



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

Moises Santos dos Reis

Avaliação da estabilidade oxidativa de azeite de dendê, submetido ao armazenamento acelerado, na presença de extrato da casca de cebola (*Allium cepa* L.)

Salvador
2017

Moises Santos dos Reis

Avaliação da estabilidade oxidativa de azeite de dendê, submetido ao armazenamento acelerado, na presença de extrato da casca de cebola (*Allium cepa* L.)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof.^a Dra Mariângela Vieira Lopes Silva
Co-orientadora: Prof.^a Dra. Deusdélia Teixeira Almeida

Salvador
2017

Ficha Catalográfica
Biblioteca Prof. Edivaldo Machado Boaventura

Reis, Moisés Santos dos.

Avaliação da estabilidade oxidativa de azeite de dendê, submetido ao armazenamento acelerado, na presença de extrato da casca de cebola (*Allium cepa* L.) / Moisés Santos dos Reis. – Salvador, 2017.

70fls. il:.

Orientadora: Mariângela Vieira Lopes Silva
Co-orientadora: Deusdélia Teixeira Almeida

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Campus I. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, 2017.

1. Oxidação lipídica. 2. *Elaeis guineenses*. 3. Cebola. 4. Antioxidante. I. Silva, Mariângela Vieira Lopes. II. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Campus I.

CDD : 540

Este trabalho é dedicado à Profª Mariângela como um fruto de um cultivo árduo que é uma pesquisa, pois não deixou de cuidar da semente que foi plantada em seu solo. Dedico também a todos os mestres que buscam vislumbrar aos olhos dos discentes aquilo que as letras às vezes ocultam, mesmo tendo tão poucos recursos para isso.

*“E ele, despertando, repreendeu o vento, e disse ao mar: Cala-te,
aquieta-te. E o vento se aquietou, e houve grande bonança”*

Marcos 4:39

AGRADECIMENTOS

“O Senhor é o meu pastor, nada me faltará” Salmo 23:1. Assim inicio meus agradecimentos, pois desde antes de iniciar o mestrado, ao término da graduação, Deus já havia preparado tudo e dessa forma louvo o seu nome primeiramente!!!

Agradeço ao PGQA pela oportunidade concedida pela formação e conhecer com mais profundidade a ciência da Química, bem como a infraestrutura e a equipe de professores disponibilizados sempre dispostos a colaborar com meu crescimento acadêmico.

Com muito carinho e respeito agradeço à minha orientadora Prof^a Mariângela Vieira Lopes da Silva pelo conhecimento, oportunidades, acolhimento em seu laboratório, acompanhamento, dedicação e paciência, agradeço também à co-orientadora Prof.^a Deusdélia Teixeira Almeida pela atenção, conhecimento, disponibilidade, oportunidades. Estas docentes tiveram um papel de grande importância em meu aprendizado na pesquisa, ensino e extensão, pois pude desfrutar de elementos essenciais para compreensão da ciência dos lipídios, precisamente o azeite de dendê.

Agradeço a minha mãe Enedina Aquino Santos dos Reis que esteve em todo tempo me apoiando e contribuindo com toda ajuda necessária que assim precisei durante esses dois anos dessa caminhada acadêmica, também agradeço aos meus irmãos pelo carinho e atenção dispensada.

Ao Grupo de Pesquisa em Alimentos e Nutrição (GPAN), ao iniciar o trabalho com os colegas Gabriel, Tâmires e Andréa, que transmitiram a prática das análises do óleo de palma, bem como a Ana Amélia que colaborou também nas análises e aos demais colegas de laboratório do GPAN que me ajudaram de forma diversas. Agradeço às meninas da UFBA e ao Professor Lafaiete que me ajudaram no laboratório e nas análises realizadas com as amostras neste campus.

Agradeço aos colegas da Biblioteca, onde trabalho, pela compreensão e colaboração durante esses dois anos de Mestrado.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a UNEB que mais uma vez me acolhe e permite conhecer um pouco mais do universo acadêmico.

RESUMO

O azeite de dendê (ADB), conhecido também como óleo de palma bruto (*Elaeis guineenses*) possui larga utilização na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e de biocombustíveis. Pesquisas estudam os processos de oxidação deste óleo. A composição peculiar destacada pelo equilíbrio entre ácidos graxos saturados e insaturados, bem como seus antioxidantes naturais representados pelos carotenoides, tocoferóis e tocotrienóis, confere ao óleo de palma elevada estabilidade oxidativa. A fritura acelera o processo oxidativo e o armazenamento em condições inapropriadas também contribui para a perda da qualidade do ADB. Assim, a presente proposta avaliou o extrato da casca da cebola (ECC) amarela como fonte de antioxidantes naturais, notadamente a quercetina com o objetivo de retardar e/ou evitar a oxidação do ADB durante o armazenamento acelerado em estufa a 63° C. Foi feito um planejamento fatorial com dois níveis (2²), sendo as variáveis independentes a concentração do ECC e tempo de armazenamento. Os valores correspondentes para a primeira variável foram 200 mg.Kg⁻¹ (mínimo) e 1000 mg.Kg⁻¹ (máximo), já para a segunda variável foi atribuído os valores de 24 h (mínimo) e 96 h (máximo), o ponto central foi feito em triplicata com valores de 600 mg.Kg⁻¹ e 60 h. Os testes foram realizados, em estufa a 63 °C, e consistiu de duas etapas: a) armazenamento do ADB por um período fixo de 12 dias (equivalendo a 12 meses), variando a concentração de ECC de 60 a 340 mg.Kg⁻¹; b) teste considerando uma amostra de ADB (controle), uma adicionada de ECC, na concentração de 200 mg.Kg⁻¹, e a outra adicionada de padrão quercetina nessa mesma concentração. O armazenamento acelerado dessas amostras foi interrompido aos 3, 6 e 12 dias para análise de índice de acidez -IA (%), índice de peróxido- IP (meq O₂/ kg⁻¹), carotenoides (ppm), dienos e trienos conjugados e perfil de ácidos graxos (%). Para obtenção do extrato (ECC), foram maceradas cascas da cebola em etanol a 90% por 48 h, seguida de rotaevaporação e posterior liofilização. Foram determinados no ECC, teor de fenólicos totais (Folin Ciocalteou), de quercetina e atividade antioxidante por DPPH. Os resultados mostraram que o IP, dienos e trienos conjugados nas amostras contendo ECC foram menores (p<0,05) que no controle. A acidez não foi bom indicador do processo de oxidação. Os carotenoides não apresentaram variação ao longo do tempo de armazenamento entre as amostras (controle, extrato, padrão quercetina), exceto para 12° dias onde o controle apresentou perdas (p<0,05). O perfil de ácidos graxos não foi alterado nas amostras submetidas às condições experimentais propostas. O extrato da casca de cebola apresentou elevada capacidade antioxidante, notadamente para o IC₅₀ do método de DPPH e a concentração 200 mg.Kg⁻¹ foi considerada suficiente para retardar reações de oxidação, no período de 12 dias de armazenamento acelerado. Devido a permanência dos carotenoides nas amostras até o final do tempo de armazenamento acelerado, supõe-se efeito sinérgico antioxidante sobre o ADB.

Palavras chave: *Elaeis guineenses*, oxidação lipídica, cebola, antioxidante

ABSTRACT

Palm oil (ADB), also known as crude palm oil (*Guinean Elaeis*) is widely used in the food, pharmaceutical, cosmetic and biofuel industries. Research studies the oxidation processes of this oil. The peculiar composition highlighted by the balance between saturated and unsaturated fatty acids, as well as their natural antioxidants represented by carotenoids, tocopherols and tocotrienols, gives palm oil high oxidative stability. Frying accelerates the oxidative process and storage under inappropriate conditions also contributes to the loss of ADB quality. Thus, the present proposal evaluated yellow onion peel extract (ECC) as a source of natural antioxidants, notably quercetin with the objective of delaying and / or avoiding oxidation of ADB during accelerated storage in a greenhouse at 63° C. A two-level factorial design were performed (2^2), with the independent variables being the ECC concentration and storage time. The corresponding values for the first variable were 200 mg. Kg⁻¹ (minimum) and 1000 mg. Kg⁻¹ (maximum), whereas for the second variable the values of 24 h (minimum) and 96 h (maximum) were assigned, the center point was made in triplicate with values of 600 mg.kg⁻¹ and 60 h. The tests were carried out in a greenhouse at 63 °C and consisted of two steps: a) storage of the ADB for a fixed period of 12 days (equivalent to 12 months), varying the concentration of ECC from 60 to 340 mg.kg⁻¹; b) test considering a sample of ADB (control), one added ECC, in the concentration of 200 mg. Kg⁻¹, and the other added with quercetin standard in that same concentration. The accelerated storage of these samples was interrupted at 3, 6 and 12 days for analysis of acidity index -IA (%), peroxide-IP index (meq O₂ / kg⁻¹), carotenoids (ppm), conjugated dienes and trienes and profile of fatty acids (%). For obtaining the extract (ECC), onion peels were macerated in ethanol at 90% for 48 h, followed by rotaevaporação and subsequent freeze-drying. Total phenolic content (Folin Ciocalteou), quercetin and antioxidant activity by DPPH were determined in ECC. The results showed that the IP, conjugated dienes and trienes in the samples containing ECC were smaller ($p < 0.05$) than in the control. The acidity was not a good indicator of the oxidation process. The carotenoids did not show any variation over the storage time between samples (control, extract, quercetin standard), except for the 12th days where the control presented losses ($p < 0.05$). The fatty acid profile was not altered in the samples submitted to the proposed experimental conditions. Onion peel extract presented high antioxidant capacity, not IC 50 of the DPPH method and the concentration 200 mg. Kg⁻¹ was developed to retard oxidation reactions without a period of 12 days of accelerated storage. Due to the presence of carotenoids in the samples until the end of the accelerated storage time, an antioxidant synergistic effect on the ADB is assumed.

Keywords: *Elaeis guineenses*, lipid oxidation, onion, antioxidant

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Lipídios.....	16
2.1.1 Classificação dos Lipídios.....	21
2.2 Azeite de dendê.....	21
2.2.1 Importância econômica e regional.....	26
2.2.2 Composição química do ADB.....	28
2.2.3 Alterações durante o armazenamento e aquecimento do ADB.....	29
2.2.3.1 Principais reações de oxidação do ADB.....	30
2.2.4 Antioxidantes.....	32
2.2.4.1 Casca da cebola (<i>Allium cepa</i> L.) como fonte de antioxidante.....	34
2.3 Medida da Oxidação lipídica.....	37
2.3.1 Indicadores da Oxidação Lipídica.....	37
2.3.1.1 Dienos e Trienos.....	38
2.3.1.2 Hidroperóxidos lipídicos.....	38
2.3.2 Produtos secundários da oxidação de lipídios.....	39
2.3.2.1 Produtos Voláteis.....	39
2.3.3. Métodos de Determinação da Oxidação Lipídica.....	39
3. OBJETIVOS.....	41
3.1 Objetivo Geral.....	41
3.2 Objetivos Específicos.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Amostragem.....	42
4.2 Equipamentos.....	42
4.3 Procedimentos.....	42
4.3.1 Elaboração do extrato da casca da cebola.....	42
4.3.2 Planejamento experimental.....	43
4.3.3 Teste de oxidação em estufa (Armazenamento acelerado em estufa).....	44
4.3.3.1 Teste univariado variando a concentração de ECC.....	44
4.3.3.2 Teste univariado variando o tempo de armazenamento acelerado.....	45
4.3.4 Determinações físico-químicas no ADB.....	45
4.3.4.1 Índice de Acidez.....	45
4.3.4.2 Índice de Peróxido.....	45
4.3.4.3 Carotenoides totais.....	45
4.3.4.4 Dienos e trienos conjugados.....	46
4.3.4.5 Composição em ácidos graxos.....	46
4.3.5 Determinações físico-químicas no extrato da casca da cebola.....	47
4.3.5.1 Determinação de compostos fenólicos totais.....	47
4.3.5.2 Determinação de Quercetina.....	47

4.3.5.3 Determinação da atividade antioxidante com DPPH	47
4.3.6 Tratamento estatístico dos dados	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Extrato da casca da cebola.....	49
5.1.1. Determinação da concentração de quercetina	49
5.1.2 Concentração de Fenólicos Totais (FT).....	50
5.1.3 Atividade antioxidante DPPH	50
5.2 Planejamento experimental.....	51
5.3 Armazenamento acelerado em estufa	53
5.3.1 Teste variando a concentração do extrato / Efeito da concentração do extrato.....	53
5.3.2 Teste variando o tempo de armazenamento / Efeito do tempo de armazenamento	54
5.3.2.1 Resultados dos índices de acidez e peróxidos	54
5.3.2.2 Resultados dos dienos e trienos conjugados e dos carotenoides	56
5.3.2.3 Resultado dos ácidos graxos.....	58
6. CONCLUSÕES	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura, diferenças entre as ligações duplas <i>cis e trans</i> , em ácidos graxos insaturados e pontos de fusão (PF) dos ácidos oleico, elaídico e esteárico.....	19
Figura 2. O sistema pentadieno do ácido graxo poli-insaturado, ácido linoleico.....	20
Figura 3. Dendzeiro (<i>Elaeis guineensis</i> Jaquim)	22
Figura 4. Cacho de dendê (A). Polpa e semente do fruto do dendzeiro (B). (<i>Elaeis guineensis</i> Jaquim).	22
Figura 5. Fluxograma do Processo do refinamento do óleo de palma	24
Figura 6. Fração do óleo de palma: Oleína e Estearina.....	25
Figura 7. Aplicações específicas nos alimentos do ADB e suas frações.....	26
Figura 8. Esquema Geral do Mecanismo da Oxidação	31
Figura 9-A. A cebola com casca.....	34
Figura 9-B. As cores da cebola: Amarela, Vermelha e branca	34
Figura 10. Estrutura Química das principais classes de flavonoides.....	36
Figura 11. Estrutura básica dos flavonóis (a). A quercetina possui substituintes - OH nas posições 3, 5, 7, 3', 4' (b).	37
Figura 12. Curva analítica da quercetina.....	49
Figura 13. Curva analítica de ácido gálico	50
Figura 14. Diagramas de Pareto para as variáveis massa de extrato e tempo de armazenamento acelerado.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomes sistemáticos, comuns e numéricos dos ácidos graxos encontrados em alimentos.....	18
Tabela 2. Operação de refinação e impurezas do óleo de palma.....	24
Tabela 3. Classificação do óleo de palma bruto e oleína de palma bruta comercializada em Salvador-Bahia	27
Tabela 4. Composição dos ácidos graxos e glicerídeos no óleo de palma	29
Tabela 5. Domínio experimental para as variáveis independentes em estudo	43
Tabela 6. Planejamento experimental completo 2^2 , valores codificados e reais	44
Tabela 7. Resposta do planejamento experimental.....	51
Tabela 8. Indicadores físico químicos de ADB, variando a concentração de ECC, submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63° C, durante 12 dias	53
Tabela 9. Perfil (média \pm desvio padrão) de acidez e peróxido de ADB submetido a 12 dias de armazenamento acelerado em estufa a 63°C.....	55
Tabela 10. Perfil (média \pm desvio padrão) de dienos e trienos conjugados em ADB submetidos a 12 dias de armazenamento acelerado em estufa a 63°C	56
Tabela 11. Perfil (média \pm desvio padrão) de carotenoides de ADB durante 12 dias de armazenamento acelerado em estufa a 63°C	58
Tabela 12. Perfil de ácido graxo (%) de ADBs, variando a concentração de ECC, submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63° C, durante 12 dias	60
Tabela 13. Perfil de ácidos graxos (%) dos azeites de dendê submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63° C, durante 12 dias	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ADB	Azeite de Palma Bruto
ANOVA	Análise de Variância
BHA	Butil Hidroxianisol
BHT	Butil Hidroxitolueno
CEASA	Centro de Abastecimento de Salvador
CFF	Cachos de Frutos Frescos
CLA	Conjugated Linoleic Acid / Ácido Linoleico Conjugado
CPO / OPB	Crude Palm Oil / Óleo de Palma Bruto
DPPH	2,2-difenil-1-picril hidrazil
EDTA	Ácido Etileno-diamino Tetra-acético
ECC	Extrato de casca de cebola
FFA / AGL	Free Fatty Acids / Ácidos Graxos Livres
FT	Fenólicos Totais
IA	Índice de Acidez
IP	Índice de Peróxido
HDL	High Density Lipoproteins / Lipoproteínas de Alta Densidade
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry / Internacional de Química Pura e Aplicada
LDL	Low Density Lipoproteins / Lipoproteínas de Baixa Densidade
MUFA / AGMI	Monounsaturated Fatty Acids / Ácidos graxos Monoinsaturados
PET	Polietileno tereftalato
PG	Galato de Propila
PKO / OP	Kernel Palm Oil / Óleo de Palmiste
PLs	Phospholipids / Fosfolipídios
PUFA / AGPI	Polyunsaturated Fatty Acids / Ácidos Graxos Poli-Insaturados
SFA / AGS	Saturated Fatty Acids / Ácidos Graxos Saturados
SPSS	Statistical Product and Service Solutions
SRL	Sequestrantes de Radicais Livres
TAGs	Triacilgliceróis
THBQ	Terc-Butil Hidroquinona
USFA / AGI	Unsaturated Fatty Acids / Ácidos graxos Insaturados

1. INTRODUÇÃO

Oleaginosa produzida e cultivada no mundo, importante na fabricação de produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, biocombustíveis, é assim que o óleo de palma bruto (OPB) ou azeite de dendê (ADB) vem ganhando importância nas últimas décadas, dada a sua aplicabilidade em diversos produtos econômicos do mercado, devido às suas características físico-químicas, bem como sua alta produtividade por hectare de área plantada, em relação a outros vegetais oleaginosos (ALMEIDA, 2013; BRASIL, 2006; MBA, DUMONTN e NGADI, 2015).

O dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jaquim) é a palmeira que origina o óleo de palma (*Crude Palm Oil - CPO*, denominação internacional) sendo produzido a partir do mesocarpo do fruto. A semente produz outro óleo, conhecido como óleo de palmiste (*Palm Kernel Oil - PKO*). Pode-se fracionar o óleo de palma bruto, obtendo-se a oleína de palma (parte fluída/líquida) e a estearina de palma (parte pastosa/sólida). O óleo de palma ou suas frações são comercializados na sua forma bruta ou refinada, sendo que esta última sofre perdas de nutrientes e compostos bioativos importantes na nutrição humana. O ADB é uma fonte natural de antioxidantes, vitamina A e E, e possui característica peculiar ao apresentar um equilíbrio entre os ácidos graxos saturados e insaturados, proporcionando uma estabilidade térmica ótima entre as oleaginosas (FELZENSZWALB et al., 2014; MBA, DUMONTN e NGADI, 2015; RIYADIA et al., 2016; YASIN et al., 2017).

O azeite de dendê é largamente utilizado na culinária regional da Bahia, onde a produção ocupa o terceiro lugar, perdendo para o Amazonas e o Pará. Apesar da produção crescente, a Bahia ainda utiliza métodos artesanais de extração, como os roldões, o que implica na produção de ADB de má qualidade. Há também empresas de médio e grande porte que processam a maior parte da matéria prima oriunda de pequenos agricultores (BRASIL, 2003; BRASIL, 2006).

O uso da cebola (bulbo e casca) no azeite de dendê é comum entre as baianas de acarajé, para retardar a deterioração do óleo e, assim, aumentar o seu tempo de consumo. A cebola (*Allium cepa* L.) é um vegetal rico em flavonoides, destacando a quercetina, um anti-oxidante fenólico presente no bulbo e em quantidade muito maior na sua casca (CHOI et al., 2015; YIN et al., 2015).

No Brasil, a cebola é uma hortaliça que é produzida durante todo o ano no nordeste brasileiro, sendo os maiores produtores, o Estado da Bahia e Pernambuco. Recentemente foi instalada a primeira indústria de processamento de cebola no estado da Bahia (BRASIL, 2006) e os resíduos que são obtidos do processamento aumentam os riscos de proliferação de pragas e enfermidades quando descartados no meio ambiente, já que não são adequados para forragem em altas concentrações, devido ao aroma característico da cebola, e nem como adubo orgânico devido ao rápido desenvolvimento de agentes fitopatogênicos (WALDRON, 2001). Estima-se que a produção mundial deste bulbo tenha aumentado 25%, nos últimos 10 anos, estando em torno de 83 milhões de toneladas (FAO, 2013), uma das mais importantes culturas hortícola mais importante do mundo. Conseqüentemente, mais de 500.000 toneladas de resíduos de cascas de cebola são descartadas anualmente (WALDRON, 2001; GRIFFITHS et al., 2002; BENÍTEZ et al., 2011;).

Os antioxidantes sintéticos (THBQ, BHT, BHA) são compostos químicos com eficácia comprovada, sendo que o consumo exagerado tem risco com doenças relacionadas ao câncer, logo a utilização de antioxidantes naturais tem sido estimulada na produção e consumo de alimentos pelo homem. Extratos vegetais têm mostrado ser eficientes no combate aos compostos que deterioram os lipídios dos óleos vegetais, como também contribuem para a estabilidade dos mesmos, aumentando a sua vida útil. A procura de produtos naturais extraídos de fontes vegetais vem crescendo ultimamente, devido sua baixa toxicidade em relação aos compostos sintéticos. (GAWLIK-DZIKIA, 2013; MELO et al., 2016; SI et al., 2018;).

Assim, a casca da cebola desponta com potencial promissor, na qualidade de matéria prima para desenvolvimento de produtos inovadores para competir no mercado com os antioxidantes sintéticos (ALBISHI et al., 2013; SANTANA, 2015). A baixa produtividade científica sobre antioxidantes oriundos da casca da cebola e provável aplicação, mostra a necessidade da pesquisa neste campo, visando à aplicação no controle de reações oxidativas ocorridas no azeite de dendê, durante o armazenamento, bem como nos processamentos empregados para a produção de alimentos.

Neste cenário, esse trabalho apresenta uma proposta de uso do extrato da casca da cebola amarela, como antioxidante natural, para controle da oxidação do azeite de dendê, durante o armazenamento acelerado em estufa.

O método de estufa, também conhecido como método de Schaal, consiste em um procedimento onde se utiliza o armazenamento acelerado em condições específicas de temperatura e luminosidade a fim de obter uma resposta da oxidação lipídica nas amostras em um menor tempo em relação as condições normais de estocagem (FRANKEL, 1993; HILL, 1994).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lipídios

Os lipídios pertencem a um grupo de compostos quimicamente diversos que são caracterizados por sua solubilidade em solventes orgânicos. Na temperatura ambiente (25° C) são denominados gorduras, quando estão no estado físico mais agregado de suas moléculas, e óleos, quando se encontram no estado físico mais fluído, precisamente, líquido. Quanto à polaridade, é possível classificar os lipídios em polares, a exemplo dos fosfolipídios, e apolares, tendo como representantes os triacilglicerol e colesterol. Esta classificação diferencia-se com base na solubilidade e propriedades funcionais. Os ácidos graxos são lipídios derivados de hidrocarbonetos com estado de oxidação muito baixo. Os lipídios mais simples formados a partir de ácidos graxos são os triacilgliceróis (TAGs), conhecidos também como triglicerídeos, gorduras ou gorduras neutras (FENNEMA et al, 2010; NELSON, COX, 2011;).

O teor de lipídios e sua composição nos alimentos são bastante variados. Sua contribuição para os alimentos é função das propriedades à qualidade que desempenham, tais como: textura, sabor, nutrição e densidade calórica (FENNEMA et al., 2010). No comércio alimentício é possível observar a importância destes, uma vez que conferem propriedades de textura importantes para sorvetes (cremosidade) e produtos assados (maciez – devido ao “encurtamento” dos filamentos de glúten) (KRAUSE, 2012).

Apesar dos lipídios estarem costumeiramente associados negativamente à saúde, mantendo uma estreita relação com as doenças cardíacas, dada a sua capacidade de modular os níveis de colesterol de Lipoproteínas de Baixa Densidade (LDL) no sangue, existem evidências de que um equilíbrio entre os ácidos linoleico e palmítico, que estão presentes na composição química do azeite de dendê, pode ser necessário para maximizar os níveis de Lipoproteínas de Alta Densidade (HDL). Estudos demonstraram que alguns lipídios bioativos, podem reduzir os riscos de diversas doenças, sendo estes: ácidos graxos ω -3, fitoesteróis, carotenoides e Ácido Linoleico Conjugado (CLA) (KRAUSE, 2012; MBA, DUMONTN e NGADI, 2015).

A manipulação dos lipídios têm tido uma ênfase especial na pesquisa e no desenvolvimento de alimentos nas últimas décadas, levando a investigar a alteração da

composição de lipídios, a fim de tornar esses compostos orgânicos mais estáveis diante da oxidação (ANTONIASSI, 2001; FENNEMA et al., 2010; ZOU e AKOH, 2015).

Os lipídios conferem valor nutricional aos alimentos, sendo uma fonte de energia metabólica, de ácidos graxos essenciais (p. ex. ácidos linoleico, linolênico e araquidônico), e vitaminas lipossolúveis (p. ex. A, D, E e K) (SILVA et al., 1999; RIBEIRO et al., 2007).

Os ácidos graxos são os componentes principais dos lipídios, os quais são caracterizados através de uma cadeia alifática e um grupo ácido carboxílico. Grande parte dos ácidos graxos que ocorrem na natureza têm número par de carbonos, isto é, devido ao mecanismo da construção biológica das cadeias, nas quais dois carbonos são adicionados a cada vez. Os microrganismos e a gordura do leite são exceções naturais de ácidos graxos com número ímpar de carbonos e cadeias ramificadas. (FENNEMA et al., 2010; LOPES, 2015).

Os ácidos graxos na qual sua cadeia carbônica contém apenas ligações simples são denominados saturados, eles são menos reativos e apresentam um ponto de fusão superior em relação ao ácido graxo correspondente de mesmo tamanho da cadeia com uma ou mais ligações múltiplas, sendo estes denominados de ácidos graxos insaturados (RIBEIRO et al., 2007)

Em geral, os ácidos graxos encontrados na natureza possuem uma cadeia carbônica de 14 a 24 carbonos. Apesar de algumas gorduras apresentarem ácidos graxos com menos de 14 carbonos, um alto índice de ácidos graxos com cadeia curta é observado principalmente, em óleos tropicais e na gordura do leite. De acordo com a natureza química os ácidos graxos são classificados em saturados e insaturados (**Tabela 1**) (FENNEMA et al., 2010; LOPES, 2015).

Tabela 1 – Nomes sistemáticos, comuns e numéricos dos ácidos graxos encontrados em alimentos.

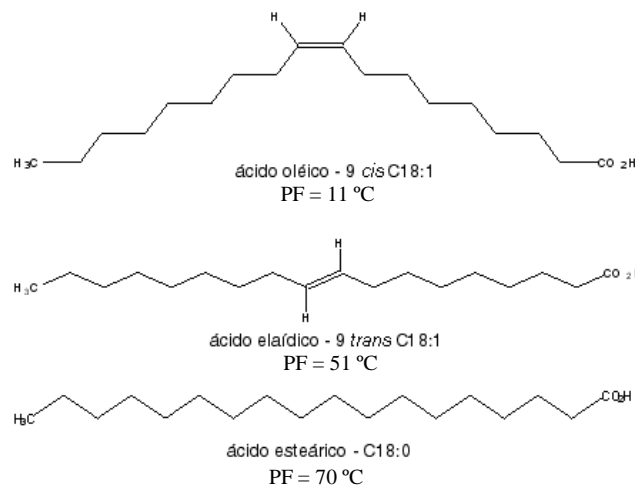
Nome sistemático	Nome comum	Abreviação numérica
<i>Ácidos graxos saturados</i>		
Hexanoico	Caproico	6:0
Octanoico	Caprílico	8:0
Decanoico	Cáprico	10:0
Dodecanoico	Láurico	12:0
Tetradecanoico	Mirístico	14:0
Hexadecanoico	Palmítico	16:0
Octadecanoico	Esteárico	18:0
<i>Ácidos graxos insaturados</i>		
cis-9-octadecenoico	Oleico	18:1 Δ 9
cis-9, cis-12-octadecadienoico	Linoleico	18:2 Δ 9
cis-9, cis-12, cis-15-octadecatrienoico	Linolênico	18:3 Δ 9
cis-5, cis-8, cis-11, cis-14-eicosatetraenoico	Araquidônio	20:4 Δ 5
cis-5, cis-8, cis-11, cis-14, cis-17-eicosapentaenoico	EPA	20:5 Δ 5
cis-4, cis-7, cis-10, cis-13, cis-16, cis-19-docosa-hexaenoico	DHA	22:6 Δ 4

Fonte: Adaptado de FENNEMA (2010).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) tem normatizado as descrições sistemáticas dos ácidos graxos através do sistema que nomeia os hidrocarbonetos parentais do ácido graxo com base no número de carbonos (ex. 12 carbonos – dodecano). Devido aos ácidos graxos possuírem um grupo carboxílico a terminação *o* do nome do hidrocarboneto é substituída por *oico* (12 carbonos – dodecanoico; **Tabela 1**). As posições das ligações duplas no sistema IUPAC possuem numeração por delta (Δ), que mostra a posição da ligação múltipla a partir do ácido carboxílico. Como pode ser observado na **Tabela 1**, o ácido araquidônico, que contém 20 carbonos e quatro ligações duplas, é nomeado sistematicamente como ácido 5, 8, 11, 14-eicosatetraenoico. O sistema de numeração trivial que indica a posição das ligações duplas a partir do grupo metil terminal do ácido graxo é conhecido como sistema ômega (ω), há casos em que é designado pela notação taquigráfica e “n” (FENNEMA et al., 2010).

Os ácidos graxos insaturados podem apresentar isomeria diferente, nas configurações *cis* e *trans*, o que faz com que suas propriedades físico-químicas sejam distintas. Devido às suas características estruturais, os ácidos graxos na forma *trans* têm ponto de fusão maior em relação ao seu isômero *cis* correspondente, porém inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. A **Figura 1** mostra a estrutura, a diferença entre as ligações duplas *cis* e *trans* em ácidos graxos insaturados e o ponto de fusão dos ácidos oleico, elaídico e esteárico (RIBEIRO, 2007).

Figura 1 – Estrutura, diferenças entre as ligações duplas *cis* e *trans*, em ácidos graxos insaturados e pontos de fusão (PF) dos ácidos oleico, elaídico e esteárico.



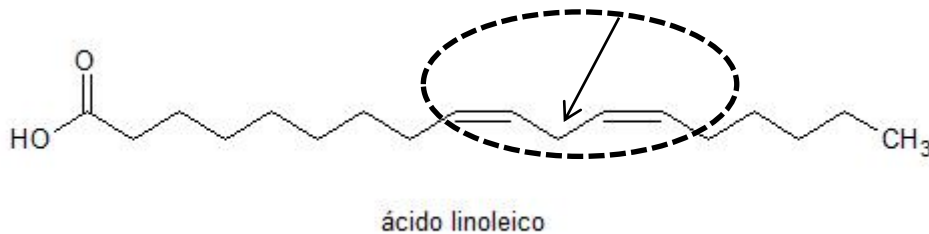
Fonte: Google imagens. Disponível: <www.google.com.br/search?biw/acidos+graxos+cis+e+trans&oiq>

A presença de ligações duplas na cadeia carbônica dos ácidos graxos influencia seu ponto de fusão. As ligações duplas em configuração *cis* apresentam uma organização de ácido graxo em uma configuração curvada, tendo como consequência ácidos graxos insaturados não lineares, dificultando dessa forma sua auto-orientação em configurações muito empacotadas. Assim as interações de *Van Der Waals* entre ácidos graxos insaturados são relativamente fracas, logo esses ácidos estão presentes mais no estado líquido, a temperatura ambiente. Quanto mais ligações duplas estiverem presentes na cadeia carbônica, mais curvada se tornará a molécula, mais fracas as interações de *Van Der Waals* e menor o ponto de fusão. Os ácidos graxos com ligações duplas na configuração *trans* são mais lineares que os ácidos graxos na configuração *cis*, e isto faz com que haja um empacotamento mais forte das moléculas e em ponto de fusão mais elevados. Por exemplo, o ponto de fusão do ácido esteárico (octadecanoico) é de 70 °C, o do ácido oleico (cis-9-octadecenoico) é 11 °C e o do ácido

elaídico (trans-9-octadecenoico é 51 °C (RIBERO, 2007; FENNEMA et al., 2010; LOPES, 2015).

As ligações duplas em ácidos graxos poli-insaturados estão, em sua grande maioria, numa configuração interrompida por grupos metileno, ou seja, as ligações duplas não estão conjugadas, mas separadas por um carbono metilênico (**Figura 2**). Isso mostra que as ligações duplas da maioria dos ácidos graxos insaturados estão afastadas por três carbonos. (RIBEIRO, 2007; FENNEMA et al., 2010).

Figura 2 – O sistema pentadieno do ácido graxo poli-insaturado, ácido linoleico.



Fonte: Google imagens. Disponível: <www.google.com.br/search?biw/acidos+linoleico>

Os ácidos graxos na forma *trans* podem ser formados em pequenas quantidades (0,2 a 6,7%) no processo de desodorização (uma etapa da refinação) de óleos vegetais e em operações de fritura de alimentos (0 a 35%), através de mecanismo induzido pela temperatura. A grande maioria dos isômeros *trans*, cerca de 90%, são originados principalmente através de hidrogenação catalítica parcial de óleos vegetais e marinhos (RIBEIRO et al., 2007).

Mais de 99% dos ácidos graxos que se encontram em plantas e animais estão esterificados com glicerol. Os acilgliceróis existem como monoacilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis, sendo que este último é o mais comum em alimentos. O carbono central de um triacilglicerol apresentará propriedades de carbono quiral se ácidos graxos diferentes estiverem ligados aos carbonos terminais do glicerol. Se isto ocorrer, os três carbonos da porção glicerol do triacilglicerol poderão ser diferenciados por numeração estereoespecífica (sn) (FENNEMA et al., 2010).

Os lipídios presentes nos alimentos apresentam uma ampla variedade de composição de ácidos graxos. Verifica-se que existem tendências gerais que podem ser observadas entre os lipídios, por exemplo são os óleos vegetais, destacando-se os de sementes oleaginosas, que é bastante insaturada, possuindo principalmente ácidos graxos com 18 carbonos. Os óleos de

palma e de coco são únicos, por conterem elevado conteúdo de ácidos graxos de cadeia intermediária 8:0 a 14:0, com 12:0 de predominância. (FENNEMA et al., 2010; LOPES, 2015).

2.1.1 Classificação dos Lipídios

Os lipídios são pequenas moléculas extraídas dos tecidos animais e vegetais. Os lipídios podem ser classificados como: Lipídios Simples, Lipídios Compostos e Lipídios Variados (KRAUSE, 2012). Lipídios simples são aqueles que por hidrólise libera, ácidos graxos e glicerol, como por exemplo gorduras neutras (origem animal ou vegetal), mono, di e triglicerídeos. As ceras são ésteres de ácidos graxos e álcoois graxos, como por exemplo, ésteres de colesterol e de vitamina A (LOPES, 2015). Por outro lado, os lipídios compostos são formados por, além do glicerol e ácidos graxos, pelo ácido fosfórico e por um composto nitrogenado. Também são conhecidos pelo nome de fosfolipídios, por exemplo, as lecitinas, cefalinas, esfingomielinas, entre outros (NELSON, COX, 2011). Os lipídios variados, como o próprio nome se refere, apresentam estrutura química variada e a característica comum é serem solúveis em solventes orgânicos, a exemplo das vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K), esteróis e sais biliares (RIBEIRO, 2007).

2.2 Azeite de dendê

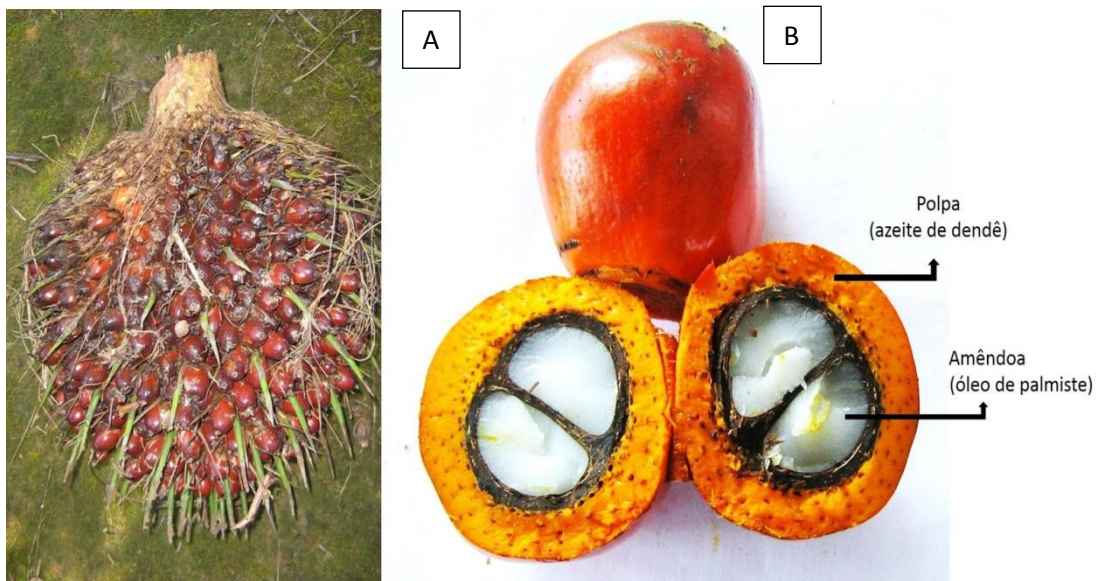
O azeite de dendê ou óleo de palma bruto é derivado do fruto do dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jaquim) (**Figura 3**), palmeira originária da costa ocidental da África (Golfo da Guiné). Em sua forma bruta, o ADB é somente consumido no Brasil, África e parte da Ásia. A partir de seu fruto pode-se obter dois tipos de óleos: o óleo de palma (*Crude Palm Oil* – CPO, denominação internacional), extraído do mesocarpo do fruto, e o óleo de palmiste (*Palm Kernel Oil* – PKO), extraído da semente (**Figura 4**) (BRASIL, 2006; CURVELO et al., 2011;).

Figura 3 – Dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jaquim)



Fonte: Google imagens. Disponível: <[www.google.com.br/ search?q=dendezeiro&tbm=>](http://www.google.com.br/search?q=dendezeiro&tbm=>)...

Figura 4 – Cacho de dendê (A). Polpa e semente do fruto do dendezeiro (B). (*Elaeis guineensis* Jaquim).



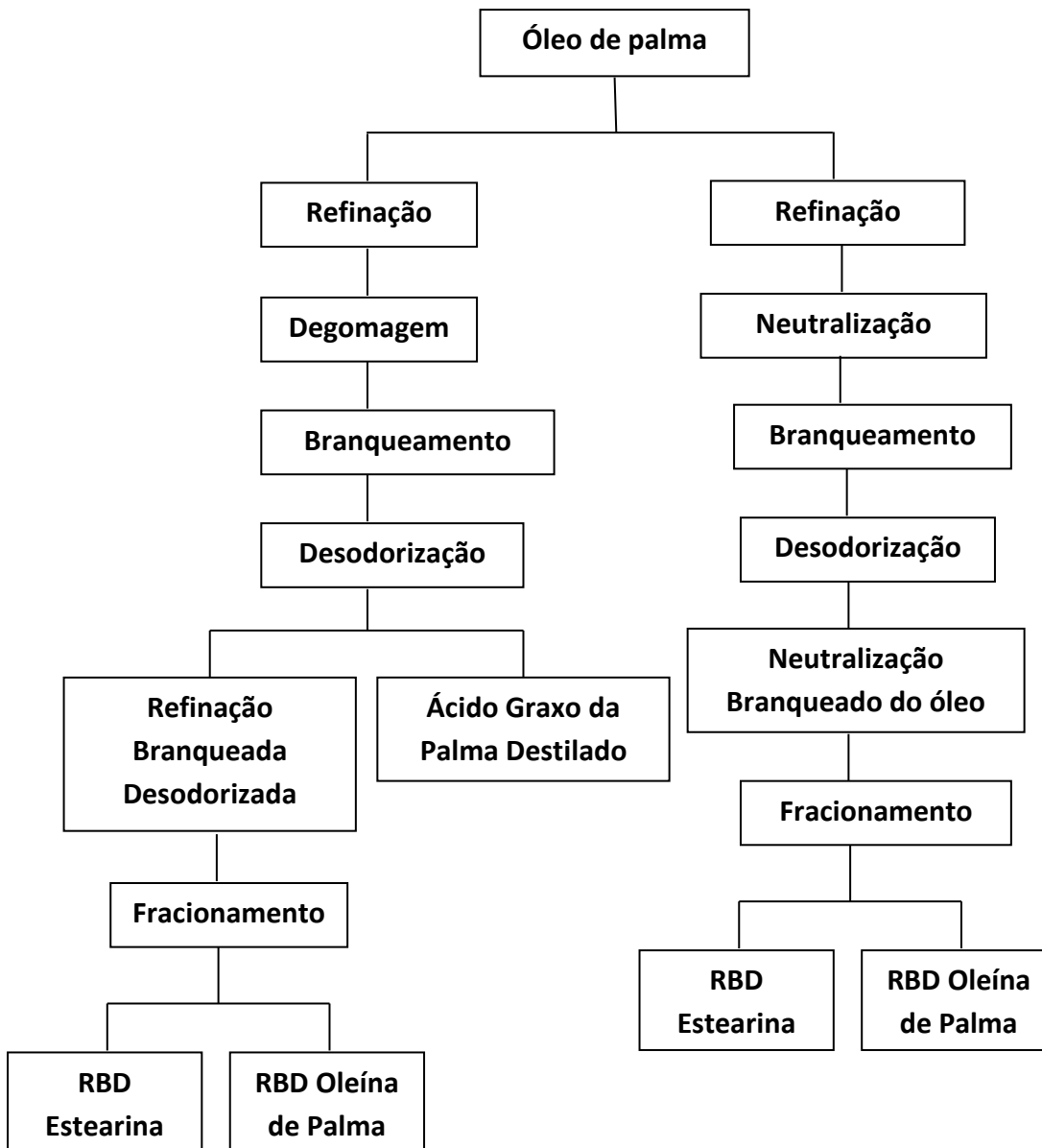
Fonte: Google imagens. Disponível: <[www.google.com.br/ search?tbm=...cacho+dende](http://www.google.com.br/search?tbm=...cacho+dende)>.

A partir da polpa dos frutos do dendezeiro, quando totalmente amadurecido, é possível obter um óleo com rendimento de 56-70%. A extração deste óleo pode ser feita usando diferentes métodos, que são agrupados com base no seu rendimento e grau de complexidade, desde os métodos tradicionais, unidades mecânicas de pequena escala, moinhos de médio porte e grandes moinhos industriais. As operações básicas da unidade associadas com processamento de óleo de palma incluem esterilização do fruto, debulhamento do fruto, extração do óleo e clarificação. Os dois principais procedimentos de extração são a prensagem mecânica e a extração com solvente, sendo que a extração com prensas de parafusos mecânicos produz uma eficiência de 75-90% (MBA, DUMONTN e NGADI, 2015).

Na Bahia, na região conhecida como Baixo Sul, o óleo de palma é obtido através do processamento por “roldões”, que são unidades *centenárias, existentes apenas neste Estado*. Os “roldões” pouco se desenvolveram ao longo do tempo de sua existência e, assim, apresentam baixo rendimento na extração do óleo, como também produzem um óleo de má qualidade e causa impacto ambiental, pela descarga de efluentes nos manguezais da região (BRASIL, 2006).

O óleo de palma obtido pelos procedimentos de extração produz compostos desejáveis e indesejáveis. Os primeiros são triacilgliceróis (TAGs), e compostos benéficos para saúde, que são as vitaminas E (tocoferóis e tocotrienóis), carotenoides e fitoesteróis. Os segundos compostos produzidos são ácidos graxos livres (FFA), fosfolipídios (PLs) ou gomas, e produtos de oxidação de lipídios (MBA, DUMONTN e NGADI, 2015).

Os compostos indesejados e as impurezas presentes no ADB podem ser retiradas através do processo de refinação do óleo, cujo fluxograma é mostrado na **Figura 5**, compreendendo as seguintes operações: hidratação/degomagem, neutralização, branqueamento, desodorização (**Tabela 2**). O óleo resultante do processo de refinação apresenta-se incolor, insípido e boa estabilidade durante o armazenamento (RIYADIA et al., 2016; YASIN et al., 2017).

Figura 5: Fluxograma do Processo do refinamento do óleo de palma.

Fonte: Adaptado de MBA, DUMONTN e NGADI (2015).

Tabela 2 – Operação de refinação e impurezas do óleo de palma

Operação de refinação	Impurezas alvo
Hidratação / degomagem	Fosfolipídios; outros lipídios polares (gomas)
Neutralização	Ácidos graxos livres; fosfolipídios residuais, metais
Branqueamento	Pigmentos, sabões residuais; fosfolipídios
Desodorização	Produtos de oxidação volátil; outros contaminantes

Fonte: Adaptado de MBA, DUMONTN e NGADI (2015).

O azeite de dendê (ADB) possui uma cor vermelho-laranja devido ao seu alto teor em carotenoide e apresenta um perfil característico de ácido graxo e triacilglicerol que o torna adequado para inúmeras aplicações alimentícias. É o único óleo vegetal que apresenta aproximadamente 50-50 % de composição de ácidos graxos saturados e insaturados (MBA, DUMONTN e NGADI, 2015).

Segundo Felzenszwalb et al. (2014), o óleo de palma bruto apresenta 50% de ácido graxo saturado, 40% monoinsaturado e 10% poliinsaturado, bem como está presente também elementos que funcionam como antioxidantes naturais tais como carotenoides e vitamina E.

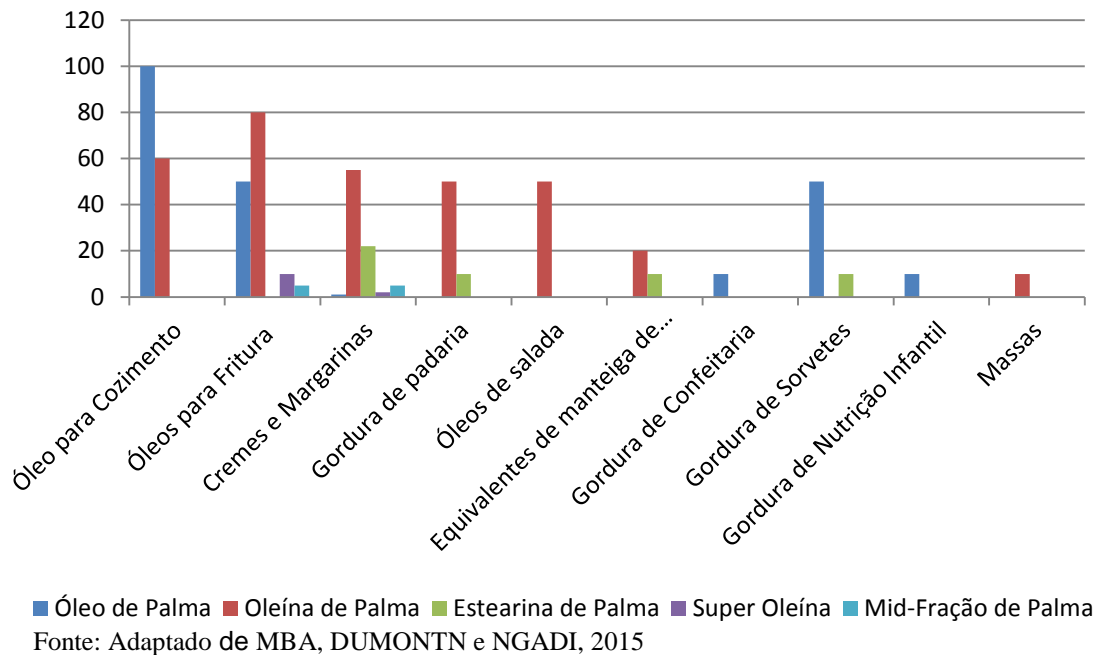
O azeite de dendê é utilizado de diversas formas, na culinária baiana, em preparações como moqueca, vatapá, xinxin de galinha, caruru, acarajé dentre outros (OLIVEIRA, 2009; ALMEIDA et al., 2013). Cerca de 90 % do ADB é empregado na indústria de alimentos e os 10 % restantes na aplicação da fabricação de sabão e oleoquímica (OIL WORLD, 2013).

O ADB pode ser fracionado, obtendo assim uma parte líquida que se denomina oleína de palma, a qual é rica em ácidos insaturados; e outra parte sólida chamada estearina, que é rica ácidos graxos saturados (**Figura 6**). O óleo de palma bruto e suas frações, como oleína e a estearina de palma, são componentes importantes de vários produtos, tais como gorduras, sorvetes, cosméticos, pasta de dentes, velas lubrificantes e biodiesel (**Figura 7**) (FELZENSZWALB et al., 2014; MBA, DUMONTN e NGADI, 2015).

Figura 6 – Fração do óleo de palma: Oleína e Estearina



Fonte: Google imagens. Disponível: <www.google.com.br/search?...azeite+de+dendê>

Figura 7 – Aplicações específicas nos alimentos do ADB e suas frações

2.2.1 Importância econômica e regional

A cultura do dendê possui aplicação na indústria alimentícia e na área energética, sendo assim um importante empreendimento estratégico e de alta viabilidade econômica (BRASIL, 2006). Malásia, Indonésia, Nigéria, Colômbia e Tailândia são os principais países produtores de óleo de palma, sendo que o Brasil é o 11º produtor mundial (BRASIL, 2006; ALMEIDA, 2013; MBA, DUMONTN e NGADI, 2015). A maior produção no Brasil ocorre nos Estados da Amazônia, Pará, Bahia e Amapá, sendo que 80% é oriundo da produção artesanal (ALMEIDA, 2013). O Pará é o principal produtor brasileiro, abrangendo 70% da produção nacional (BRASIL, 2006). No Brasil, existe cerca de 10 indústrias de processamento de óleo de palma, com capacidade instalada total de 241 toneladas/hora de Cachos de Frutos Frescos (CFF). O Brasil, apesar de possuir áreas geográficas com amplas condições favoráveis ao cultivo do dendê e à produção do óleo de palma e palmiste, não tem significativa presença no mercado mundial, tendo uma produção de óleo do fruto do dendê correspondente a 1% do maior produtor mundial dessa oleaginosa (Malásia) (BRASIL, 2003).

Na Bahia, o agronegócio do dendê possui dois segmentos que se diferenciam pela qualidade do óleo produzido. O primeiro deles é o de “rodões”, que representa a grande maioria das unidades processadoras do óleo, emprega métodos rudimentares de extração,

obtendo assim um baixo rendimento na extração do óleo, com perda de matéria prima, além de produzirem um óleo de má qualidade. Os “rodões” estes são os responsáveis por grande parcela da renda regional, incluindo fornecedores do óleo de palma para as “baianas de acarajé” e pequenos restaurantes. O segundo segmento é formado praticamente por quatro empresas de médio e grande porte, que processam juntas a maior parte do óleo e outros produtos da palma, sendo que, normalmente, monopolizam o valor pago pelos produtos da oleaginosa da palma. A qualidade do óleo destes empreendimentos é melhor do que a dos óleos produzidos nos “roldões” (BRASIL, 2006).

Pesquisa de Almeida et al. (2013), sobre a produção de ADB comercializado no Estado da Bahia, demonstrou uma variação no perfil dos tipos de ADBs, métodos de extração, bem como tempo de estocagem, conforme pode ser visto na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Classificação do óleo de palma bruto e oleína de palma bruta comercializada em Salvador-Bahia.

Amostras	Região produtora	Tipo de óleo	Método de Extração	Tempo de Estocagem
1	Nazaré/Bahia	ADB	Tradicional	NI
2	Valença/Bahia	ADB	Tradicional	NI
3	Valença/Bahia	ADB	Tradicional	NI
4	Taperoá/Bahia	OLDB	Industrial	NI
5	Nazaré/Bahia	OLDB	Industrial	3 meses
6	Nazaré/Bahia	OLDB	Industrial	NI
7	Taperoá/Bahia	OLDB	Tradicional	11 meses
8	Taperoá/Bahia	ADB	Industrial	7 meses
9	Valença/Bahia	ADB	Industrial	1 mês
10	Nilo Peçanha/Bahia	ADB	Industrial	2 meses
11	Castanhal/Pará	ADB	Industrial	1 mês
12	Castanhal/Pará	ADB	Industrial	NI

NI = Não Informado; ADB = Azeite de Dendê Bruto; OLDB = Oléina de Dendê Bruto

Fonte: Adaptado de ALMEIDA et al.(2013).

Em 2012, o óleo de palma juntamente com óleo de palmiste abrangeu 32% da produção mundial de óleo e, ultrapassou o óleo de soja, tornando-se um dos mais importantes óleos vegetais do mundo. Entre 2007 e 2011, o óleo do fruto da palma vem superando a produção do óleo de soja.

A preferência pelo óleo de palma deve ser atribuída aos seguintes fatores: (I) o forte apelo ecológico da cultura agrícola do dendê, dados os seus reduzidos níveis de impacto ambiental e expressivos níveis de seqüestro de carbono; (II) sua versatilidade, pois dele se obtém algo em torno de 145 produtos industrializados; (III) substitui a gordura animal na culinária com vantagens para a saúde humana; (IV) sua produtividade é maior do que a de produtos concorrentes (3.500 a 6.000 kg/ha, contra 400 a 600 kg/ha do óleo de soja, 800 a 1.100 kg/ha do óleo de colza e 600 a 1.000 kg/ha do óleo de girassol); e (V) a dendeicultura exige pouca mecanização e reduzido emprego de defensivos agrícolas (BRASIL, 2003).

2.2.2 Composição química do ADB

A análise química da composição do óleo de palma bruto mostra que o mesmo é rico em ácidos graxos saturados, sendo o ácido palmítico e o esteárico seus principais representantes; e ácidos graxos insaturados, destacando o ácido oleico e linoleico (**Tabela 4**) (MBA, DUMONTN e NGADI, 2015). Em um estudo feito na capital baiana sobre o comércio do óleo de palma, pode-se verificar que composição química deste produto possui um equilíbrio entre os ácidos graxos saturados e insaturados (50:50) (ALMEIDA, 2013).

Tabela 4 – Composição dos ácidos graxos e glicerídeos no óleo de palma

Composto	O'Brien (2010)	Firestone (2006)
Composição de ácido graxo (%)		
Ácido Láurico (C12:0)	0,1 - 1,0	0,0 - 0,4
Ácido Mirístico (C14:0)	0,9 - 1,5	0,5 - 2,0
Ácido Palmítico (C16:0)	41,8 - 46,8	40,0 - 48,0
Ácido Palmitoleico (C16:1)	0,1 - 0,3	0,0 - 0,6
Ácido Esteárico (C18:0)	4,5 - 5,1	3,5 - 6,5
Ácido Oleico (C18:1)	37,3 - 40,8	36,0 - 44,0
Ácido Linoleico (C18:2)	9,1 - 11,0	6,5 - 12,0
Ácido Linolênico (C18:3)	0,4 - 0,6	0,0 - 0,5
Ácido Araquidônico (C20:0)	0,2 - 0,7	0,0 - 1,0
Composição de Triglicérides		
Tri-Saturado (SSS)	0,8 - 9,0	–
Di-Saturado (SIS)	38,5 - 50,3	–
Mono-Saturado (SII)	31,8 - 44,4	–
Tri- Insaturado (III)	4,8 - 9,8	–
Diglicerídeos (%)	3,0 - 7,6	–

Fonte: Adaptado de MBA, DUMONTN e NGADI (2015)

2.2.3 Alterações durante o armazenamento e aquecimento do ADB

Almeida et al. (2013) apresentam a importância dos cuidados que se deve ter com armazenamento do azeite de dendê e suas frações bem como com a colheita, higiene e manuseio dos frutos, seguido das técnicas de extração e transporte dos produtos. Os autores compararam a qualidade de amostras de ADB e derivados oriundos do Pará e da Bahia, por meio da determinação do índice de peróxido, tempo de indução, compostos polares totais. Foi possível constatar que os óleos produzidos no Estado do Pará apresentaram qualidade superior, devido a forma de produção do mesmo, visto que a indústria localiza-se nas proximidades do local da plantação e ela obedece a critérios de qualidade estabelecidos para a produção de uma boa qualidade do azeite de dendê.

2.2.3.1 Principais reações de oxidação do ADB

Oxidação lipídica é o termo geral utilizado para descrever uma sequência complexa de alterações químicas resultantes da interação de lipídios com oxigênio. A espécie das reações de oxidações lipídicas são denominadas radicais livres (FENNEMA et al., 2010).

Os pró-oxidantes encontrados em todos os sistemas alimentares são compostos ou fatores que causam ou aceleram a oxidação de lipídios, dentre eles pode-se citar: Oxigênio singlete, lipoxigenase, radiações ionizantes, metais de transição, luz e temperaturas elevadas (ARAUJO, 1995; FENNEMA et al., 2010).

A taxa em que os lipídios se oxidam nos alimentos depende muito da concentração e da atividade dos pro-oxidantes (ex. metais de transição, oxigênio singlete e enzimas). O Ferro e o cobre são os metais pró-oxidantes que agem acelerando a oxidação de lipídios pela promoção da decomposição de hidroperóxidos (GRZESIK et al., 2017).

A oxidação pode ocorrer tanto em ácidos graxos livres como em grupos acil graxos. A via de oxidação de ácidos graxos pode ser descrita por três etapas gerais: Iniciação, Propagação e Terminação. (BELITZ, 1997; FENNEMA et al., 2010).

Os mecanismos da oxidação ocorrem por três vias: Fotooxidação, Autooxidação e Oxidação enzimática. A fotooxidação ocorre em lipídios com cadeias carbônicas insaturadas, os agentes que promovem esse tipo de reação são radiação UV, em presença de sensibilizadores (p. ex. clorofila, mioglobina) com a participação do oxigênio singleto (1O_2). Na fotooxidação o processo envolve reações radicalares formando hidróperóxidos que irão se degradar posteriormente e originar aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. A Autooxidação é um processo dinâmico e complexo que onde estão presentes espécies químicas instáveis capazes de auto-propagação, e é dependente do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). A sequência reacional é classificada como: iniciação (desaparecimento dos substratos de oxidação), propagação (aparecimento dos produtos primário de oxidação – peróxido e hidropróxido) e terminação (aparecimento dos produtos secundários de oxidação – epóxidos, compostos voláteis e não voláteis). A oxidação lipídica dá-se por catálise enzimática, denomina de lipoxigenase. Esta enzima catalisa a adição do oxigênio à cadeia carbônica poli-insaturada, resultando peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas (ARAUJO, 1995; BELITZ, 1997; CHEFTEL & CHEFTEL, 1998; SILVA et al., 1999).

aumento nas reações de polimerização e cisão. Estas reações estão relacionadas na diminuição do tempo de consumo, bem como a perda do valor nutritivo dos produtos alimentares e também podem gerar compostos nocivos (SILVA et al., 1999).

Os principais fatores que favorecem a oxidação do ADB são o armazenamento e o aquecimento em condições inadequadas. Almeida et al. (2013) realizaram a avaliação da qualidade do ADB durante o processo de fritura por imersão e observaram que, a partir de 5h de aquecimento, o ADB perde completamente os carotenoides, o Índice de Peróxido (IP) e o tempo de indução elevam-se significativamente, indicando a perda da qualidade e a oxidação do óleo.

No processo de fritura, muito comum no uso do azeite de dendê (ex. fritura de acarajé), ocorrem diversas reações: hidrolíticas, térmicas e oxidativas. A intensidade dessas reações está condicionada a diversos fatores, que afetam diretamente sua qualidade, os quais são: temperatura e tempo de fritura; relação superfície/volume do óleo; adição de óleo novo (turnover); tipo de aquecimento; e a qualidade inicial do óleo (CURVELO et al., 2011).

Durante o armazenamento o óleo de palma bruto e também suas frações estão sujeitos à degradação através da ação da luz, oxigênio e temperatura, isto reduz a qualidade do produto. As alterações ocorridas no óleo podem ser observadas pela formação de compostos voláteis secundários e análise sensorial (AHMAD et al., 2011).

2.2.4 Antioxidantes

Não existe uma definição única para antioxidantes, pois existem diversos mecanismos químicos pelos quais a oxidação pode ser inibida. Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias que, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam o ranço oxidativo, diminuindo a velocidade da reação ou prolongando o seu período de indução (SILVA et al., 1999; FENNEMA et al., 2010).

Infelizmente, as operações de processamento de alimentos podem remover antioxidantes ou causar estresse oxidativo, superando os sistemas antioxidantes endógenos de alimentos. Portanto, é comum que se incorpore proteção antioxidante adicional a alimentos processados (FENNEMA et al., 2010; RAVELLI, 2011).

As características para a utilização de antioxidantes são as seguintes: baixo custo de obtenção, facilidade de emprego, eficácia, termo-resistência, “neutralidade” sensorial e

ausência reconhecida de toxicidade, são premissas para a sua seleção e utilização para fins industriais (SILVA et al., 1999).

Os mecanismos antioxidantes dos compostos que são usados para aumentar a estabilidade oxidativa de alimentos incluem: controle de radicais livres, pró-oxidantes e intermediários da oxidação (FENNEMA et al., 2010). Basicamente os antioxidantes para uso em alimentos, são classificados em dois tipos: Tipo I, os que atuam inibindo a formação e propagação de radicais livres, cedendo um radical hidrogênio $H\bullet$ a um radical livre, impedindo que este se ligue ao oxigênio e se processe a reação em cadeia, como por exemplo, compostos fenólicos (ácido gálico, quercetina, butil-hidroxi-tolueno, butil-hidroxi-anisol, terc-butil-hidroquinona); e Tipo II, que atua complexando os metais pró-oxidantes (Cu, Fe), nesse caso, são considerados agentes quelantes, como exemplo, o ácido cítrico, Ácido Etileno-diamino Tetra-acético (EDTA) e o ácido fosfórico (ARAUJO, 1995).

As plantas contêm diversos compostos fenólicos como fenólicos simples, ácidos fenólicos, antocianinas, derivados do ácido cinâmico e flavonoides. Os fatores que influenciam na atividade de Sequestrantes de Radicais Livres (SRL) de fenólicos vegetais incluem posição e grau de hidroxilação, polaridade, solubilidade, potencial de redução, estabilidade do fenólico a operações de processamento do alimento e estabilidade do radical fenólico (FENNEMA et al., 2010). Existem diversas pesquisas que utilizaram extratos vegetais, como compostos antioxidantes naturais, para controlar a oxidação em lipídios, usando extrato de gengibre (SI et al., 2018), sementes de açaí (MELO et al., 2016), e cebola (GAWLIK-DZIKIA, 2013). A presença de múltiplos antioxidantes aumenta a estabilidade do produto devido às interações entre os antioxidantes (GRZESIK et al., 2017).

Extratos de alecrim são a fonte mais importante, sendo usados comercialmente como aditivo em alimentos, a fim de inibir a oxidação de lipídios. O ácido carnósico, o carnosol e o ácido rosmarínico são os principais SRLs identificados em extratos de alecrim (ALIZADEH, NAYEBZADEH, MOHAMMADI, 2015; SICHIERI, 2013).

Além dos antioxidantes naturais, há os sintéticos. Os antioxidantes sintéticos mais utilizados pela indústria brasileira são: butil hidroxianisol (BHA), butil hidroxitolueno (BHT), galato de propila (PG) e terc-butil hidroquinona (TBHQ) (ARAUJO, 2004). Entretanto, devido a questões de toxicidade, verifica-se um interesse crescente na substituição destas substâncias por antioxidantes naturais (DEL RÉ e JORGE, 2012). Neste sentido, o uso de

extrato de casca de cebola, rica em quercitina pode ser uma alternativa viável para preservação de alimentos propensos à oxidação.

Antocianinas e flavonóides com estrutura química especial levam à inativação dos radicais livres, funcionando como antioxidantes naturais, apresentando propriedades anti-inflamatória, anti-cancerígenas e prevenindo doença de Alzheimer e Parkinson (WANG e MAZZA 2002; HOU, 2003; KONG et al., 2003; GALVANO, 2005; YIN et al., 2015).

2.2.4.1 Casca da cebola (*Allium cepa* L.) como fonte de antioxidante

A cebola (*Allium cepa* L.) (**Figura 9-A**) é uma cultura vegetal cultivada em todo o mundo. Existem três cores principais de germoplasma de cebola: branco, amarelo e vermelho (**Figura 9-B**), que são devidos principalmente às antocianinas no tecido epidérmico das células, nas folhas do bulbo (DONNER, 1997). O consumo de cebola traz benefícios para a saúde, pois funções como antifúngicas, antibacterianas, antitumorais, antiinflamatórias e antitrombóticas, têm sido amplamente reconhecidas e anunciadas nas últimas décadas (GRIFFITHS et al., 2002; CORZO-MARTÍEZ et al., 2007).

Figura 9-A - A cebola com casca.



Fonte: Google imagens. Disponível: <www.google.com.br/search... cebola+com+casca>

Figura 9-B – As cores da cebola: Amarela, Vermelha e branca.



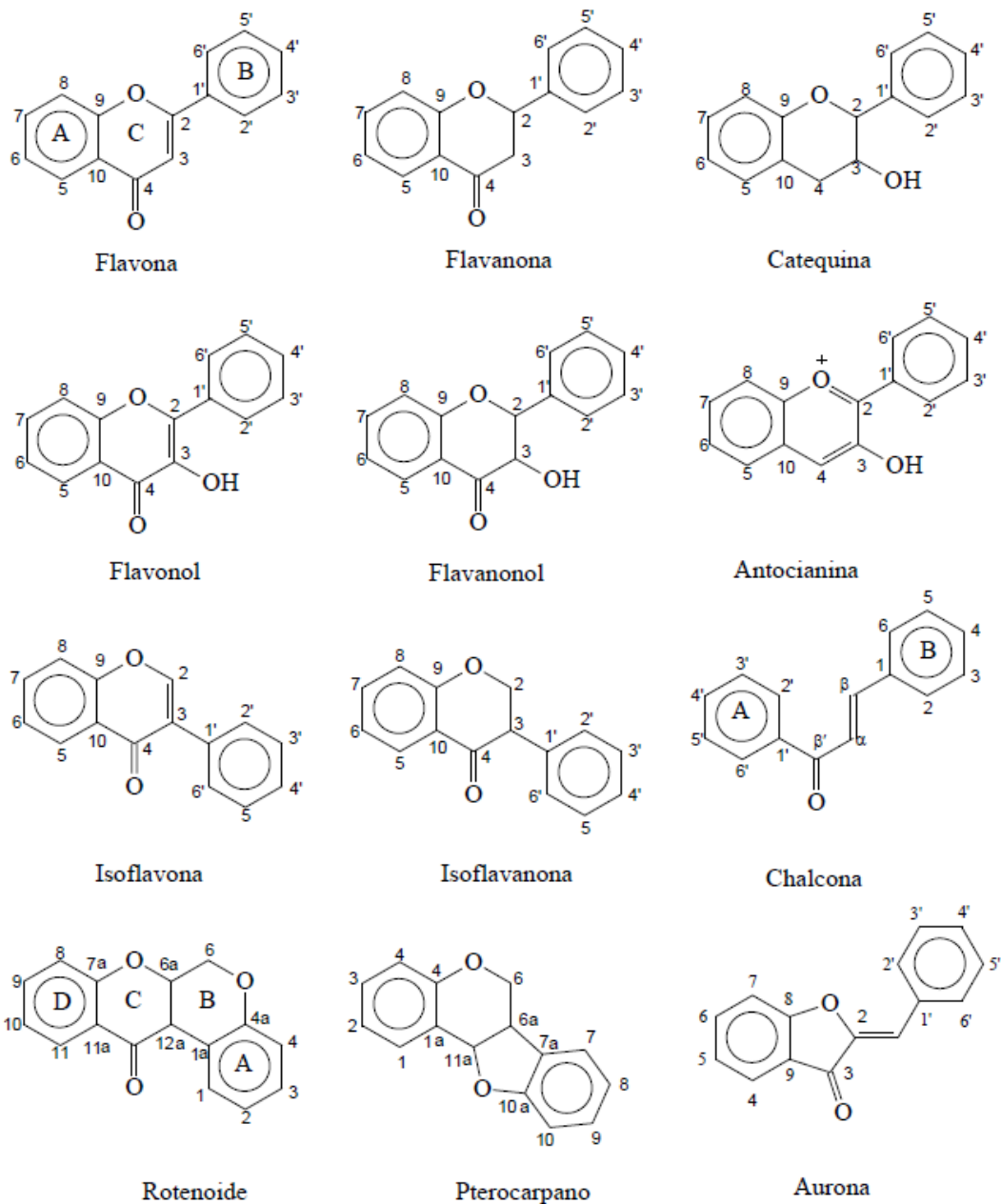
Fonte: MBA, DUMONTN e NGADI, 2015

Devido ao seu valor medicinal e nutricional, a produção mundial de cebola aumentou pelo menos 25%, nos últimos 10 anos, com produção estimada em cerca de 83 milhões de toneladas (FAO, 2013). É a segunda cultura hortícola mais importante, depois dos tomates, no mundo todo. Conseqüentemente, mais de 500.000 toneladas de resíduos, dentre eles a casca de cebola, são descartados anualmente em todo mundo. Na União Europeia se tornou um problema ambiental (BENÍTEZ et al., 2011; GONZÁLEZ-SÁIZ, et. al., 2008; GRIFFITHS et al., 2002; WALDRON, 2001). Os resíduos incluem a casca, camadas exteriores, raízes e talos, bem como cebolas que não são grandes suficientemente para uso comercial. A casca marrom e as camadas externas são ricas em fibras e compostos fenólicos, como quercetina e outros flavonóides (DOWNES, CHOPE & TERRY, 2009; JAIME et al., 2002).

Mais recentemente, a cor do bulbo se tornou um traço proeminente em cebolas, dado que a população vem dando prioridade à função saudável dos vegetais, devido à abundância do conteúdo de flavonoides e os efeitos benéficos de antioxidantes presentes neles (MCDOUGALL 2007; SUNGGIL 2009).

A casca da cebola constitui-se como um resíduo agroindustrial, o qual não se conhece tentativas de aproveitamento, tornando-se um resíduo descartado no meio ambiente. A casca da cebola possui diversos constituintes químicos, entre os quais pode-se citar as fibras e os compostos fenólicos, como quercetina e outros flavonoides (CHOI et al., 2015; KO et al., 2011), os quais são compostos polifenólicos que possuem um esqueleto benzopirânico, e suas características estruturais os dividem em: flavona, flavanona, catequina, flavonol, flavanonol, antocianina, isoflavona, Isoflavanona, chalcona, rotenoide, pterocarpano e aurona (SANTOS, 2014) (**Figura 10**). Os métodos de extração destes importantes compostos precisam ser estudados com mais detalhes, para um melhor aproveitamento, conquanto alguns já venham sendo utilizados, tais como: extração convencional com solvente, extração assistida por ultrassom e extração assistida por micro-ondas (CHOI et al., 2015).

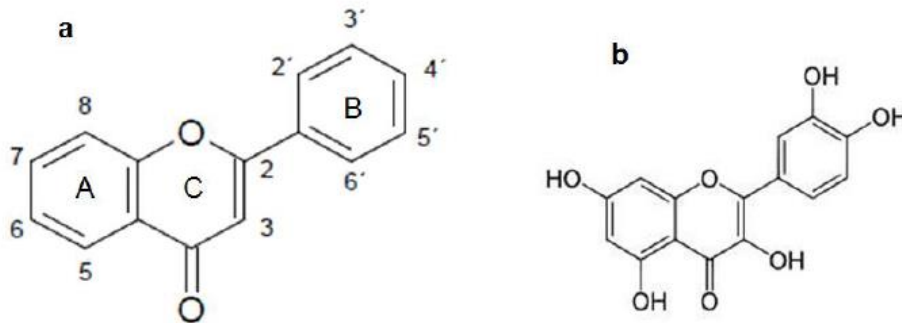
Figura 10 - Estrutura química das principais classes de flavonoides.



Fonte: SANTOS, 2014.

A quercetina pertence a uma subclasse dos flavonoides (**Figura 11**), é classificada como um flavonol, constituída por um esqueleto de difenil propano ($C_6C_3C_6$), com dois anéis benzênicos (A e B) ligados a um anel pirano (C). Duas ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio são observadas: duas entre o grupo carbonila e outra entre os grupamentos hidroxila do anel B (BEHLING, 2004; MOON et al., 2008).

Figura 11 - Estrutura básica dos flavonoides (a). A quercetina possui substituintes -OH nas posições 3, 5, 7, 3', 4' (b).



Fonte: Adaptado de BOOTS (2008).

2.3 Medida da Oxidação lipídica

Diversos produtos da oxidação poderão ser formados a partir do ácido graxo presente no lipídeo. Devido os alimentos lipídicos serem constituídos de muitos ácidos graxos insaturados diferentes, haverá muitos produtos de decomposição formados, após as reações oxidativas. A complexa diversidade destas vias torna a análise da oxidação de lipídios um desafio a ser enfrentado pelo pesquisador, em sua busca por substâncias que mostrem o grau de deterioração que os óleos apresentam (CURVELO, 2010; FENNEMA et al., 2010; COSTA, 2015).

Existem diversos métodos diferentes para avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Cada método fornece informações sobre um estado particular do processo oxidativo (SILVA et al., 1999). Os testes para determinação da estabilidade oxidativa podem ser feitos nas condições normais de armazenamento ou de distribuição (teste de estabilidade em tempo real) ou por testes preditivos que avaliam a resistência à oxidação efetuada, estes promovem um envelhecimento acelerado (testes de estabilidade acelerados) (SILVA et al., 1999; SICHIERI, 2013).

2.3.1 Indicadores da Oxidação Lipídica

Estas substâncias são produzidas nas etapas de iniciação e propagação do processo de oxidação, sendo que, no decorrer do tempo, as concentrações desses compostos diminuem, quando surgem as etapas mais avançadas de oxidação. A volatilidade é uma das limitações, na medição da oxidação de produtos primários, não contribuindo diretamente para aromas e sabores indesejáveis.

Em certas condições, tais como temperaturas elevadas (ex. óleos e frituras), a concentração de produtos primários poderá não sofrer variação significativa, pois as taxas de decomposição dessas substâncias são relativamente altas (ALMEIDA et al. 2013; MATOS, 2015). Os resultados obtidos nessas situações poderão ser equivocados, pois um óleo rançoso pode apresentar um teor de produtos primários da oxidação de lipídios muito baixos (FENNEMA et al. 2010; CURVELO, 2010; COSTA, 2015).

2.3.1.1 Dienos e Trienos

As ligações duplas conjugadas formam-se com rapidez em ácidos graxos poli-insaturados. Dienos conjugados têm o máximo de absorção de 234 nm, já os trienos conjugados são medidos nos alimentos a 270 nm. A medida de dienos conjugados é útil para sistemas de óleos simples, mas é ineficaz em alimentos complexos, pois existem compostos nesses alimentos que absorvem em comprimento de onda equivalente e, assim, causam interferência. Há casos em que valores de dienos conjugados são usados em combinação com hidroperóxidos devido haver muitos destes compostos lipídicos que apresentam um sistema dienos conjugados (FENNEMA et al., 2010; RAVELLI, 2011; SICHIERI, 2013).

2.3.1.2 Hidroperóxidos lipídicos

São substâncias bastante utilizadas na medição da qualidade oxidativa de lipídios. A maior parte das metodologias baseia-se na capacidade dos hidroperóxidos oxidarem compostos indicadores. Os valores de peróxido são expressos em miliequivalentes (meq) de oxigênio por Quilogramas (kg) de óleo, sendo que 1meq O₂/kg é igual a 2 mmol de hidroperóxidos.

A avaliação deste parâmetro de oxidação é, geralmente, efetuada pela determinação do Índice de Peróxidos, o qual representa a diferença entre a formação e a decomposição de peróxidos, e exprime-se em milimoles de oxigênio ativo por kg de matéria graxa (SILVA et al., 1999).

O método de titulação mais comum usa a conversão de iodeto a iodo, feito pelo hidroperóxido. O iodo é então titulado com tiosulfato de sódio para produzir iodeto, o qual é medido pelo indicador de amido. Esse método é pouco sensível, com limite de detecção de

0,5 meq O₂.Kg⁻¹ de óleo, requerendo até 5 g de lipídeo (FENNEMA et al., 2010; WAI, BOEY, LIM, 2009;).

2.3.2 Produtos secundários da oxidação de lipídios

Os peróxidos são intermediários instáveis, que foram formados como compostos primários. No decurso da sua decomposição produzem-se compostos de natureza muito diversa (aldeídos, cetonas, hidroxiácidos, hidrocarbonetos, polímeros), os quais são genericamente designados produtos secundários (SILVA et al., 1999)

Compostos que surgem da decomposição de hidroperóxidos de ácidos graxos por reações de β-clivagem. Essas reações podem gerar muitos compostos distintos, incluindo voláteis e não voláteis, a partir da oxidação dos alimentos lipídicos. Devido à impossibilidade para medir todos esses compostos, os métodos para medir produtos secundários visa à análise de um composto individual ou de uma classe de compostos. Uma das vantagens desses métodos é que eles avaliam produtos responsáveis direto por odores e sabores indesejáveis em óleos rançosos (FENNEMA et al., 2010; SILVA, 2008; WAI, BOEY, LIM, 2009;).

2.3.2.1 Produtos Voláteis

Normalmente são medidos por cromatografia gasosa com uso de injeção direta, *headspace* estático ou dinâmico ou microextração em estado sólido (SPME). Através desses sistemas, a oxidação de lipídios pode ser medida por meio de produtos específicos, classes de produtos (ex. hidrocarbonetos ou aldeídos) ou voláteis totais como indicadores (FENNEMA et al., 2010).

2.3.3 Métodos de Determinação da Oxidação Lipídica

No método de estufa, também chamado de método de Schaal, 100 gramas de óleo são mantidos a 65 °C e analisados periodicamente mediante avaliação sensorial e de índice de peróxidos. Ao detectar sensorialmente o primeiro sinal de rancidez ou mudança no índice de peróxidos, determina-se o período de indução, medido em dias ou horas (HILL, 1994). Para Frankel (1993) o método de estufa apresenta menores limitações que outros métodos

acelerados e o ponto final representa o menor grau de oxidação da amostra. Considera também que o resultado apresenta correlação com o ensaio de vida-de-prateleira. Entretanto, foi observado por Malcolmson et al. (1994) e Warner et al. (1989) que não existe padronização para o teste de Schaal. São empregados recipientes diferentes, o que implicaria em diferentes áreas de exposição ao ar, além de diferenças na avaliação sensorial, dependendo da equipe ou dos atributos utilizados.

Assim, os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois, à medida em que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais muda-se o mecanismo da oxidação. Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, posto que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Já os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor e sua reprodutibilidade pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, ao longo do tempo de armazenamento.

Warner et al. (1989) avaliaram a estabilidade oxidativa dos óleos de soja, de girassol e de colza de baixo erúxico, no escuro, com temperaturas de 25, 60, 80 e 100 °C e sob luz fluorescente em temperatura de 30 °C. As amostras foram avaliadas sensorialmente, submetidas às análises de voláteis e de índice de peróxido e de determinação do período de indução pelos métodos AOM e Rancimat. Observou-se diferenças nos resultados da avaliação sensorial e da estabilidade dos óleos, dependendo do tipo de análise utilizada e das condições a que foi submetida a amostra (temperatura, sob luz ou no escuro). No entanto, Hadorn & Zurcher (1974) avaliaram a estabilidade oxidativa de óleos a 110 °C, com monitoramento das alterações mediante análises de índice de peróxido, dienos conjugados e de formação de voláteis de oxidação, que foram medidos pelo aumento de condutividade elétrica. As curvas encontradas foram praticamente paralelas e apresentaram o mesmo período de indução.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a estabilidade oxidativa do azeite de dendê (ADB) sob armazenamento acelerado em estufa na presença de extrato da casca de cebola.

3.2 Objetivos Específicos

- Obter extratos da casca da cebola amarela;
- Aplicar planejamento experimental para indicação das condições do armazenamento acelerado;
- Submeter amostras de ADB a armazenamento acelerado e determinar: índice de acidez (%), de peróxido (meq O₂/kg), dienos e trienos conjugados e carotenoides (µg/g) em amostras de ADB.
- Determinar a composição de ácidos graxos (%) em amostras de ADB e acrescidos de ECC;
- Determinar a atividade antioxidante do extrato da casca de cebola;
- Predizer a capacidade protetora do extrato de cebola sobre a oxidação do ADB;
- Avaliar a estabilidade química de ADB acrescidos de ECC e quercetina, durante armazenamento acelerado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

O azeite de dendê bruto (ADB) utilizado nos experimentos foi doado por uma das empresas produtoras de azeite de dendê, estabelecidas no Estado da Bahia, situada na cidade de Nazaré. Foram doados 20 litros de ADB, o qual foi homogeneizado e envasado em garrafas de Polietileno tereftalato (PET) de 2L, previamente higienizadas e secas, recobertas com papel de alumínio, e armazenadas em *freezer* à temperatura de -24 °C, até o momento das análises. Antes das análises, o ADB era retirado do *freezer* e colocado em banho maria, a 45 °C, até completa fusão do azeite. Qualquer alíquota de ADB retirada era precedida de rigorosa homogeneização.

As cascas de cebola brancas utilizadas no experimento foram adquiridas na Central de Abastecimento de Salvador – CEASA, localizada em Simões Filho. As cascas foram selecionadas para retirada das impurezas e partes estranhas. Após a limpeza, as cascas foram cortadas em pedaços de aproximadamente de 1 cm² para elaboração do extrato.

4.2 Equipamentos

Para o preparo das amostras, obtenção e tratamento dos extratos foram empregados os seguintes equipamentos: Ultrafreezer liotop (UFV 500), Liofilizador (liotop -100), Espectrofotômetro (Bel, Photonics 2000 UV), Balança Shimadzu (AY 220), Rotaevaporador (Fisaton mod 802), Centrífuga (Celm LS-3), Estufa de secagem (Quimis Q-317 M33) Cromatografo a gás (CLARUS 600, Perkin Elmer).

4.3 Procedimentos

4.3.1 Elaboração do extrato da casca da cebola.

Cerca de 481 g de casca de cebola foram deixadas sob maceração com 8 L de álcool a 95 % (v/v), por 48 horas, seguido de filtração. O macerado (5,5 L) foi levado para o rotaevaporador para concentração do extrato. O volume final do extrato foi cerca de 1,5 L.

Após a rotaevaporação o extrato foi congelado a -40°C , por 48 horas, seguido de liofilização à pressão negativa de $200\mu\text{m Hg}$ por 72 horas.

Foram determinados, no extrato, o teor de quercetina, fenólicos totais e atividade antioxidante, usando DPPH. A fim de determinar qual a concentração adequada de álcool etílico a ser utilizada para a dissolução do extrato da casca de cebola liofilizada, com o objetivo de maior extração de quercetina e fenólicos totais, fez-se um planejamento univariado. As concentrações do etanol foram 99, 95, 90, 85 e 80 % (v/v).

4.3.2 Planejamento experimental

Para avaliação da qualidade físico-química do ADB submetido ao envelhecimento acelerado em estufa, com e sem adição de antioxidantes (extrato da casca da cebola), foi considerado um planejamento experimental 2^k completo com dois níveis e domínio experimental (2^2), para duas variáveis independentes: massa de extrato da casca da cebola (V_1) e tempo de aquecimento (V_2) em estufa a 63°C (**Tabela 5**).

Tabela 5 - Domínio experimental para as variáveis independentes em estudo

Variáveis	Mínimo	Médio	Máximo
Massa de extrato da casca da cebola ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$)	200	600	1000
Tempo de armazenamento (h)	24	60	96

A variável massa de extrato adicionada ao azeite de dendê submetido ao armazenamento controlado em estufa a 63°C . A variável tempo de armazenamento correspondeu ao tempo em, horas, que o ADB foi submetido ao armazenamento (**Tabela 6**).

Tabela 6 – Planejamento experimental completo 2^2 , valores codificados e reais

Experimento	Extrato da cebola mg. Kg ⁻¹	Tempo (h)
1	200 (-)	24(-)
2	200 (-)	96(+)
3	1000 (+)	96 (+)
4	1000 (+)	24(-)
5	600 (0)	60 (0)
6	600 (0)	60 (0)
7	600 (0)	60(0)

O preparo das amostras de ADB para o armazenamento controlado foi realizado pela mistura de 45 g de ADB e adição de extrato de casca de cebola (ECC) nas concentrações finais de 200, 600 e 1000 mg. Kg⁻¹, em um frasco escuro com capacidade para 100 mL. Os frascos foram armazenados em estufa por 24, 60 e 96 horas. Ao final de cada tempo as amostras eram retiradas da estufa nas quais foram determinados Índice de Peróxido (IP), Índice de Acidez (IA) e carotenoides (determinações em triplicata). O planejamento experimental foi realizado em duplicata.

4.3.3 Teste de oxidação em estufa (Armazenamento acelerado em estufa)

4.3.3.1 Teste univariado variando a concentração de ECC

A fim de estabelecer uma faixa de concentração de ECC capaz de proteger o ADB da oxidação, durante o armazenamento acelerado, foi realizado um teste no qual se fixou a temperatura (63 °C), o tempo de armazenamento (12 dias) e variou-se a concentração do ECC num intervalo de 60 a 340 mg. Kg⁻¹ de ADB. Presume-se que cada dia de armazenamento em estufa equivalha a 1 mês de armazenamento em temperatura ambiente (RAVELLI, 2011). Desse modo, as amostras foram acondicionadas em frascos escuros com as seguintes concentrações em mg.Kg⁻¹ de ADB: 60, 130, 200, 270 e 340, sendo que um frasco estava isento de ECC, considerado o controle. Ao final de 12 dias de armazenamento acelerado, as amostras foram retiradas da estufa, nas quais foram determinados índice de peróxido, índice de acidez, carotenoides, dienos e trienos conjugados, além do perfil de ácidos graxos.

4.3.3.2 Teste univariado variando o tempo de armazenamento acelerado

O teste de armazenamento acelerado foi realizado considerando as seguintes variáveis fixas: massa de ECC (concentração final de 200 mg.Kg⁻¹ de ADB) e temperatura (63 °C). Desse modo as amostras foram preparadas sendo uma isenta de ECC (antioxidantes), denominada de controle, uma adicionada de ECC na concentração de 200 mg. Kg⁻¹ de ADB e a última adicionada de padrão quercetina (Sigma Aldrich) na concentração, também, de 200 mg.Kg⁻¹ de ADB em triplicata. As 9 amostras foram submetidas ao teste em estufa a 63° C, variando o tempo de armazenamento até um total de 12 dias, sendo que, os pontos de coleta de amostras para acompanhamento da oxidação foram T3, T6 e T12, correspondendo aos tempos de 72, 144 e 288h, respectivamente. Em cada tempo, nestas amostras, foram determinados índice de peróxido, índice de acidez, carotenoides, dienos e trienos conjugados, além do perfil de ácidos graxos.

4.3.4 Determinações físico-químicas no ADB

4.3.4.1 Índice de Acidez

A acidez foi determinada pela neutralização dos ácidos graxos livres, após solubilização do ADB em solução éter:álcool (2:1), por solução de hidróxido de sódio 0,1N. Assim, 2g da amostra foram solubilizadas em 25 ml de solução éter: álcool e titulada com sol de hidróxido de sódio 0,1N, na presença de fenolftaleína, de acordo AOCS Ca 5a-40 (2003).

4.3.4.2 Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi determinado por volumetria de oxirredução, onde 5 g da amostra foram solubilizadas com solução ácido acético:clorofórmio (3:2), em presença de iodeto de potássio, reservados ao abrigo da luz. O iodo liberado foi titulado com tiosulfato de sódio 0,01 N, sob agitação na presença do indicador amido, segundo AOCS, Cd 8b-90 (2003).

4.3.4.3 Carotenoides totais

Os carotenoides foram quantificados em espectrofotômetro, através de leitura da absorbância no comprimento de onda máximo de absorção do β-caroteno (450 nm) em éter de petróleo, e a concentração calculada considerando uma absortividade molar (A1% 1cm) de

2592, de acordo com Davies (1976). Assim, foram pesados cerca de 0,05 g de ADB e diluído para balão de 10 mL com éter de petróleo. A medida da absorvância foi feita a 450 nm. Cada amostra foi analisada em triplicata.

4.3.4.4 Dienos e trienos conjugados

A determinação de dienos e trienos conjugados foi feita baseado na absorção da amostra, na região ultra violeta, a 232 e 270 nm. Deste modo, cerca de 0,03g da amostra foi diluído em isoctano para balão de 10mL. A absorvância da amostra foi lida em cubeta de quartzo a 232 e 270 nm, segundo AOCS, Ch 5-91 (2003).

4.3.4.5 Composição em ácidos graxos

Os ácidos graxos dos óleos foram transformados em ésteres metílicos de ácidos graxos, seguindo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2005). Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram analisados em cromatógrafo gasoso (Clarus 600 GC, *Gas Chromatography*, PerkinElmer), equipado com detector de ionização de chama (DIC), coluna capilar de sílica fundida ELITE-WAX (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm), com temperatura variando de 150 °C a 200 °C. Os parâmetros de análise são: temperatura do injetor 250 °C; temperatura do detector 250 °C; temperatura da coluna programada inicial 45 °C por 2 minutos; aumentando 10 °C por minuto até 165 °C e permanecendo nessa temperatura por 15 minutos; e aumentando 4 °C até 220 °C e permanecendo nessa temperatura por 25 minutos. Pressão da coluna: 195 kPa. O gás hélio (He) foi utilizado como gás de arraste a 1,0 mL/minuto (pressão de 195 kPa). Fluxo do gás hidrogênio (H₂) a 45 mL/minuto (pressão de 50 kPa); ar sintético a 450 mL/minuto (pressão de 50 kPa); sendo que a técnica de injeção escolhida foi *split* na razão 1:20. O volume de injeção (automática) foi de 1µL e o fluxo do gás carreador He: 1,0mL/min. A identificação dos ácidos graxos foi obtida comparando-se com padrão Sigma (C4-C24) e os resultados expressos através da normalização das áreas dos ácidos graxos.

4.3.5 Determinações físico-químicas no extrato da casca da cebola

4.3.5.1 Determinação de compostos fenólicos totais

A quantificação de compostos fenólicos foi realizada segundo Folin-Ciocalteu, método que envolve a redução do reagente pelos compostos fenólicos das amostras, com concomitante formação de um complexo azul cuja intensidade aumenta linearmente a 760 nm, conforme descrito por Swain e Hillis (1959). Assim, cerca de 100 μL de solução alcoólica do ECC (0,04%) foram adicionados a 2,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu a 10% e 2,0 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A mistura foi incubada por 5 minutos em banho maria a 50 °C e, posteriormente, a absorbância foi medida a 760nm, usando-se branco como referência. A quantidade total de fenóis do ECC foi quantificada por meio de uma curva analítica preparada com ácido gálico, com faixa de concentração linear de 1 a 10 mg L^{-1} e expresso como equivalentes de ácido gálico (GAE).

4.3.5.2 Determinação de Quercetina

A determinação da quercetina foi baseada, na mudança de coloração, para amarelo, que este composto fenólico apresenta quando em meio alcalino, segundo Downes et al. (2010). Assim, 30 μL de solução alcoólica do ECC (2%) foi adicionada à solução hidroalcoólica (50%) de NaOH (4%), e aferida para balão de 10mL. A absorbância da solução foi medida a 420 nm. A concentração de quercetina foi calculada por meio de uma curva analítica preparada com padrão quercetina (Sigma Aldrich), com faixa de concentração linear de 5 a 35 mg.L^{-1} .

4.3.5.3 Determinação da atividade antioxidante com DPPH

O potencial antioxidante foi avaliado pela capacidade do extrato obtido para o sequestro de radicais livres, em modelo *in vitro*, utilizando o radical estável 2,2-difenil-1-picril hidrazil (DPPH). Essa metodologia é sensível, rápida e conveniente para variadas amostras com diferentes polaridades. Está fundamentada na capacidade que tem as substâncias antioxidantes de reagirem com esse radical estável, convertendo-o em 2,2-difenil-1-picril hidrazina. Do ECC foram retiradas alíquotas de que variaram de 10 μL até 100 μL , as quais foram adicionados 1000 μL da solução de DPPH e avolumadas até 2000 μL com

solução hidroalcoólica, em tubos de ensaio. Os tubos foram mantidos na ausência de luz até o momento da leitura da absorbância a 515 nm. Para o controle (branco) foram utilizadas 1 mL de solução de DPPH adicionado de 1 mL de solução hidroalcoólica.

Os valores de IC₅₀ (concentração efetiva que captura 50 % do radical livre DPPH) foram calculados a partir da equação obtida por regressão linear, sendo no eixo da abscissa colocadas as concentrações dos extratos e no eixo das ordenadas as porcentagens de absorbâncias da atividade antioxidante. Para efetuar o cálculo do IC₅₀ a partir da curva obtida com a plotagem dos dados da alíquota e sua respectiva absorbância de cada extrato, seguindo a equação 1:

$$Y = ax + b \quad (\text{equação 1})$$

$$y = \text{Absorbância do controle}/2$$

$$x = \text{IC}_{50} \text{ mg de extrato/ml DPPH}$$

onde a (coeficiente angular) e b (coeficiente linear) são os termos da equação da reta gerada ao traçar os dados da absorbância x volume das alíquotas de cada extrato analisado.

4.3.6 Tratamento Estatístico dos dados

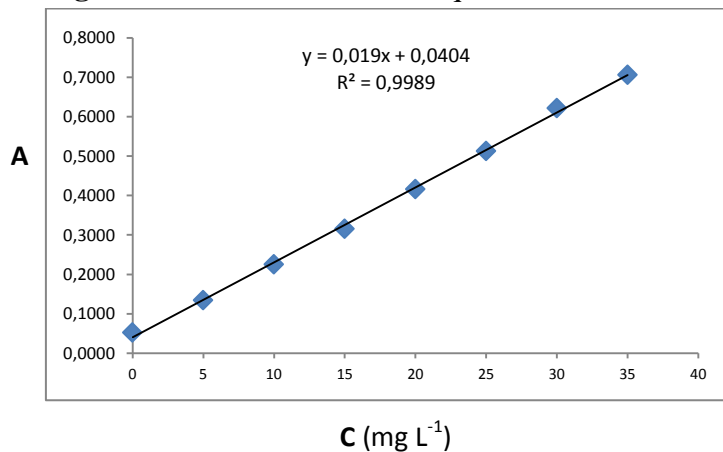
A análise estatística dos dados foi feita por meio dos Programas Excel versão 2010 e SPSS (Statistical Product and Service Solutions) versão 22.0. Para comparação das médias entre os tratamentos estudados foi aplicado a Análise de Variância (ANOVA), empregando o teste de Tukey ($p < 0,05$), para múltiplas comparações ao nível de significância de 5%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extrato da casca da cebola

5.1.1. Determinação da concentração de quercetina

Figura 12 - Curva analítica da quercetina



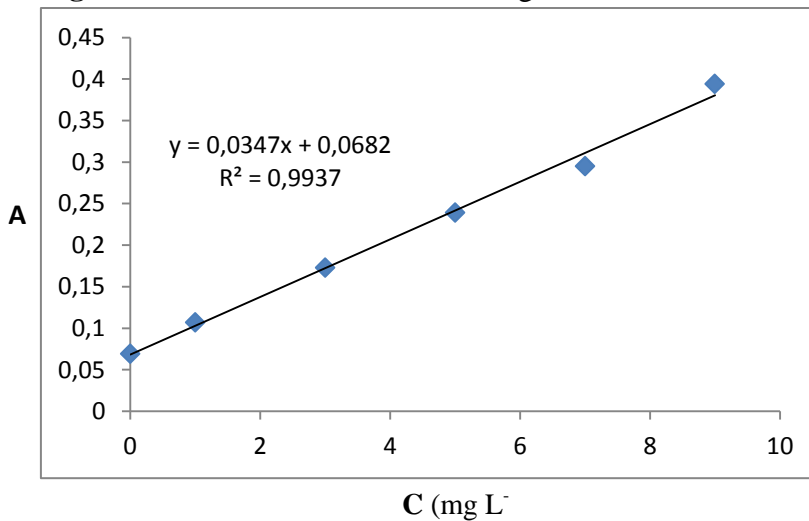
O ECC apresentou um valor de $5,7 \pm 0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ de quercetina (solução alcoólica 2%). Esse valor equivale a uma concentração de $28.500 \text{ mg Kg}^{-1}$ ($28,5 \text{ g.Kg}^{-1}$) de extrato seco da casca da cebola. Esses valores são notadamente superiores aos teores encontrados nos bulbos de diferentes variedades de cebolas. Leite, Santos e Bertussi (2008) determinaram o teor de quercetina em diferentes cultivares de cebola e encontraram concentrações na faixa 316 mg.Kg^{-1} no cultivar BRS cascata, 272 no cultivar crioulo, 267 para o crioula roxa e 214 para a cultivar primavera, Hertog et al. (1993) encontraram quercetina em cebola com faixas de concentração de $284\text{-}486 \text{ mg.kg}^{-1}$. Hollman & Arts (2000) encontraram cerca de 300 mg.Kg^{-1} de quercetina em cebola (massa úmida). São escassos trabalhos que abordam o teor de quercetina em casca de cebola. Albishi et al. (2013) estudaram os teores de quercetina em diversos cultivares de cebola e também apontam os teores na casca da cebola amarela, na faixa de $10,69 \pm 0,40 \text{ mg.g}^{-1}$ ($10.690 \text{ mg.Kg}^{-1}$), valores abaixo do encontrado nesta pesquisa. Alguns fatores como, cultivar, tipo de solo, dentre outros pode explicar tal variação.

É relevante o teor de quercetina que a casca da cebola amarela apresenta. O potencial inovador e tecnológico da casca da cebola precisam ser investigados, com o intuito de gerar sistemas inovadores de controle de processos oxidativos em óleos e gorduras. Neste cenário, Santana (2015) propõe o uso do pó da casca de cebola branca, amarela e roxa como conservante natural em produtos cárneos. Gawlik-Dziki et al. (2013) propõem o uso da casca de cebola em produtos de panificação, como fonte de antioxidantes, com o objetivo de prevenção de doenças crônico degenerativas. Desse modo, pesquisas futuras deverão ser

estimuladas e desenvolvidas neste campo visando aplicação prática destes produtos inovadores.

5.1.2 Concentração de Fenólicos Totais (FT)

Figura 13 - Curva analítica de ácido gálico



A concentração de fenólicos totais no ECC (solução 2%) foi 1050 ± 38 mg mL⁻¹, o que equivale a 52,2g de FT por Kg de extrato seco da casca da cebola. Albishi et al. (2013) encontraram $22,71 \pm 2,86$ mg EAG/g, o que equivale a 22,7g por Kg do extrato seco da casca da cebola amarela. Os valores de FT encontrados por Albishi et al. (2013), também foram abaixo dos encontrados nesta pesquisa, provavelmente pelos mesmos motivos já citados quanto à quercetina. Santana (2015) determinou os FT em pó da casca da cebola amarela encontrando uma concentração de $84,20 \pm 7,47$ mg EAG . mL⁻¹ de extrato (o extrato utilizado pelo autor foi na diluição e 1:1000)

5.1.3 Atividade antioxidante DPPH

O ECC apresentou elevada capacidade antioxidante com valor médio de $0,199 \pm 0,001$ mg de ECC por mL de DPPH. Quanto menor a massa do extrato vegetal necessária para alcançar o IC50, maior será a sua capacidade antioxidante. A determinação da capacidade antioxidante pelo método do DPPH funciona como um indicador desta capacidade. Nessa determinação não é possível prever qual o composto que está relacionado a tal propriedade, mas pode-se inferir que o elevado teor de FT e da quercetina estejam associado tamanha

capacidade antioxidante. Albishi et al., (2013) encontraram $0,086 \pm 0,004 \mu\text{M}$ de trolox equivalente /g de extrato seco da casca da cebola amarela. Santana (2015) determinou a atividade antioxidante do pó da casca da cebola amarela encontrando $28,47 \pm 0,57 \mu\text{M}$ de trolox g^{-1} extrato. Os dados encontrados na literatura pelos autores são discrepantes, contudo os valores referentes a Albishi estão próximos aos encontrados nesta pesquisa.

5.2 Planejamento experimental

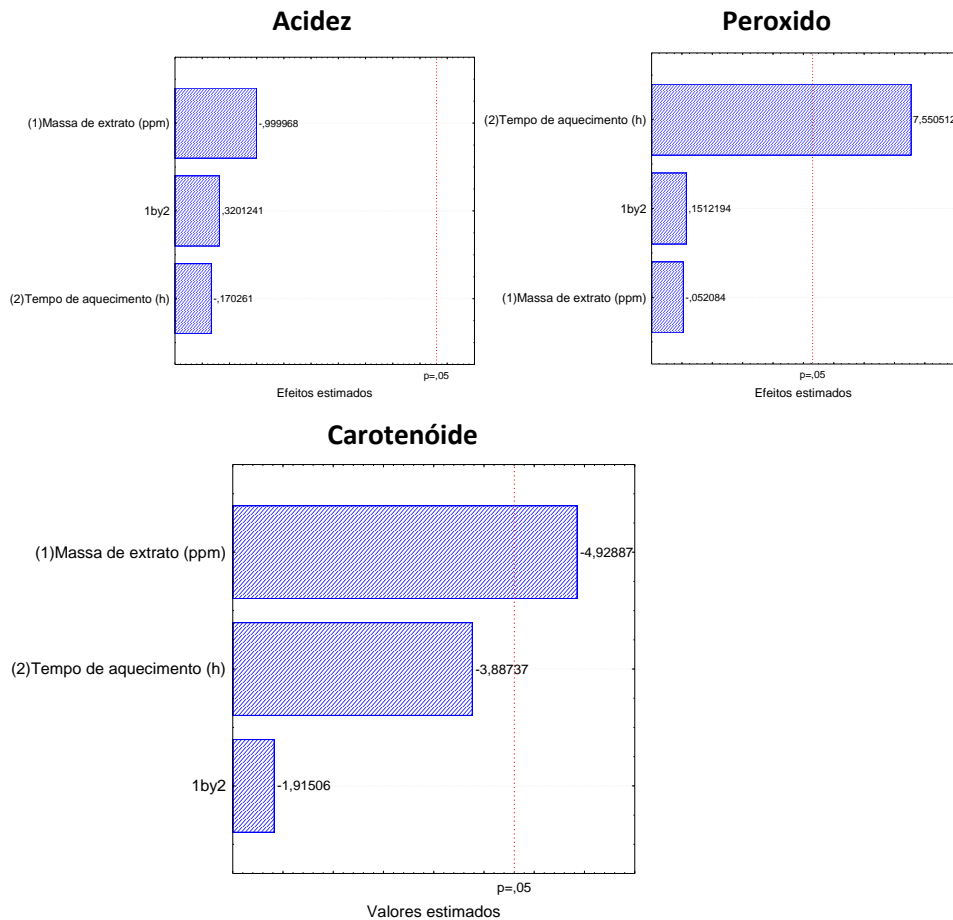
A **Tabela 7** apresenta as respostas do planejamento experimental e a **Figura 14** apresenta o diagrama de Pareto para as variáveis independentes.

Ao analisar os diagramas de Pareto, observou-se que nenhuma das variáveis influenciou significativamente a acidez ($p > 0,05$), ao contrário do índice de peróxido, que demonstrou resultado positivo significativo ($p < 0,05$), para variável tempo. Ou seja, quanto maior o tempo de armazenamento, mais elevados foram os valores de peróxidos.

Tabela 7 - Resposta do planejamento experimental

Experimento	IP meq.Kg^{-1}	Acidez mgKOH/g	Carotenoides $\mu\text{g g}^{-1}$
1	$2,3 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,3$	539 ± 13
2	$6,1 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,4$	503 ± 9
3	$6,5 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,2$	430 ± 11
4	$2,1 \pm 0,7$	$3,7 \pm 0,3$	490 ± 15
5	$4,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	489 ± 25
6	$4,5 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	503 ± 25
7	$3,7 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$	495 ± 40

Figura 14 – Diagramas de Pareto para as variáveis massa de extrato e tempo de armazenamento acelerado.



Para a resposta carotenóide, a variável massa do extrato foi significativa ($p < 0,05$), com valor negativo associado, indicando que quanto menor a massa de extrato maior o teor de carotenóide, este efeito pode ser devido a uma característica pró-oxidante da massa do extrato que é apresentada quando o mesmo está presente em concentrações maiores na amostra do azeite de dendê. As interações entre as variáveis não foram significativas ($p > 0,05$) para as respostas. Ao observar a Tabela 7, percebe-se que os experimentos 1 e 2, cuja concentração do extrato foi mínima, os valores de carotenóides mantiveram-se estáveis. Já os experimentos 3 e 4, com níveis máximos do extrato da cebola, há um decaimento da concentração deste parâmetro.

Empregando-se os indicadores IP e IA como parâmetros de respostas do planejamento fatorial para o processo de oxidação lipídica, observou-se que o nível mínimo de concentração do extrato de cebola (200 ppm) foi capaz de proteger o ADB da oxidação, mantendo os valores de IP abaixo de $15 \text{ meq O}_2 / \text{Kg}^{-1}$ e a acidez abaixo de 10 mg KOH/g . Esses valores

representam o limite máximo estabelecido pela Legislação RDC 270/2005 (BRASIL, 2005) para óleos e gorduras vegetais brutos (extração a frio). Deste modo, a concentração de 200 ppm de ECC foi adotada como referência para os experimentos seguintes.

5.3 Armazenamento acelerado em estufa

5.3.1 Teste variando a concentração do extrato / Efeito da concentração do extrato

A **Tabela 8** mostra os indicadores de armazenamento acelerado em estufa, por 12 dias, variando a concentração do ECC.

Tabela 8: Indicadores físico químicos de ADB, variando a concentração de ECC, submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63° C, durante 12 dias.

Concentrações / Indicadores		60 ppm	130 ppm	200 ppm	270 ppm	340 ppm
Acidez	Ácido oleico (%)	2,34 ±0,05 ^a	2,20 ±0,09 ^a	2,17 ±0,12 ^a	2,20 ±0,12 ^a	2,28 ±0,13 ^a
Peróxido	meq O ₂ Kg ⁻¹	18,34 ±0,55* ^a	2,40 ±0,24 ^b	1,65 ±0,21 ^c	1,72 ±0,31 ^c	1,65 ±0,21 ^c
Dienos	(232 nm)	3,10±0,04 ^a	1,76±0,04 ^b	1,78±0,06 ^b	1,85±0,20 ^b	1,66±0,02 ^b
Trienos	(270 nm)	0,55±0,02 ^a	0,59±0,04 ^a	0,61±0,04 ^a	0,71±0,16 ^a	0,60±0,02 ^a
Carotenóides	µg g ⁻¹	434 ±5 ^b	532 ±8 ^a	532 ±3 ^a	534 ±6 ^a	525 ±3 ^a

Nota: letras minúscula iguais em linha não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança. *Valor *outlier*

O índice de peróxido da amostra com 130 mg kg⁻¹ de ECC diferiu significativamente (p<0,05) das demais concentrações, apresentando o maior valor de IP (**Tabela 8**). As concentrações 200, 270 e 340 ppm não diferiram entre si, reforçando a ideia de que 200 mg kg⁻¹ é a concentração suficiente para ação antioxidante dentro do modelo experimental deste trabalho.

Os carotenoides e os dienos conjugados apresentaram comportamento semelhante, pois esses indicadores na concentração 60 ppm apresentaram diferenças significativas (p<0,05) das demais, as quais também não diferiram ente si. Para este parâmetro químico, também se confirmou a hipótese que a concentração entre 130 e 200 ppm se constituem como

concentrações adequadas para controlar os processos de oxidação, uma vez que abaixo destas concentrações, os parâmetros oxidativos se alteraram, enquanto que acima, mantiveram a estabilidade oxidativa, considerando o modelo experimental proposto nesta pesquisa. A acidez, a medida dos trienos conjugados não apresentaram diferenças significativas entre os diversos tratamentos com ECC ($p < 0,05$).

5.3.2 Teste variando o tempo de armazenamento / Efeito do tempo de armazenamento

Os métodos de estabilidade acelerada apresentam validade restrita, pois à medida em que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou contato com metais, ocorre a modificação dos mecanismos de oxidação (FRANKEL, 1993). Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Os testes efetuados em temperatura ambiente aproximam-se da estocagem real, mas são longos demais para terem valor preciso e sua reprodutibilidade, que pode ser afetada por muitas variáveis difíceis de controlar, ao longo tempo de armazenamento.

A RDC nº 270, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), trata sobre os óleos, gorduras e cremes de origem vegetal, mas não aborda de forma ampla as características físico-químicas destes produtos lipídicos, ela regulamenta quanto a designação Azeite de Dendê para o óleo de palma bruto (*Elaeis Guineensis* Jacq.), faz referência quanto a acidez, permitindo o máximo de 10 mg KOH/g, utilizando o termo óleo de palma bruto. O CODEX STANDART 210, que é citado na RDC 270, determina outra característica físico-química de fundamental importância nas análises de óleo, que é o índice de peróxido menor que 15 meq $O_2 \text{ kg}^{-1}$ para os óleos brutos (BRASIL, 2004; BRASIL, 2005; CODEX, 2003).

5.3.2.1 Resultados dos índices de acidez e peróxidos

Ao analisar a Tabela 9, observou-se que a acidez não variou ($p > 0,05$) entre os tratamentos (Controle, extrato e padrão), em função dos tempos de armazenamento acelerado. Contudo, houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o tempo 12 dias e os demais. Essa diferença é devido a uma queda na acidez ao final de 12 dias, indicando que os ácidos graxos livres produzidos no período de estocagem, ao final de 12 dias, sofreram transformação gerando compostos secundários. Frank et al. (2012) atribuíram este comportamento, não a

uma diminuição real deste indicador, mas a participação de ácidos graxos insaturados em reações de peroxidação. Matos (2015), avaliaram a oxidação do ADB, por 12 meses, em diferentes condições de estocagem (temperatura ambiente, de 20 -25°C e sob refrigeração). Os valores de acidez encontrados nas amostras armazenadas a temperatura ambiente não sofreram variação até o 9º mês, apresentando um aumento significativo, no 12º mês. Na faixa de temperatura de 20 a 25°C a acidez não apresentou variação significativa, ao longo do período de armazenamento.

A acidez não se configura como o melhor parâmetro para avaliar a oxidação de lipídios devido à sua presença ser efêmera em sistemas que envolvem aquecimento. De modo geral, como o passar do tempo de armazenamento e/ ou aquecimento, observa-se uma discreta elevação da acidez seguida de decréscimo da mesma (ROGÉRIO, 2010; CURVELO, 2010; COSTA, 2015; MATOS, 2015).

Tabela 9: Perfil (média \pm desvio padrão) de acidez e peróxido de ADB submetido a 12 dias de armazenamento acelerado em estufa a 63°C.

Tempo (dias)	Acidez (% ácido oleico)			Peróxido (meq O ₂ kg ⁻¹)		
	Controle	Extrato	Padrão	Controle	Extrato	Padrão
0	2,75 \pm 0,07 ^{aA}	2,75 \pm 0,07 ^{aA}	2,75 \pm 0,07 ^{aA}	1,44 \pm 0,21 ^{aD}	1,44 \pm 0,21 ^{aD}	1,44 \pm 0,21 ^{aB}
3	2,44 \pm 0,24 ^{aA}	2,57 \pm 0,23 ^{aA}	2,41 \pm 0,26 ^{aA}	4,40 \pm 0,24 ^{aB}	3,43 \pm 0,12 ^{bB}	2,89 \pm 2,89 ^{bA}
6	2,60 \pm 0,11 ^{aA}	2,54 \pm 0,21 ^{aA}	2,28 \pm 0,13 ^{aA}	6,39 \pm 0,21 ^{aA}	4,67 \pm 0,24 ^{bA}	3,98 \pm 0,32 ^{bC}
12	2,15 \pm 0,12 ^{aB}	2,25 \pm 0,13 ^{aB}	2,22 \pm 0,08 ^{aB}	3,85 \pm 0,12 ^{aC}	2,54 \pm 0,12 ^{bC}	2,68 \pm 0,41 ^{bA}

Nota: letras minúsculas iguais em linhas e maiúsculas em colunas não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança (ANOVA).

A amostra Controle apresentou os maiores valores de peróxido (Tabela 9) e diferiu significativamente ($p < 0,05$), das demais durante o período de armazenamento. Porém, as amostras com extrato apresentaram o mesmo comportamento da adicionada de quercetina ($p > 0,05$). Neste caso, pode-se inferir que houve um efeito protetor, sobre o ADB, exercido pelo ECC, além disso, os valores de IP não ultrapassaram o limite máximo de IP estabelecido pela legislação (BRASIL, 2005).

Deve-se ressaltar, entretanto, que este modelo experimental, mostra uma tendência, uma vez que os métodos de estabilidade acelerada (armazenamento acelerado) apresentam

validade restrita, pois à medida que se submete a amostra ao aquecimento, associado ou não à luz, ou ainda, ao contato com metais muda-se o mecanismo da oxidação (FRANKEL, 1993). Assim, os resultados obtidos sofrem desvios dos valores reais, já que o comportamento do óleo nestas condições será diferente das condições normais de estocagem. Matos (2015) encontrou concentrações crescentes de peróxido quando armazenou ADB por 12 meses, à temperatura ambiente, exposto a luz, variando de 0,72, no tempo, 0 até 85,38 meq O₂ Kg⁻¹, em 12 meses. Por outro lado, quando as amostras foram armazenadas a 20 a 25°C, os valores de peróxido aumentaram de 0,88 a 6,09 meq O₂ Kg⁻¹, porém com menores teores destes compostos. Ainda, quando as amostras foram armazenadas entre 4 a 8 °C, o peróxido variou menos ainda por volta de 0,53 a 2,04 meq O₂.Kg⁻¹. Os resultados obtidos de IP no experimento proposto, comparado com o experimento de Matos, equivaleria ao armazenamento com temperatura variando entre 20 a 25 °C.

É sabido que o IP sofre influência do tempo, condições de armazenamento, bem como condições de processamento, método de extração, transporte e teor de ácidos graxos insaturados no azeite de dendê (FRANK et al., 2011; COSTA, 2015). Foi observado que durante o tempo de armazenamento de 12 dias (equivalentes a 12 meses em temperatura ambiente), os três tratamentos apresentaram IP crescente até o 6º dia de armazenamento, decaindo no 12º dia (Tabela 9). Isso pode ser explicado por que há formação de hidroperóxidos instáveis, os quais acabam por se decompor rapidamente no meio, produzindo compostos secundários como álcoois, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos (COSTA, 2015; MATOS. 2015).

5.3.2.2 Resultados dos dienos e trienos conjugados e dos carotenoides.

Tabela 10: Perfil (média ± desvio padrão) de dienos e trienos conjugados em ADB submetidos a 12 dias de armazenamento acelerado em estufa a 63°C

Tempo/dias	λ 232nm (dienes)			λ 272nm (trienes)		
	Controle	Extrato	Padrão	Controle	Extrato	Padrão
0	1,53±0,04 ^{aD}	1,53±0,04 ^{aC}	1,53±0,04 ^{aB}	0,50±0,03 ^{aB}	0,50±0,03 ^{aB}	0,50±0,03 ^{aC}
3	1,78±0,04 ^{aC}	1,87±0,01 ^{aB}	1,94±0,10 ^{aA}	0,63±0,03 ^{aA}	0,54±0,01 ^{bB}	0,55±0,01 ^{bB}
6	2,43±0,08 ^{aA}	2,06±0,06 ^{bA}	1,90±0,01 ^{cA}	0,55±0,02 ^{bB}	0,63±0,01 ^{aA}	0,56±0,01 ^{bB}
12	1,97±0,02 ^{aB}	1,82±0,06 ^{bB}	1,81±0,07 ^{bA}	0,57±0,02 ^{aABC}	0,60±0,02 ^{aA}	0,62±0,06 ^{aA}

Nota: letras minúsculas iguais em linhas e maiúsculas em colunas não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança (ANOVA)

A oxidação dos ácidos graxos poli-insaturados ocorre com formação de hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, com conseqüente formação de dienos conjugados. Os dienos conjugados absorvem a 232 nm, sendo que as α -dicetonas ou as cetonas insaturadas, são os produtos secundários de oxidação e apresentam um máximo de absorção a 272 nm. Esta diferença é particularmente interessante permitindo diferenciar estados de evolução oxidativa, com base na relação $A_{272\text{ nm}}/A_{232\text{ nm}}$: quanto maior o valor da absorvência a 232 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação, pelo contrário, quanto maior for o valor de absorvência a 272 nm, maior será o teor de produtos secundários presentes (SILVA, 1999). Os resultados dos dienos conjugados confirmam uma maior produção de peróxido por parte da amostra controle, quando comparada a ECC e o padrão. Outrossim, nota-se que para os trienos conjugados não ocorreu diferenças significativas entre as três amostras estudadas.

O perfil dos carotenoides nas amostras submetidas ao armazenamento acelerado demonstrou que a adição de ECC e padrão quercetina não exerceu influencia sobre a conservação dos carotenoides durante o armazenamento para 3 e 6 dias, porém, a amostra controle, ao final de 6 dias, apresentou perda significativa de carotenoides (**Tabela 11**) Isso indica que provavelmente, nas condições experimentais estabelecidas, seria necessário um pouco mais de tempo de armazenamento para que pudessem ser observada uma queda mais expressiva de carotenoides. Matos (2015) observou uma queda de cerca de 67% de carotenoides em ADB armazenado à temperatura ambiente, exposto a luz natural, por 12 meses. Porém à medida que a temperatura de armazenamento caía, também diminuía a porcentagem de perda dos carotenoides. Assim houve perda de 25% entre 20 e 25°C e 15% entre 4 e 8 °C. Como já sinalizado, deve ser considerado que a luz é um fator que favorece a degradação dos carotenoides. Ressaltar que os hidroperóxidos formados nos óleos, durante o armazenamento, atuam como fatores oxidantes dos carotenoides, promovendo descoloração, devido a degradação destes pigmentos (MATOS, 2015). Desse modo à medida que os peróxidos aumentam, os carotenoides diminuem. Esse fato pode ser observado ao longo dos 12 dias de armazenamento acelerado (**Tabela 11**).

Devido a permanência dos carotenoides nas amostras até o final do tempo de armazenamento acelerado, sugere-se um efeito sinérgico antioxidante destes pigmentos sobre o ADB.

Tabela 11 - Perfil (média \pm desvio padrão) de carotenoides de ADB durante 12 dias de armazenamento acelerado em estufa a 63°C.

Tempo (dias)	Carotenoides (mg g ⁻¹)		
	Controle	Extrato	Padrão
0	593 \pm 11 ^{aA}	593 \pm 11 ^{aA}	593 \pm 11 ^{aA}
3	560 \pm 4 ^{aA}	550 \pm 9 ^{aB}	555 \pm 7 ^{aB}
6	539 \pm 5 ^{aA}	547 \pm 8 ^{aB}	556 \pm 10 ^{aB}
12	525 \pm 7 ^{bB}	548 \pm 11 ^{aB}	549 \pm 4 ^{aB}

5.3.2.3 Resultado dos ácidos graxos

Uma das principais características do óleo de palma bruto (OPB) é sua composição equilibrada entre os níveis de ácidos graxos saturados e insaturados (LIN, 2011; EDEM, 2002). Os principais ácidos graxos saturados observados nos ADBs com variação da concentração de ECC foram o palmítico (42,74-43,08%) e o esteárico (4,65-4,78 %). Entre os ácidos graxos insaturados, foram predominantes o ácido oleico (C18:1 n9) (37,61-38,27 %) e o linoleico (11,83-12,12) (**Tabela 12**).

Estes resultados foram similares aos observados para os ADBS submetidos ao envelhecimento acelerado (**Tabela 13**). Não se observaram diferenças importantes na quantidade de cada ácido e sua relação com as quantidades empregadas no planejamento fatorial. Outrossim, a quantidade do ácido linolênico, um dos mais ativos nas reações oxidativas (ALIREZA et al., 2010), foi extremamente baixa (0,34-0,39) Tabela 13 e 0,32-0,50 % (Tabela 14). Estes resultados se enquadram dentro dos limites estabelecidos na Norma do *CODEX* 210 para óleos vegetais específicos.

Almeida et al. (2013), verificaram em óleos de palma bruto, produzidos na Bahia, teores de C18:1n-11c entre 37,31 – 43,69 g/100 g, de C18:2n-6 entre 9,04–12,28 g/100 g, de C16:0 entre 34,79 -42,89 g/100 g, e de C18:0 entre 4,49 – 5,84 g/100g. Esta ampla variação na composição lipídica do OPB produzido na Bahia, já foi comentada em outros estudos (CURVELO, 2010; FEITOSA, 2014; COSTA, 2015), sendo justificada pelo fato de que o óleo obtido nesta região é espontaneamente separado em suas frações líquido (oleína) e/ou semi-sólida (oleína e estearina). A quantidade de tais frações na embalagem não obedece a nenhum critério de proporcionalidade, apresentando-se como uma suspensão heterogênea

sendo que a fração semi-sólida deposita-se na parte inferior do recipiente e a líquida acima deste.

É sabido que o emprego de temperaturas elevadas é responsável pelas mudanças do perfil lipídico do OPB. Feitosa, (2015) após de 25 horas de fritura de acarajés utilizando OPB, observou que os valores de ácido palmítico, oléico e linoléico no óleo passaram de 41,10, 40,38, e 10,41 %, para 43,14, 40,13 e 8,23, respectivamente. Outro estudo (COSTA, 2015), utilizando OPB, artesanal, semi-industrializado, e industrializado, submetidos a termoxidação por um período de 10h, demonstrou que os OPB's diferiram significativamente ($p < 0,05$) quanto o teor de ácidos graxos saturados (SFA), insaturados (USFA) e monoinsaturados (MUFA).

Observou-se, neste estudo, que não ocorreu nenhuma variação importante no perfil de ácidos graxos, em nenhum dos tempos estudados, para nenhum dos tratamentos tanto do planejamento fatorial, quanto da estocagem (**Tabela 13**). Porém a relação C18:2/C16:0 utilizada como indicador para a determinação do grau de degradação do óleo (ALIREZA et al., 2010), visto que o ácido linoleico é mais susceptível à oxidação, enquanto que o palmítico é mais estável, apresentou uma discreta elevação nas amostras com os extratos e ao final do estudo, para os três tratamentos. Estes resultados podem ser reflexo do tratamento dado as amostras, uma vez que a temperatura empregada na estufa (63° C) é muito menor que as normalmente utilizadas em frituras (180°C), conservando o maior teor de carotenoides, o que provavelmente, também contribuiu para a maior estabilidade dos ácidos graxos.

Tabela 12: Perfil de ácido graxo (%) de ADBs, variando a concentração de ECC, submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63° C, durante 12 dias.

Ácidos Graxos (%)	Amostras (ppm)				
	60	130	200	270	340
C8:0		0,02			0,02
C10:0	0,03	0,02	0,08	0,03	0,02
C12:0	0,40	0,37	0,41	0,42	0,39
C14:0	1,00	0,97	1,01	1,03	1,00
C16:0	42,78	42,82	42,74	43,08	42,98
C16:1	0,18	0,17	0,18	0,18	0,18
C17:0	0,09	0,09	0,12	0,10	0,09
C18:0	4,68	4,73	4,78	4,65	4,67
C18:1n9	38,27	38,15	38,00	37,61	38,01
C18:2c	11,83	11,91	11,86	12,12	11,91
C20:0	0,26	0,26	0,29	0,27	0,26
C18:3	0,35	0,36	0,39	0,36	0,34
C20:1	0,12	0,13	0,14	0,12	0,13
ΣMUFA	38,57	38,45	38,32	37,91	38,32
ΣPUFA	12,18	12,27	12,25	12,48	12,25
ΣUSFA	50,76	50,72	50,57	50,39	50,57
ΣSFA	49,24	49,28	49,43	49,58	49,43
C18:2/C16:0	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28

Nota: C8:0= ac. caprílico; C10:0= ac. Cáprico; C12:0= ac. Láurico; C14:0= ac. Mirístico; C16:0= ac. Palmítico; C16:1= ac. Palmitoleico; C17:0= ac. Margárico; C18:0= ac. esteárico; C18:1= ac. Oleico; C18:2 t= ac. linoleico *trans*; C18:2 c= ac. linoleico *cis*; C20:0 = ac. araquídico; C18:3= ac. linolênico; C20:1= ac. araquidônico. MUFA = Ac. Graxos Monoinsaturado; PUFA= Ac. Graxos Poliinsaturado; USFA= Ac. Graxos Insaturados; SFA= Ac. Graxos Saturados.

Tabela 13. Perfil de ácidos graxos (%) dos azeites de dendê submetidos ao envelhecimento acelerado em estufa a 63° C, durante 12 dias.

Tempo de armazenamento Ácidos Graxos (%)	3 dias			6 dias			12 dias		
	Con	Ext	Pad	Con	Ext	Pad	Con	Ext	Pad
C8:0	0,02	0,02	0,09	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02
C10:0	0,04	0,03	0,11	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02
C12:0	0,40	0,38	0,39	0,39	0,39	0,36	0,41	0,41	0,38
C14:0	1,01	0,98	1,02	1,00	1,00	0,95	1,02	0,99	0,99
C16:0	43,01	42,87	42,82	42,76	43,07	42,79	42,98	42,59	42,79
C16:1	0,17	0,17	0,21	0,19	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
C17:0	0,09	0,09	0,20	0,11	0,09	0,10	0,06	0,10	0,08
C18:0	4,65	4,72	5,05	4,84	4,66	4,92	4,56	4,75	4,63
C18:1n9	37,88	37,56	37,22	37,65	37,81	38,15	37,60	38,20	37,69
C18:2t		0,58		0,56	0,53		0,60		0,53
C18:2c	11,97	11,87	11,68	11,69	12,04	11,72	11,90	11,99	11,99
C20:0	0,27	0,26	0,34	0,26	0,26	0,26	0,25	0,27	0,26
C18:3	0,36	0,35	0,50	0,37	0,35	0,38	0,32	0,37	0,34
C20:1	0,12	0,11	0,37	0,13	0,11	0,15	0,10	0,12	0,11
ΣMUFA	38,18	37,85	37,80	37,97	38,10	38,47	37,86	38,50	37,97
ΣPUFA	12,33	12,22	12,17	12,06	12,38	12,10	12,22	12,36	12,33
ΣUSFA	50,51	50,07	49,98	50,03	50,48	50,57	50,08	50,86	50,30
ΣSFA	49,49	49,35	50,02	49,41	49,52	49,42	49,32	49,14	49,17
C18:2/C16:0	0,28	0,28	0,27	0,27	0,28	0,27	0,28	0,28	0,28

Nota: Com= amostra controle; Ext: amostra adicionada de extrato; Pad amostra adicionada de Padrão. C8:0= ac. caprílico; C10:0= ac. Cáprico; C12:0= ac. Láurico; C14:0= ac. Mirístico; C16:0= ac. Palmítico; C16:1= ac. Palmitoleico; C17:0= ac. Margárico; C18:0= ac. esteárico; C18:1= ac. Oleico; C18:2 t= ac. linoleico *trans*; C18:2 c= ac. linoleico *cis*; C20:0 = ac. araquídico; C18:3= ac. linolênico; C20:1= ac. araquidônico. MUFA = Ac. Graxos Monoinsaturado; PUFA= Ac. Graxos Poliinsaturado; USFA= Ac. Graxos Insaturados; SFA= Ac. Graxos Saturados.

6. CONCLUSÕES

O extrato da casca de cebola apresentou elevada capacidade antioxidante, notadamente para o IC₅₀ do método de DPPH, e a concentração 200 ppm foi considerada suficiente para retardar reações de oxidação, no período de 12 dias de armazenamento acelerado. Ainda, os resultados obtidos indicaram que o ECC se mostrou eficiente no controle da oxidação do azeite de dendê, quando se avaliou o índice de acidez e peróxidos, dienos, trienos conjugados e carotenoides, nas condições experimentais propostas.

O extrato da casca de cebola apresentou comportamento semelhante ao padrão quercetina em concentrações equivalentes, sendo que o perfil de ácidos graxos não sofreu nenhuma alteração importante nas amostras submetidas às condições experimentais propostas.

Há que se considerar também que o elevado teor de carotenoides que ainda restou no tempo final (12 dias), aliado a temperatura de 63 °C exerceu um efeito sinérgico de proteção antioxidante sobre os ácidos graxos insaturados presentes no ADB.

Perspectivas Futuras

Estudos futuros para avaliação da oxidação de ADB e do efeito protetor do ECC fazem-se necessários, empregando sistemas de frituras, onde as temperaturas empregadas são mais elevadas, na ordem de 180 °C, o que acarreta uma maior destruição dos carotenoides e vitamina E do ADB. Além disso, sob estas condições, os ácidos graxos insaturados também são mais facilmente oxidados. Neste caso, é provável, que o efeito protetor do ECC seja muito mais pronunciado que o observado neste estudo.

Outro aspecto, que poderá ser abordado é o aumento do tempo de estocagem no armazenamento acelerado em estufa, para melhor visualização das reações oxidativas a longo prazo e entendimento da cinética de ação do ECC, em função do tempo, sobre os compostos gerados na oxidação do ADB.

Encaixa-se também como perspectivas futuras, o desenvolvimento de um produto inovador a base de ECC que possa ser usado no ADB, empregado na fritura de acarajés. Sinalizar que outros óleos como a soja, também podem ser estudados com vistas à melhoria do seu desempenho oxidativo, principalmente quando usados no processo de fritura. Neste

caso, a utilização de tecnologias envolvendo microencapsulação e nanoemulsão são propostas para futuras pesquisas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, T.; ATTA, S.; ZEB, A.; GUL, S. Effect of Saturation and Micro Nutritional Status on Stability of Dietary Oils under Photooxidative Stress Condition. **Journal of Chemical Society of Pakistan**, v. 33, n. 3, p. 343-350, 2011.
- ALBISHI, T.; JOHN, J. A.; AL-KHALIFA, A. S. & SHAHIDI, F. Antioxidative phenolic constituents of skins of onion varieties and their activities. **Journal of Functional Foods**, v. 5, p. 1191–1203, 2013.
- ALIREZA, S.; TAN, C. P.; HAMED, M.; CHE MAN Y. B. Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends. **Int Food Res J** v. 17, p. 295–302, 2010.
- ALMEIDA, D.T.; NUNES, I.L.; CONDE, P. L.; ROSA, R. P. S.; ROGERIO, W. F.; MACHADO, E. R.. A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. **Grasas Aceites**. v. 64, p. 384–394, 2013.
- ANTONIASSI, R. Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras. **B.CEPBP.AC,E CPuPrAit,ib Ca,u rvi.t ib1a9**, v. 129, p. . 325, 2001.
- AOCS. (2003). AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY .**Official methods of recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, Methods Ca 5a-40, AOCS, Cd 8b-90 (5 th ed.), AOCS, Ch 5-91.Champaign.
- ARAÚJO, J. M. A. Química de Alimentos, Teoria e Prática. UFV, Impr. Univ. Viçosa: 1995, p. 335.
- BEHLING, E.B. Flavonóide quercetina: aspectos gerais e Ações biológicas. **Alim. Nutr. Araraquara**. v. 15, n. 3, p. 285-292, 2004.
- BELITZ. H. D., GROSCH, W. **Química de los Alimentos**. 2ª ed. Acriba, Zaragoza: 1997, 1087 p.
- BENÍTEZ, V.; MOLLÁ, E.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; AGUILERA, Y.; LÓPEZ-ANDRÉU, F. J.; COOLS, K.; et al. Characterization of industrial onion wastes (*Allium cepa* L.): Dietary fibre and bioactive compounds. **Plant Foods for Human Nutrition**. v. 66, p. 48–57, 2011.
- BOOTS A.W., GUIDO R.M.M. HAENEN, Aalt Bast Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical. **European Journal of Pharmacology**. v. 585, p. 325-337, 2008.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Superintendência da Zona Franca de Manaus (SUFRAMA). **Potencialidades regionais: estudo de viabilidade econômica do dendê**. 2003. Disponível: <http://www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/dende.pdf>.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Informe Técnico nº 11, 05 de outubro de 2004.** Óleos e gorduras utilizados em frituras.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005.** Aprova o Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Disponível em: [<http://www.anvisa.gov.br>].

BRASIL, Ministério da Agricultura e Abastecimento, Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Dendeicultura da Bahia. Documento Técnico, Bahia-Sergipe, p. 1-10, agosto, 2006.

BOOTS, A. W.; WILMS, L. C.; SWENNEN, E. L.; KLEINJANS, J. C.; BAST, A.; HAENEN, G. R. in vitro and ex vivo anti-inflammatory activity of quercetin in healthy volunteers. **Nutrition**. v. 24, n. 7-8, p. 703-10, 2008.

CHEFTEL, J. C. & CHEFTEL, H. **Bioquímica Y Tecnología de los Alimentos**. V. I. E II, Acriba. Zaragoza, 1988.

CHOI, I. S.; CHO, E. J.; MOON, Jae-Hak. Bae, Hyeun-Jong. Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and biosugar. **Food Chemistry**, v. 188, p. 537–542, 2015.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex standard for named vegetable oils**, 89 CODEX STAN 210 (Amended 2003 – 2005). Roma, 2003.

CORZO-MARTÍEZ, M.; CORZO, N.; VILLAMIEL, M. Biological properties of onions and garlic. **Trends in Food Science & Technology**. v. 18, n. 12, p. 609–625, 2007.

COSTA, M. M. **Caracterização Físico Química de Azeites de Dendê Bruto (Elaeis guineensis) Submetidos à Termoxidação**. 58 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Alimento, Nutrição e Saúde) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde – Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 2015.

CURVELO, F. M. **Uma Imersão no Tabuleiro da Baiana: O Estudo do Óleo de Palma Bruto (Elaeis guineensis)**. 2010. 103f. Dissertação (Mestrado em Alimento, Nutrição e Saúde) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde – Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 2010.

CURVELO, F. M.; ALMEIDA, D. T.; NUNES, I. L.; FEITOSA, S. Qualidade do óleo de palma bruto (*Elaeis guineensis*): matéria-prima para fritura de acarajés. **Rev Inst Adolfo Lutz. São Paulo**, v. 70, n. 4, p. 641-6, 2011.

DAVIES, B. H. 1976. Carotenoids. In: L.W.T Goodwin (Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. Academic Press. London, 38-165.

DEL RÉ, P.V.; JORGE, N. Especiarias como antioxidantes naturais: aplicações em alimentos e implicação na saúde. **Rev. Bras. Pl. Med.**, Botucatu, v. 14, n. 2, p. 389-399, 2012.

DONNER, H.; GAO L.; MAZZA, G. Separation and characterization of simple and malonylated anthocyanins in red onions (*Allium cepa* L.). **Food Research International**. v. 30, p. 637–643, 1997.

DOWNES, K.; CHOPE, G. A. & TERRY, L. A. Effect of curing at diferente temperatures on biochemical composition of onion (*Allium cepa* L.) skin from three freshly cured and cold stored UK-grown onion cultivars. **Postharvest Biology and Technology**, v. 54, p. 80–86, 2009.

DOWNES, K.; CHOPE, G. A.; TERRY, L. A.; Postharvest application of ethylene and 1-methylcyclopropene either before or after curing affects onion (*Allium cepa* L.) bulb quality during long term cold storage. **Postharvest Biol Technol**. v. 55, p. 36-44, 2010.

EDEM, D. O. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. **Plant Foods for Human Nutrition**, Dordrecht, v. 57, p. 319-341, 2002.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations (2013). FAOSTAT Disponível: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>.

FEITOSA, S. **Caracterização do Azeite de Dendê (*Elaeis guineenses*) e do Acarajé: Contribuição Para o Controle da Qualidade**. 2014. 151f. Dissertação (Mestrado em Alimento, Nutrição e Saúde) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde – Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 2014.

FELLOWS, P. **Tecnologia Del Procesado de los Alimentos**. Princípios e Práticas. Acriba, Zaragoza. 1994.

FELZENSZWALB, I.; MAZZEI, J. L. C.; FEITOSA, S.; AIUB, C. A. F.; ALMEIDA, D. T.; Toxicological assessment of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq.) used in deep frying of akara (cowpea paste finger food). **Grasas Aceites**. v. 65, n. 2, p. 1-8, 2014.

FENNEMA, Owen R. DAMODARAN, Srinivasan. PARKIN, Kirk L. **Química de Alimentos de Fennema**. Tradução: Adriano Brandelli *et al.*. Porto Alegre: Artmed, 2010. 4ª ed.

FRANK N. E. G. et al. Assessment of the quality of crude palm oil from smallholders in Cameroon. J. Stored Prod. **Postharvest Res**. v. 2, p. 52-58, 2011.

FRANKEL, E. N.; HUANG, S.-W.; KANNER, J.; GERMAN, J. B.; J. Agric. **Food Chem.**, v. 42, p. 1054, 1994.

GALVANO, F. The chemistry of anthocyanins. Functional ingredients. [2014-6-1]. Disponível: <<http://newhope360.com/managingyour-business/chemistry-anthocyanins>>, 2005.

GAWLIK-DZIKIA, U.; ŚWIECA, M.; DZIKIB, D.; BARANIKA, Barbara. Tomiłow, Justyna. Czyżc, Jarosław. Quality and antioxidant properties of breads enriched with dry onion (*Allium cepa* L.) skin. **Food Chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1621-1628, 2013.

GONZÁLEZ-SÁIZ, J.-M.; ESTEBAN-DÍEZ, I.; RODRÍGUEZ-TECEDOR, S.; PIZARRO, C. Valorization of onion waste and by-products: MCR-ALS applied to reveal the compositional profiles of alcoholic fermentations of onion juice monitored by near-infrared spectroscopy. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 101, p. 776–787, 2008.

GRIFFITHS, G.; TRUEMAN, L.; CROWTHER, T.; THOMAS, B.; SMITH, B. Onions – a global benefit to health. **Phytotherapy Research: PTR**. v. 16, n. 7, p. 603–615, 2002.

GRZESIK, M.; NAPARLO, K.; BARTOSZ, G.; SADOWSKA-BARTOSZ, I. Antioxidant properties of catechins: comparison with other antioxidants. **Food Chemistry**, v. 241, p. 480-492, 2017.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zur bestimmung der oxydationsstabilitat von olen und fetten. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**. v. 70, n. 2, p. 57-65, 1974.

HERTOG, M.G.L. et al. Intake of potentially anticarcinogenic flavonoids and their determinants in adults in The Netherlands. **Nutr. Cancer**, v. 20, n. 1, p. 21- 29, 1993.

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

HOLLMAN, P. C. H.; ARTS, I. C. W. Flavonols, Flavones and Flavanols: Nature, Occurrence and Dietary Burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 7, p. 1081-1093, 2000.

HOU, D. X. Potential mechanisms of cancer chemoprevention by anthocyanins. **Current Molecular Medicine** v. 3, p. 149–159, 2003.

Instituto Adolfo Lutz. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, Métodos físico-químicos para análise de alimentos, 4ªed., Brasília, ANVISA, 2005

JAIME, L.; MOLLÁ, E.; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; LÓPEZ-ANDRÉU, F. J.; ESTEBAN, R. M. Structural carbohydrate differences and potential source of dietary fiber of onion (*Allium cepa* L.) tissues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 122–128, 2002.

KO, M.-J.; CHEIGH, C.-I.; CHO, S.-W.; CHUNG, M.-S. Subcritical water extraction of flavonol quercetin from onion skin. **Journal of Food Engineering**. v. 102, n. 4, p. 327–333, 2011.

KONG, L.; CHIA, N.; GOH, T.; CHIA, R. Brouillard, analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**. v. 62, p. 923–933. 2003.

KRAUSE: Alimentos , nutrição e dietoterapia / L. Kathleen Mahan, Sylvia Escott-Stump, Janice L. Raymond; [tradução Claudia Coana *et al.*]. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

LEITE, D. L. ; SANTOS, A. C. A.; BERTUSSI, R. Concentração do flavonóide quercetina em quatro genótipos de cebola. *Hortic. bras.*, v. 26, n. 2 (Suplemento - CD Rom), 2008.

LIN, S. W. Palm oil. In: Gunstone, F. D. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and use* (pp. 59-93). Iowa: Blackwell Publishing. 2011.

LOPES, Í. K. B. L. **Avaliação físico-química e química dos óleos e gorduras e seus efeitos na ingestão in vivo**. 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina-MG, 2015.

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

MATOS, V. S. R. **Avaliação da qualidade do óleo de palma e frações (*Elaeis guineensis*) armazenados em diferentes condições de estocagem**. 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado em Alimento, Nutrição e Saúde) – Programa de Pós-Graduação em Alimentos, Nutrição e Saúde – Escola de Nutrição, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 2015.

MBA, O. I.; DUMONTN, M-J.; NGADI, M. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Bioscience*, v. 10, p. 26 – 41, 2015.

MCDUGALL, G. J.; FYFFE, S.; DOBSON, P.; STEWART, D. Anthocyanins from red cabbage-stability to simulated gastrointestinal digestion. **Phytochemistry**, v. 68, p. 1285–1294, 2007.

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

MOON, Y. J. et al. Quercetin pharmacokinetics in humans. **Biopharm Drug Dispos.** v. 29, n. 4, p. 205-217, 2008.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. Coordenação da tradução: Fabiana Horn. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.

Oil World. (2013). Oil world anual 2013. Disponível: <Retrieved from <http://www.oilworld.biz/app.php>>.

OLIVEIRA, H. P. **Dendê, aspectos botânicos, agrônômicos, ecológicos e econômicos**. 2009. In LODDY, R. (Ed.). *Dendê símbolo e sabor*, Sao Paulo, Editora SENAC, 52–82.

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

RAVELLI, D. **Estabilidade de óleo de soja adicionado de extratos de especiarias: correlação entre parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2011.

- RIBEIRO, A. P. B.; LEITE, J. M. N. M.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero trans. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.
- RIYADIA, A. H.; MUCHTADIB, T. R.; ANDARWULANB, N.; HARYATIC, T. Pilot Plant Study of Red Palm Oil Deodorization Using Moderate Temperature Agriculture and Agricultural. **Science Procedia**, v. 9, p. 209 – 216, 2016.
- SANTANA, A.T.M.C. **Resíduo de Cebola (*Allium cepa* L.) como conservante natural em carne**. 2015. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 2015.
- SANTOS, R. A. F. **Estudo Fitoquímico e avaliação biológico dos flavonóides isolados de *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard**. 2014. 137f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba, 2014.
- SI, W.; CHEN, Y. P.; ZHANG, J.; CHEN, Z-Y.; CHUNG, H. Y. Antioxidant activities of ginger extract and its constituents toward lipids. **Food Chemistry**, v. 239, p. 1117–1125, 2018.
- SICHERI, A. P. M. P. **Potencial antioxidante de extrato de especiarias em sistemas modelo e na estabilidade oxidativa do óleo de soja**. 2013. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia em Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP, 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**. v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.
- SILVA, L. M. **Determinação da estabilidade de óleos e de compostos com actividade anti-aterosclerótica do azeite durante o processamento de alimentos**. 2009. 145 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto-Portugal, 2008.
- SUNGGIL, K.; DOOHYUN, B.; DONG, Y. C.; EUL-TAI, L.; MOO-KYOUNG, Y. Identification of two novel inactive DFR-A alleles responsible for failure to produce anthocyanin and development of a simple PCR-based molecular marker for bulb color selection in onion (*Allium cepa* L.). **Theoretical and Applied Genetics**, v. 118, p. 1391–1399, 2009.
- SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. II – The analysis of tissues of the victoria plum tree. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 10, p. 135 – 144, 1959.
- WALDRON, K. W. Useful ingredients from onion waste. **Food Science and Technology**, v. 15, p. 38–41, 2001.

WAI, W. T.; BOEY, B. S.; LIM, P. Determination of TOTOX value in palm oleins using a FI-potentiometric analyzer. **Food Chemistry**, v. 113, n. 1, p. 285-290, 2009.

WANG, J.; MAZZA, G. Effects of anthocyanins and other phenolic compounds on the production of tumor necrosis factor alpha in LPS/IFN-gamma-activated RAW 264.7 macrophages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4183–4189, 2002.

WARNER, K.; FRANKEL, E.N.; MOUNTS, T.L. Flavor and oxidative stability of soybean, sunflower and low erucic acid rapeseed oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 66, n. 4, p. 558- 564, 1989.

YASIN, M.H; MAMAT, R; NAJAFI, G. Potentials of palm oil as new feedstock oil for a global alternative fuel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1034-1049, 2017.

YIN, D. D.; YUAN, R. Y.; WU, Q.; LI, S. S.; SHAO, S.; XU, Y. J. Assessment of flavonoids and volatile compounds in tea infusions of water lily flowers and their antioxidant activities. **Food Chemistry**, v. 187, p. 20–28, 2015.

ZOU, L.; AKOH, C. C. Oxidative stability of structured lipid-based infant formula emulsion: Effect of antioxidants. **Food Chemistry**, v. 178, p. 1–9, 2015.