.; TEIXEIRA, J. A. Valorização de subprodutos da indústria alimentar: obtenção de ingredientes de valor acrescentado. **Boletim de Biotecnologia: série 2**, Porto, n. 6, p. 10-12, 2015.

PIZZOLITTO, R. O. et al. Activity of natural compounds from peanut skins on *Fusarium verticillioides* growth and fumonisin B<sub>1</sub> production. **Industrial Crops and Products**, Cambridge, v. 47, p. 286-290, 2013.

POIANA, M. Enhancing oxidative stability of sunflower oil during convective and microwave heating using grape seed extract. **International Journal of Molecular Science**, Basel, v. 13, n. 7, p. 9240-59, 2012.

PRUSAK, A. M. et al Characteristics of the peanut chain in Europe - implications for peanut allergy. **Acta Scientiarum Polonorum: technologia alimentaria**, Poznań, v. 13, n. 3, p. 321-333, 2014.

PRZYBYLSKI, R.; WU, J.; ESKIN, N, A, M. A Rapid method for determining the oxidative stability of oils suitable for breeder size samples. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 90, n. 7, p. 933-939, 2013.

RAMALHO, V. C.; SILVA, M. G.; JORGE, N. Influência do extrato de alecrim sobre a estabilidade do  $\alpha$ -tocoferol em óleo de soja submetido à termoxidação. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 17, n. 2, p. 197-202, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidant action of Rosemary extract in soybean oil submitted to thermoxidation. **Grasas y aceites**, Sevilla, v. 59, n. 2, p. 38-41, 2008.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. Exploitation of food industry waste for high-value products. **Trends in Biotechnology**, Cambridge, v. 34, n. 1, p. 58-69, 2016.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology Medicine**, Cambridge, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.

REDA, S. Y. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 31, n. 2, p. 475-480, 2011.

REISCHE, D.W; LILLARD, D. A; EITENMILLER, R. R. Antioxidantes. In: AKOH, C, C.; MIN, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

RICARDO, P. M. N. **Quantificação de astaxantina e  $\alpha$ -tocoferol em lagostim *Procambarus clarkii* e seus subprodutos por UHPLC-DAD e determinação da sua actividade antioxidante**. 2013. 117 fls. Dissertação (Mestrado em Segurança Alimentar), Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.

ROSALES-MARTÍNEZ, P. et al. Comparison between antioxidant activities of phenolic extracts from mexican peanuts, peanuts skins, nuts and pistachios. **Journal of the Mexican Chemical Society**, Ciudad de Mexico, v. 58, n. 2, p. 185-193, 2014.

SAMAVARDHANA, K. et al. Effects of extracting conditions on phenolic compounds and antioxidant activity from different grape processing byproducts. **International Food Research Journal**, Serdang, v. 22, n. 3, p. 1169-1179, 2015.

SANDERS, C. T.; DEMASIE, C. L.; KERR, W. L. Peanut skins-fortified peanut butters: effects on consumer acceptability and quality characteristics. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 59, n. 1, p. 222-228, 2014.

SANDERS, T. H. et al. Effect of blanching on peanut shelf-life. **Peanut Science**, Raleigh, n. 26, p. 8-13, 1999.

SAPONJAC, V. T. et al. Dried bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) extract fractions as antioxidants and cancer cell growth inhibitors. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 615-621, 2015.

SASIDHARAN, S. et al. Extraction, isolation and characterization of bioactive compounds from plants' extracts. **African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines**, Ile-Ife, v. 8, n. 1, p. 1-10, 2011.

SAYYAD, R.; JAFARI, S.; GOHMI, M. Thermoxidative stability of soybean oil by natural extracted antioxidants from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). **International Journal of Food Properties**, London, v. 20, n. 2, p. 436-446, 2017.

SCHIEBER, A.; STINTZING, F.; CARLE, R. By-products of plant food processing as a source of functional compounds-recent developments. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 12, n. 2001, p. 401-413, 2001.

SCHILLACI, C.; NEPRAVISHTA, R.; BELLOMARIA, A. Antioxidants in food and pharmaceutical research. **Albanian Journal of Pharmaceutical Sciences**, Tirane, v. 1, n. 15, p. 15-25, 2014.

SCHNEIDER, V. E. et al. Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada; 2012.

SHAHIDI, F.; WANASUNDARA, P. K. J. P. D. Extraction and analysis of lipids. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**, 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Antioxidants: regulatory status. **Bailey's industrial oil and fat products**, Hoboken: John Wiley, 2005. p. 491-512.

SHALABY, E. A.; SHANAB, S. M. M. Comparison of DPPH and ABTS assays for determining antioxidant potential of water and methanol extracts of *Spirulina platensis*. **Indian Journal of Marine Sciences**, New Delhi, v. 42, n. 5, p. 556-564, 2013.

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**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, M, C. Use of the jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 55, p. 203-209, 2014.

SILVA, S, A. **Óleos vegetais extraídos a frio comercializados na cidade de São Paulo: avaliação das características de identidade e qualidade e da ocorrência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2015. 129 f. Dissertação (Mestrado em Nutrição em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SIMIÃO, J. **Gerenciamento de resíduos sólidos industriais em uma empresa de usinagem sobre o enfoque da produção mais limpa**. 2011. 169 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SINGH, G. et al. A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents. **Food and Chemical Toxicology**, London, v. 45, n. 9, p. 1650-1661, 2007.

SINGH, P. et al. Antioxidant and antibacterial activity of *Jurinea dolomiaea* boiss extracts. **International Journal of Life-Sciences Scientific Research**, Makhdoompur, v. 1, n. 2, p. 74-78, 2015.

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

SIZENANDO, C, I, T. **Estimativa de produção de genótipos de amendoim inoculados com isolados de *Bradyrhizobium***. 2015. 48 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Melhoramento vegetal), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2015.

- SKOWYRA, M. **Antioxidant properties of extracts from selected plant materials (*Caesalpinia spinosa*, *Perilla frutescens*, *Artemisia annua* and *Viola wittrockiana*) in vitro and in model food systems**. 2014. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnica de Catalunya, Barcelona, 2014.
- SOCACI, S. A. et al. Food wastes as valuable sources of bioactive molecules. In: SHIOMI, N.; WAISUNDARA, V. (Org.). **Super food and functional food: - the development of super foods and their roles as medicine**. Rijeka: InTech, 2017. p. 75-93.
- SOHAIB, M. et al. Oxidative stability and lipid oxidation flavoring volatiles in antioxidants treated chicken meat patties during storage. **Lipids in Health and Disease**, London, v. 16, n. 1, p. 1-10, 2017.
- SONG, J. H. et al. Monitoring changes in acid value, total polar material, and antioxidant capacity of oils used for frying chicken. **Food Chemistry**, London, v. 220, p. 306-312, 2017.
- SOUZA, W. **Avaliação da atividade antioxidante e compostos fenólicos de extratos vegetais**. 2013. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.
- SULIEMAN, A. M. E. et al. Effect of incorporation of peanut skin flour to the production of wheat bread. **Food and Public Health**, Rosemead, v. 4, n. 2, p. 49-53, 2014.
- SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A. et al. DEtermination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods. **Talanta**, Cambridge, v. 76, n. 4, p. 899-905, 2008.
- TABEE, E. **Lipid and phytosterol oxidation in vegetable oils and fried potato Products**. 2008. 65 f. Tese - Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala, 2008.
- TAGHVAEI, M.; JAFARI, S. M. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 52, n. 3, p. 1272-1282, 2015.
- TATSUNO, T. et al. Anti-inflammatory and anti-melanogenic proanthocyanidin oligomers from peanut skin. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, Tokyo, v. 35, p. 909-916, 2012.
- TEDESCO, M, P. **Desenvolvimento e caracterização de matrizes poliméricas como veículo de componentes ativos do extrato etanólico da película de amendoim**. Pirassununga, 2015.82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2015.

TEMBO, D.D.T; HOLMES, M.J.; MARSHALL, L. J. Effect of thermal treatment and storage on bioactive compounds, organic acids and antioxidant activity of baoba fruit (*Adansonia digitata*) pulp from Malawi. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v.58, p. 40-51, 2017.

THORAT, I. D. et al. Antioxidants, their properties, uses in food products and their legal implications. **International Journal of Food Studies**, Porto, v. 2, p. 81-104, 2013.

TIAN, X. Food processing by-products as natural sources of antioxidants : a mini review. **Advances in Food Technology and Nutritional Sciences**, Hyderabad, v. 2, p. 7-17, 2016.

TIMILSENA, Y. P. et al. Physicochemical and thermal characteristics of australian chia seed oil. **Food Chemistry**, London, v. 228, p. 394-402, 2017.

TINOCO, J. E.; KRAEMER, P. **Contabilidade e gestão ambiental**. 2 ed. São Paulo: Atlas, 2004. 303 p.

TOMPKINS, C.; PERKINS, E. G. The evaluation of frying oils with the *p*-anisidine value. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 76, n. 8, p. 945-947, 1999.

TOURNOUR, H. H. Skin and grape seed extract as an antioxidant fr mechanically deboned chicken meat, during frozen storage. (Doctor of Philosophy in Food Consumption and Nutrition Science) - Faculty of Nutrition and Food Science, Universidade do Porto, 2014.

TSAO, R. Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols. **Nutrients**, Basel, v. 2, n. 12, p. 1231-1246, 2010.

TUAN, H. Q. **Characterization of natural edible oils regarding their quality and safety related constituents**. 2011. 64 f. (Master thesis) - Departament of Food Sciences and Technology, University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna, 2011.

UNESP, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, **ESTAT - Sistema para Análises Estatísticas**, Versão 2.0, Jaboticabal, 1999, 1 disquete.

URREA-VICTORIA, V. et al. **Ensaio antioxidante em microplaca do poder de redução do ferro ( FRAP ) para extratos de algas**. São Paulo: USP, Instituto de Biociências, 2016.

VACLAVIK, L. et al. Rapid monitoring of heat-accelerated reactions in vegetable oils using direct analysis in real time ionization coupled with high resolution mass spectrometry. **Food Chemistry**, London, v. 138, n. 4, p. 2312-2320, 2013.

VASKOVA, H.; BUCKOVA, M. Thermal degradation of vegetable oils: spectroscopic measurement and analysis. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 100, p. 630-635, 2015.

VENKATESH, R. ; SOOD, D. **A Review of the physiological implications of antioxidants in food.** 2011. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculty of the Worcester, Polytechnic Institute, Worcester, 2011.

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

VODNAR, D. C. et al. Identification of the bioactive compounds and antioxidant, antimutagenic and antimicrobial activities of thermally processed agro-industrial waste. **Food Chemistry**, London, v. 231, p. 131-140, 2017.

VICENTE, J. R.; SAMPAIO, R. M. Impactos econômicos de inovações agrícolas: o caso de cultivares de amendoim no estado de São Paulo. **Economia Agrícola**, São Paulo, v. 60, n. 2, p. 9-22, 2013.

WANG, D. et al. SGD1, a key enzyme in tocopherol biosynthesis, is essential for plant development and cold tolerance in rice. **Plant Science**, Amsterdam, v. 260, p. 90-100, 2017.

Wang, Y. et al. Anthocyanin-rich extracts from blackberry, wild blueberry, strawberry, and chokeberry: Antioxidant activity and inhibitory effect on oleic acid-induced hepatic steatosis in vitro. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Medford, v 96, p. 2494–2503, 2016.

WANG, S. S. et al. Phytochemical profiles, antioxidant and antimicrobial activities of three *Potentilla* species. **Complementary and Alternative Medicine**, London, v. 13, n. 321, p. 1-11, 2013.

WONG, C. W. et al. A FRAP assay at pH 7 unveil extra antioxidant activity from green, black, white and rooibos tea but not apple tea. **Food and Nutrition Report**, London, v. 1. n 1, p. 1-8, 2015.

WASOWICZ, E. et al. Oxidation of lipids in food. **Journal of Food and Nutrition Sciences**, New York, v. 13, p. 87-100, 2004.

WILKINSON, J. et al. Perspectivas de investimento em agronegócio: novas commodities. Rio de Janeiro: Fundação Universitária José Bonifácio; 2009.

WIN, M. M. et al. Effects of roasting on phenolics composition and antioxidant activity of peanut (*Arachis hypogaea* L.) kernel flour. **European Food Research and Technology**, Bethesda, v. 233, n. 4, p. 599-608, 2011.

XIE, J. **Evidence for multiple oxidation pathways from non-volatile products of methyl linoleate.** 2015. 146 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Graduate School-New Brunswick Rutgers, New Brunswick, 2015.

YADAV, D. N.; YOGESH, K.; ASWANI, A. Antioxidant activity of peanut (*Arachis Hypogaea* L.) skin extract : application in soybean and mustard oil. **International Journal of Food Processing Technology**, Richmond, v. 1, p. 26-31, 2014.

YANISHLIEVA, N. V.; MARINOVA, E. M. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Medford, v. 103, n. 11, p. 752-767, 2001.

YE, F.; ASTETE, C. E.; SABLIOV, C. M. Entrapment and delivery of  $\alpha$ -tocopherol by a self-assembled, alginate-conjugated prodrug nanostructure. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 72, p. 62-72, 2017.

YEHYE, W. A. et al. Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): a review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Chatenay-Malabry, v. 101, p. 295-312, 2015.

YU, J. et al. Peanut skin procyanidins: composition and antioxidant activities as affected by processing. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 19, n. 4, p. 364-371, 2006.

ZAUNSCHIRM, M. et al. Contribution of the Ratio of Tocopherol Homologs to the Oxidative Stability of Commercial Vegetable Oils. **Molecules**, Basel, v. 23, n. 206, p. 1-15, 2018.

ZORZETE, P. et al. Fungi, mycotoxins and phytoalexin in peanut varieties, during plant growth in the field. **Food Chemistry**, London, v. 129, n. 3, p. 957-964, 2011.

ZOU, Y. et al. Antioxidant activity and phenolic compositions of lentil (*Lens culinaris* var. Morton) extract and its fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, n. 3, p. 2268-2276, 2011.

## APÊNDICES

**Apêndice 1.** Análises de variância para índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), *p*-anisidina (PA), valor de Totox (VT), compostos polares totais (CPT) e estabilidade oxidativa (EO) do óleo de soja adicionado de extrato de películas de amendoim da variedade IAC Runner 886.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios					
		IP	DC	PA	VT	CPT	EO
Tratamentos	8	6,3656**	2,2013**	40,4978**	112,2715**	4,0046**	19,7964**
Tempos	2	49,8146**	18,5274**	1891,031**	3311,362**	16,463**	105,4664**
Tratamentos x Tempos	16	3,7861**	0,8298**	11,2473**	39,0507**	3,5046**	5,6908**
Resíduo	27	0,0115	0,0126	0,204	0,3267	0,037	0,4413
Desvio padrão		0,10	0,11	0,45	0,57	0,19	0,66
Coef. de variação (%)		3,04	7,07	3,00	2,58	1,49	9,65

\*\*teste significativo ( $p < 0,01$ )

**Apêndice 2.** Análises de variância para índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), *p*-anisidina (PA), valor de Totox (VT), compostos polares totais (CPT) e estabilidade oxidativa (EO) e estabilidade oxidativa (EO) do óleo de soja adicionado de extrato de películas de amendoim da variedade IAC-Tatu-ST.

Causas de variação	G.L	Quadrados médios					
		IP	DC	PA	VT	CPT	EO
Tratamentos	8	14,3375**	0,1314**	3,3972**	48,7035**	9,4167**	14,0661**
Tempos	2	143,5585**	6,1271**	1549,932**	3949,477**	15,0417**	190,6747**
Tratamentos x Tempos	16	8,3352**	0,0732**	2,7474**	31,1588**	5,2917**	5,3067**
Resíduo	27	0,0269	0,0151	0,1888	0,3325	0,7315	0,2734
Desvio padrão		0,16	0,12	0,44	0,58	0,86	0,52
Coef. de variação (%)		3,63	13,15	3,27	2,59	6,36	7,13

\*\*teste significativo ( $p < 0,01$ )

**Apêndice 3.** Análises de variância  $\alpha$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol, tocoferóis totais (TT) e vitamina E do óleo de soja adicionado de extrato de películas de amendoim da variedade IAC Runner 886.

Causas de variação	G.L	Quadrados médios				
		$\alpha$ -tocoferol	$\gamma$ -tocoferol	$\delta$ -tocoferol	TT	vitamina E
Tratamentos	8	179,5046**	3812,6231**	107,86**	7028,854**	563,6391**
Tempos	1	1166,792**	36109,5006**	544,0556**	61365,2**	4398,342**
Tratamentos x Tempos	8	64,7719**	1703,7937**	34,2242**	2946,269**	217,4666**
Resíduo	18	0,1343	0,1473	0,1989	0,5455	0,1562
Desvio padrão		0,37	0,39	0,45	0,74	0,40
Coef. de variação (%)		0,80	0,22	0,83	0,27	0,52

\*\*teste significativo ( $p < 0,01$ )

**Apêndice 4.** Análises de variância  $\alpha$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol, tocoferóis totais (TT) e vitamina E do óleo de soja adicionado de extrato de películas de amendoim da variedade IAC-Tatu-ST.

Causas de variação	G.L.	Quadrados médios				
		$\alpha$ -tocoferol	$\gamma$ -tocoferol	$\delta$ -tocoferol	TT	vitamina E
Tratamentos	8	139,569**	2142,782**	55,8907**	4162,421**	395,876**
Tempos	1	3702,52**	104052,5**	1487,259**	178071,1**	13390,73**
Tratamentos x Tempos	8	100,8869**	1490,524**	50,2497**	2907,872**	274,8578**
Resíduo	18	0,0849	0,1704	0,1791	0,5014	0,1012
Desvio padrão		0,29	0,41	0,42	0,71	0,32
Coef. de variação (%)		0,62	0,23	0,74	0,25	0,40

\*\*teste significativo ( $p < 0,01$ )