

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOTECNOLÓGICOS

MÁRCIA AURORA BULGARELLI HAUAGGE

EFEITO DO SOLVENTE EXTRATOR SOBRE A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO
RESÍDUO DA PRODUÇÃO COMERCIAL DE POLPA DE MARACUJÁ (*Passiflora
edulis*) E APLICAÇÃO DO EXTRATO OTIMIZADO AO ÓLEO DE SOJA

TOLEDO

2023

MÁRCIA AURORA BULGARELLI HAUAGGE

EFEITO DO SOLVENTE EXTRATOR SOBRE A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO RESÍDUO DA PRODUÇÃO COMERCIAL DE POLPA DE MARACUJÁ (*Passiflora edulis*) E APLICAÇÃO DO EXTRATO OTIMIZADO AO ÓLEO DE SOJA

Effect of solvent extractor on the antioxidant activity of Waste from commercial production of passion fruit pulp (*Passiflora Edulis*) and application of the extract optimized to soybean oil

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau “Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos” - Área de Concentração: Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientador: Prof. Dr. Clayton Antunes Martin

Coorientadora: Profa. Dra. Solange Maria Cottica

TOLEDO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Toledo**



MARCIA AURORA BULGARELLI HAUAGGE

**EFEITO DO SOLVENTE EXTRATOR SOBRE A ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO RESÍDUO DA
PRODUÇÃO COMERCIAL DE POLPA DE MARACUJÁ (PASSIFLORA EDULIS) E APLICAÇÃO DO
EXTRATO OTIMIZADO AO ÓLEO DE SOJA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 31 de Agosto de 2023

Dr. Clayton Antunes Martin, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Dr. Ricardo Fiori Zara, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/10/2023.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora pela vida, pela proteção, sabedoria e pelas bênçãos recebidas durante toda a minha caminhada até aqui.

Aos meus pais agradeço pela educação recebida, pelo apoio e amor incondicional.

A minha família, meu marido e meus filhos, que sempre me incentivaram e acreditaram em mim, me mostrando o verdadeiro sentido do amor. Sem vocês nada seria possível. Amo vocês infinito e além!

Agradeço ao Professor Dr. Clayton Antunes Martin por ter acreditado em mim e ter me orientado de forma atenciosa, compartilhando generosamente o seu conhecimento e o seu tempo durante esse período. Seu apoio me incentivou a superar os obstáculos.

Agradeço a Professora Dra. Solange Maria Cottica, minha coorientadora, pela amizade e por sempre me ajudar e incentivar, compartilhando seus conhecimentos de forma solícita e generosa.

A todos os professores que de alguma forma me ajudaram a obter mais essa conquista, me ensinando, incentivando e apoiando.

Agradeço também aos técnicos dos laboratórios e funcionários da UTFPR campus Toledo, sempre muito atenciosos e dispostos a ajudar no que fosse necessário para o andamento da pesquisa.

Ao Laboratório Central Analítica (LABCA) do Campus Toledo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), por disponibilizar equipamentos proporcionando suporte para a pesquisa.

Finalmente, agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por ter me permitido utilizar suas instalações de maneira pública e gratuita, proporcionando a oportunidade de ingressar no mestrado e dando suporte para o desenvolvimento da pesquisa.

OBRIGADA!

RESUMO

A reciclagem de resíduos é uma necessidade ambiental e econômica para a indústria de sucos. Uma alternativa para resolver esse problema seria a extração de antioxidantes que são substâncias que podem diminuir ou prevenir a oxidação de moléculas, sistemas biológicos e alimentos. Nesse estudo foi avaliado o efeito de diferentes solventes extratores sobre a atividade antioxidante do extrato da mistura de cascas e sementes de maracujá provenientes do descarte da indústria de polpa de sucos. Os extratos foram preparados utilizando os solventes etanol, isopropanol, acetato de etila e suas misturas binárias e ternárias, conforme a metodologia de planejamento experimental para misturas. Foram feitas análises para determinação da atividade antioxidante utilizando os métodos DPPH, FRAP, avaliado o teor de compostos fenólicos e flavonoides. Com o resultado obtido dessas análises concluiu-se que a maior quantidade de antioxidante estava presente no extrato com a mistura de acetato de etila + etanol, sendo que apenas na análise do FRAP a mistura com maior atividade antioxidante foi aquela obtida com acetato de etila + etanol + isopropanol. Posteriormente, foi determinada a composição de solvente extrator que apresentou os melhores valores para a atividade antioxidante (função deseabilidade), e os ensaios foram repetidos. Observou-se que com o extrato otimizado, os resultados da análise de DPPH apresentaram resultados superiores ao esperado, para o FRAP e os fenólicos totais o resultado foi muito próximo do predito; o resultado obtido para flavonoides foi mais alto do que esperado. O extrato otimizado foi testado também em óleo de soja, através do tempo de indução oxidativo (OIT), visando determinar o nível de estabilidade térmica da mistura para que se pudesse avaliar o seu período de preservação. Sendo que nessas análises o extrato otimizado de maracujá mostrou-se competitivo em relação a solução de BHT, que é um antioxidante artificial. Na análise por FTIR, os dados resultantes para os grupos funcionais identificados demonstram boa similaridade entre o óleo com BHT e o óleo com os extratos de maracujá. Na cromatografia líquida de alta eficiência a concentração de ácido p-cumárico foi maior em relação aos outros compostos presentes no extrato.

Palavras – Chave: Otimização; conservação; ácido p-cumárico; tempo de indução oxidativo; cromatografia líquida de alta eficiência.

ABSTRACT

The recycling of residues is an environmental and economic need for the juice industry, one alternative to solve this problem would be the antioxidants extraction. Antioxidants are substances that can decrease or prevent the oxidation of molecules, biological systems, and foods. In this study it was evaluated the effect of different solvents extractors under activity of antioxidants discards of the juice pulp industry. The extracts were prepared using the solvents ethanol, isopropanol, ethyl acetate and their binary and ternary mixtures, according to the methodology of experimental planning for mixtures. Analyses were made using the DPPH, FRAP methods to determinate the antioxidant activity and evaluated the percentage of phenolic and flavonoid compounds. With the obtained results from the analysis, it was concluded that the most antioxidant amount was on the extract with the mixture of ethyl acetate + ethanol, whereas in the ethyl acetate + ethanol + isopropanol mixture had the higher result in the FRAP analysis. Afterwards, it was determinate the composition of extractor solvent that showed the best antioxidant activity (desirable function), and the assay were repeated). It was observed that with the optimized extract the DPPH result was higher than expected, for FRAP and total phenolics the result was extremely close to the foretold value; The obtained result from the flavonoids was higher than expected. The optimized extract was also tested in soy oil, through oxidative induction time (OIT), aiming to determinate the level of thermal stability of the mixture so that it was possible to evaluate its preservation period. In this analysis the passionfruit optimized extract showed to be competitive with the BHT solution, which is an artificial antioxidant. In the FTIR analysis, the resulting data for the identified functional groups demonstrate good similarity between the oil with BHT and the oil with passion fruit extracts. In high performance liquid chromatography, the concentration of p-cumaric acid was higher when compared with others compounds present in the extract.

Keywords: Optimization; conservation; p-cumaric acid; oxidative induction time; high performance liquid chromatography.

LISTA DE FIGURAS:

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Maracujá | 17 |
| Figura 2 – Estrutura do Butilhidroxitolueno..... | 19 |
| Figura 3 – Estrutura do terpeno | 19 |
| Figura 4 – Estrutura do fenol | 20 |
| Figura 5 – Reação de redução do molibdênio | 21 |
| Figura 6 – Estrutura do ácido gálico | 22 |
| Figura 7 – Estrutura de flavonoide | 22 |
| Figura 8 – Quercetina | 23 |
| Figura 9 – Radical livre 2,2- difenil-1 -picril-hidrazila | 24 |
| Figura 10 – Formação do complexo (Fe ²⁺ – TPTZ) a partir do complexo (Fe ³⁺ – TPTZ) por antioxidantes: | 25 |
| Figura 11 – Superfície de resposta para as misturas de 3 componentes | 27 |
| Figura 12 – Curva da taxa de secagem dos resíduos do processamento do maracujá | 39 |
| Figura 13 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método DPPH do modelo especial cúbico, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá | 43 |
| Figura 14 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método FRAP do modelo especial cúbico, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá | 45 |
| Figura 15 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método Flavonoides do modelo quadrático, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá | 48 |
| Figura 16 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método fenólicos totais do modelo especial cúbico, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá | 50 |
| Figura 17 – Gráfico do tempo de indução oxidativo da amostra 1..... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 18 – Espectros no infravermelho médio obtido em atmosfera de O ₂ e 140 °C, por 300 min..... | 56 |
| Figura 19 – Cromatograma representativo para o extrato de maracujá na condição selecionada..... | 58 |
| Figura 20 – Concentração de ácido p-cumárico nos extratos 1 a 7 e no extrato obtido após a otimização (8)..... | 59 |

LISTA DE TABELAS:

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1 – | Composição dos solventes utilizados no preparo dos extratos do resíduo do maracujá | 33 |
| Tabela 2 – | Proporção dos solventes e capacidade antioxidante e redutora pelos ensaios DPPH, e FRAP (Equivalente Trolox ($\mu\text{mol EQT g}^{-1}$) seguida de seus respectivos desvios-padrão referentes aos extratos de maracujá | 40 |
| Tabela 3 – | Proporção dos solventes e capacidade antioxidante e redutora pelos ensaios flavonoides (mg EQ/ g^{-1}) e fenólicos totais (mg EAG/ g^{-1}) seguida de seus respectivos desvios-padrão referentes aos extratos brutos de maracujá:..... | 46 |
| Tabela 4 – | Valores de desejabilidade dos fenólicos, flavonoides, FRAP e DPPH..... | 52 |
| Tabela 5 – | Valores preditos pelo modelo de fenólicos, flavonoides, FRAP e DPPH..... | 53 |
| Tabela 6 – | Valores do extrato nas condições ótimas de fenólicos, flavonoides, FRAP e DPPH..... | 53 |
| Tabela 7 – | Tempo de indução oxidativo obtido pela análise de calorimetria de varredura diferencial – DSC..... | 54 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.1 Objetivos Específicos | 14 |
| 3 JUSTIFICATIVA | 15 |
| 4 REFERENCIAL TEÓRICO | 17 |
| 4.1 Maracujá | 17 |
| 4.2 Compostos com Atividade Antioxidante | 18 |
| 4.3 Avaliação da Atividade Antioxidante | 20 |
| 4.3.1 Fenólicos Totais | 20 |
| 4.3.2 Flavonoides | 22 |
| 4.3.3 DPPH | 23 |
| 4.3.4 FRAP | 24 |
| 4.4 Polaridade de Solventes Extratores | 25 |
| 4.5 Planejamento Experimental de Misturas | 26 |
| 4.6 Antioxidantes Naturais em Óleos vegetais e Processo de Fritura | 27 |
| 4.7 Tempo de Indução Oxidativo (OIT) | 29 |
| 4.8 Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE) | 29 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 5.1 Amostras | 31 |
| 5.2 Reagentes | 31 |
| 5.3 Secagem do resíduo de maracujá | 31 |
| 5.3.1 Determinação de cinzas | 32 |
| 5.4 Preparo dos extratos | 32 |
| 5.5 Determinação da Atividade antioxidante | 33 |
| 5.5.1 Fenólicos totais | 33 |
| 5.5.2 Flavonoides | 34 |
| 5.5.3 DPPH | 35 |
| 5.5.4 FRAP | 35 |
| 5.6 Análise Estatística | 36 |
| 5.7 Tempo de Indução Oxidativo (OIT) | 366 |
| 5.8 Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE) | 377 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 388 |
| 6.1 Secagem | 388 |

| | |
|--|-----|
| 6.2 Atividade antioxidante | 40 |
| 6.2.1 DPPH (radical livre 2,2- difenil-1-picril-hidrazila) | 400 |
| 6.2.2 FRAP (complexo férrico 2,4,6-tripiridil-1,3,5triazina ($[\text{Fe}^{3+}(\text{TPTZ}^2)^{3+}]$))..... | 44 |
| 6.3 Teor de Flavonoides e de Fenólicos Totais | 46 |
| 6.3.1 Flavonoides | 47 |
| 6.3.2 Fenólicos Totais | 49 |
| 6.4 Função Desejabilidade | 52 |
| 7 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVO | 54 |
| 8 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) | 57 |
| 9 CONCLUSÃO | 60 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: | 62 |
| APÊNDICE: | 74 |

1 INTRODUÇÃO

A quantidade de indústrias de um país afeta o seu crescimento, o que conseqüentemente resulta na produção ou captação de matérias primas que gerarão produtos para o seu desenvolvimento econômico e para o progresso social e tecnológico, trazendo assim conforto e benefícios para a vida moderna (Marques, 2012).

Cada vez mais o meio ambiente sofre as conseqüências das indústrias que, através das ações de marketing, estimulam o maior consumo de seus produtos pela população em geral, utilizando recursos renováveis ou não, mas gerando milhões de toneladas de resíduos sólidos.

Resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semissólido, provenientes de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (ABNT 10.0004, 2004). Assim, procurarmos alternativas ambientais para o reaproveitamento de resíduos, é essencial para a qualidade de vida e sustentabilidade ambiental das cidades.

Com o passar dos anos tem aumentado o número de indústrias de polpas de suco, isso pode ser devido ao valor nutricional das frutas, por elas possuírem carboidratos, minerais, fibras, entre outros componentes nutricionais.

Algumas frutas possuem um alto teor de vitamina C, contendo também compostos com ação antioxidante como carotenoides e flavonoides. Os compostos com ação antioxidante possuem importantes funções para a saúde humana, atuando como sequestrantes de radicais livres e antioxidantes, que ajudam a reduzir enfermidades como doenças cardiovasculares e câncer (Aguiar, 2001). Segundo Martinez *et al.* (2012), apenas a polpa das frutas é consumida pela maioria da população, sendo descartadas grandes quantidades de cascas e sementes, promovendo um acúmulo de materiais orgânicos e gerando problemas ambientais, sociais, entre outros.

Entre as frutas mais consumidas no Brasil está o maracujá (Ferrari; Colussi; Ayub, 2004). O maracujá é uma fruta de clima tropical e o seu cultivo está em franca expansão para consumo *in natura* ou para a produção de sucos. O cultivo de maracujá gera empregos no campo, nas agroindústrias e nas cidades. O Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de maracujá, produzindo aproximadamente 1 milhão

de toneladas/ano (Embrapa, 2019). O mais cultivado e comercializado é o maracujá-azedo. Cerca de 40 % da produção de maracujá destina-se à indústria de suco e de polpa, e 70 % da fruta processada vira resíduo na forma de bagaço, casca e semente (Faleiro; Junqueira, 2016).

As cascas e sementes resultantes do processamento de frutas para a produção de sucos acarretam problemas à indústria, uma vez que o volume de resíduos gerados representa inúmeras toneladas. Esses resíduos, designados de resíduos sólidos, diferenciam-se do termo lixo. Enquanto este último não possui nenhum tipo de valor, os resíduos sólidos possuem valor econômico agregado, por possibilitarem reaproveitamento no próprio processo produtivo. As cascas e sementes das frutas possuem maior atividade antioxidante que as respectivas polpas (Ajila *et al*, 2007). Além disso, para o meio ambiente é importante a utilização integral da planta.

O estudo das propriedades farmacológicas de plantas tem despertado interesse da comunidade científica. A avaliação da presença de compostos com atividade antioxidante em plantas, tem sido o foco de muitos estudos (Niciforovic *et al*, 2010). A determinação da quantidade de antioxidante em produtos naturais é importante para a utilização nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos. Nessas indústrias os antioxidantes podem ser utilizados como conservantes naturais, contribuindo para se obter efeitos favoráveis relacionados a prevenção e controle de doenças associadas às reações de oxidação, como por exemplo asma, acidente vascular cerebral (AVC), Alzheimer, Parkinson, esclerose múltipla, diabetes melito tipo II, entre outras (Vieira; Carrijo, 2013).

A oxidação lipídica provoca o surgimento de odores e sabores desagradáveis nos alimentos. Com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos, são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes (Ramalho *et al*, 2005). Porém, alguns antioxidantes utilizados em indústrias apresentam resultados pouco efetivos com o uso em temperatura de fritura (Choe e Min, 2007), além disso os antioxidantes sintéticos utilizados pela indústria alimentícia podem apresentar efeito carcinogênico a longo prazo (Filho; Jardini, 2007).

Nesse trabalho foi avaliado o efeito antioxidante do resíduo de maracujá, proveniente da indústria de fabricação de polpa para suco, utilizando solventes extratores (próticos e apróticos) e suas misturas. Para isso foi desenvolvido um planejamento experimental de misturas para a extração de antioxidantes do resíduo de maracujá utilizando como solventes etanol, isopropanol e acetato de etila. Foi

determinado a atividade antioxidante pelos métodos DPPH (radical livre 2,2- difenil-1-picril-hidrazila), FRAP (complexo férrico 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina ($[\text{Fe}^{3+}(\text{TPTZ}_2)]^{3+}$)) e teor de compostos fenólicos e flavonoides nos resíduos da produção do suco de maracujá. Com a aplicação da metodologia de planejamento fatorial e da função de desejabilidade foi determinada a composição do solvente extrator com a maior atividade antioxidante e os maiores teores de flavonoides e compostos fenólicos. O extrato obtido a partir da composição selecionada foi adicionado ao óleo de soja e submetido a realização de ensaios termo oxidativos, para avaliar o desempenho deste extrato, em comparação com antioxidantes convencionais empregados na conservação do óleo de soja.

Sendo assim, este estudo apresenta uma alternativa para melhorar a preservação do meio ambiente, para a reciclagem de resíduos da indústria de sucos, para aumentar captação de recursos financeiros para a indústria, além de pesquisar uma possível substituição de conservantes artificiais por naturais que poderão ser utilizados em alimentos.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito de diferentes solventes extratores sobre a atividade antioxidante do extrato obtido a partir da mistura de cascas e sementes de maracujá e estudar a sua aplicação na conservação de óleo de soja processado.

2.1 Objetivos Específicos

- Preparar extratos do resíduo do processamento de maracujá utilizando os solventes etanol, isopropanol, acetato de etila e suas misturas binárias e ternárias, conforme a metodologia de planejamento experimental para misturas.

- Determinar a atividade antioxidante nos extratos de casca e sementes de maracujá pelos métodos DPPH e FRAP e avaliar o teor de compostos fenólicos e flavonoides.

- Avaliar os resultados obtidos por meio da realização da análise estatística e verificar a adequação dos modelos e sua capacidade preditiva.

- Determinar a composição do solvente extrator que resulta na maximização da atividade antioxidante, bem como do teor de composto fenólicos e flavonoides.

- Avaliar o efeito da adição do extrato otimizado em óleo de soja, submetido a ensaio termo oxidativo.

- Determinar a composição de antioxidantes por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

3 JUSTIFICATIVA

As indústrias de alimentos, principalmente as de sucos, descartam grande quantidade de substratos, como bagaço, casca e sementes de frutas. Estes descartes quando liberados no meio ambiente podem causar prejuízos ambientais. As indústrias de polpa de sucos produzem aproximadamente 40 % de lixo orgânico dos resíduos gerados na produção (Nascimento; Filho; Franco, 2015).

A produção brasileira de maracujá em 2018 foi de 602.651 toneladas (IBGE, 2019), gerando uma quantidade enorme de resíduos, que vem sendo pouco utilizados pela indústria ou ainda não tendo nenhum aproveitamento. Entretanto, os resíduos do processamento da polpa de maracujá apresentam diversos nutrientes e antioxidantes que podem ser utilizados como aditivos na produção de alimentos e muito provavelmente na sua conservação (Cui *et al.*, 2010; Moraes; Cola, 2006; Park *et al.*, 2010).

O retardamento das reações oxidativas por certos compostos foi primeiramente registrado por Berthollet, em 1797, e depois esclarecido por Davy, em 1817 (Bailey, 1996). Com o propósito de ampliar o tempo de conservação dos alimentos, a indústria tem utilizado principalmente antioxidantes sintéticos, como o butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), terc-butilhidroquinona (TBHQ) e galato de propila (PG). Contudo, estudos realizados com estes antioxidantes têm mostrado efeitos desfavoráveis ao organismo que podem resultar em danos hepáticos e neoplasias (Grice, 1998; Witschi, 1986). Por esse motivo o estudo de antioxidantes de fontes naturais se torna relevante e necessário, principalmente na área de alimentos.

O uso de óleos vegetais no preparo de alimentos fritos promove várias alterações no óleo que incluem a hidrólise de triacilgliceróis, a oxidação de ácidos graxos seguido da formação álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos e epóxidos, entre outros compostos. Dessa forma é preciso encontrar alternativas para minimizar a oxidação dos óleos vegetais durante o preparo de alimentos fritos, diminuindo conseqüentemente, a absorção de compostos provenientes da degradação do óleo pelo alimento (Warner, 1997).

Os resíduos do processamento da polpa de maracujá podem possuir uma atividade antioxidante considerável, que poderão ser utilizados em alimentos, sendo necessário investigar o efeito do solvente extrator, incluindo misturas binárias e

ternárias desses solventes, sobre o aumento ou diminuição da atividade antioxidante dos extratos, para que se possa garantir a segurança da utilização em alimentos.

Este estudo visa determinar a composição de um solvente extrator que aplicado em óleo de soja apresente atividade antioxidante, visando avaliar o seu efeito na preservação deste óleo, e possibilitar o desenvolvimento de uma alternativa para o aproveitamento do resíduo do processamento do maracujá descartado pela indústria de sucos, gerando valor econômico para a empresa e diminuindo a quantidade de resíduos produzidos.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Maracujá

O maracujazeiro pertence à classe Magnoliopsida, à ordem Malpighiales, à família Passifloraceae e ao gênero *Passiflora* (Schotsmans; Fischer, 2011). O gênero *Passiflora* possui cerca de 120 espécies nativas no Brasil (Bernacci, 2003). As espécies *Passiflora edulis* e *Passiflora alata* são as que mais se destacam. O maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg) é o mais cultivado no Brasil, devido a qualidade dos frutos, por adaptar-se facilmente ao meio ambiente, pelo maior rendimento de polpa para fabricação de sucos, e pela elevada acidez o que permite flexibilidade na adição de açúcar (Ital, 1980; Gonçalves; Rosato, 2000; Meletti; Brückner, 2001).

O maracujá (Figura 1) é composto de endocarpo ou polpa, sementes e casca. A casca é composta pelo epicarpo (parte colorida) e mesocarpo (parte esbranquiçada) (Monteiro *et al*, 2010; Reolon, 2008), sendo que a maior contribuição para a massa do fruto vem do epicarpo e endocarpo. O maracujá também é uma importante fonte de vitaminas, minerais e fibras para a alimentação humana e de animais (Ajila *et al*, 2007).

Figura 1 – Cascas, bagaço e sementes de maracujá, embalados a vácuo



Fonte: Autora, 2022

A América do Sul concentra a produção mundial de maracujá amarelo e o Brasil é o maior produtor. Na safra 2013/2014, o cultivo de maracujá no Brasil chegou a 41,5 mil ha, com a produção de cerca de 510 mil t e 12,3 t/ha (IBGE, 2016). Em 2016, foram produzidas cerca 1 milhão de toneladas de maracujá (Faleiro; Junqueira, 2016), e em 2018 a produção foi de 602.651 t (IBGE, 2019). Segundo Bhat; Palyath, (2015), o maracujá possui três grandes vertentes de utilização: o consumo *in natura*, o processamento industrial e aplicações farmacêuticas.

Em torno de 40 % da produção brasileira de maracujá é utilizada pela indústria de suco e polpa, durante o processamento da fruta, e a maior parte é transformada em resíduo e descartada na forma de bagaço, casca e semente (Faleiro; Junqueira, 2016). A casca do maracujá é fonte de pectina de baixa metoxilação, o que a torna útil para a produção de doces dietéticos e geléias, pois não é necessário adicionar açúcar durante o processamento, para a formação de gel (Ribeiro; Seravalli, 2007).

Segundo Ferrari *et al* (2004), depois de fazerem um estudo caracterizando o melhor aproveitamento de sementes que restavam do processamento do suco de maracujá, foi verificado que as cascas e sementes são em grande parte descartadas. Como são descartadas toneladas desse material, ele torna-se interessante econômica, científica e tecnologicamente.

4.2 Compostos com Atividade Antioxidante

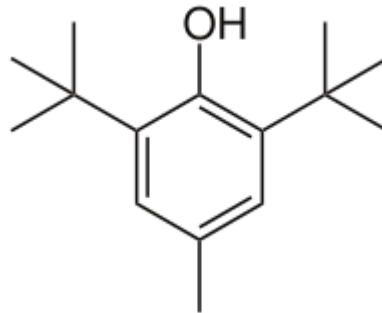
Devido à preocupação para a manutenção da saúde e prevenção de doenças, tem crescido a procura por compostos naturais com atividade antioxidante, pois estes compostos mantem as propriedades organolépticas e químicas dos alimentos (Boroski *et al*, 2015).

Nas últimas décadas vários estudos vêm demonstrando que as frutas são ricas em vários nutrientes e compostos antioxidantes, e que esses compostos se concentram em sua maioria nas cascas e sementes (Abrahão *et al.*, 2010).

Antioxidantes são definidos como substâncias que atrasam ou inibem a oxidação de um substrato de maneira eficaz, e em baixas concentrações quando comparado a um substrato oxidável (Bianchi; Antunes, 1999; Rodrigues *et al*, 2003; Shami; Moreira, 2004). Compostos antioxidantes contém pelo menos uma hidroxila e quase sempre apresentam estrutura química aromática, podendo ser sintéticos (BHA, BHT, TBHQ e PG), como os que são amplamente utilizados pela indústria de

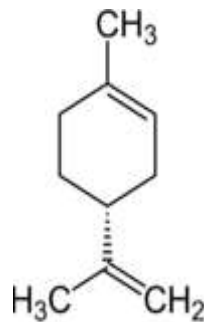
alimentos, ou naturais (organossulfatos, compostos fenólicos e terpenos) (Fennema, 1993; Brenna; Pagliarini, 2001; Zheng; Wang, 2001). A Figura 2 e a figura 3 mostram um exemplo da estrutura de um composto antioxidante sintético e de um natural, respectivamente.

Figura 2 - Estrutura do Butilhidroxitolueno



Fonte: <http://www.thecosmeticchemist.com/>, 2023

Figura 3 - Estrutura de terpeno



Fonte: FOGAÇA, J.R.V., 2013

O sistema de defesa antioxidante é formado por compostos enzimáticos e não-enzimáticos, presentes tanto no organismo quanto nos alimentos (Moreira; Shami, 2004). No processo de estresse oxidativo, o oxigênio pode formar radicais livres como peróxido, hidroxila, peróxido de hidrogênio e peróxidos lipídicos. Embora os radicais livres apresentem importância nos processos biológicos e as enzimas antioxidantes estejam associadas a diminuição dos danos oxidativos, o acúmulo de radicais livres pode favorecer o desenvolvimento de doenças relacionadas ao estresse oxidativo (Peuchant *et al.*, 2004; Chand *et al.*, 2017).

Nos alimentos, o desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, a integridade e a segurança de alimentos, tem como responsável a oxidação lipídica (Kubow, 1993, Silva, *et al.*, 1999). Por outro lado, o uso de antioxidantes possibilita

manter a qualidade nutricional e restringir a formação de produtos tóxicos, aumentando o tempo de vida em prateleira dos alimentos (Ramalho; Jorge, 2005). As propriedades a serem consideradas na escolha de antioxidantes são: eficácia em baixas concentrações, compatibilidade com o alimento, ausência de alterações na cor, no odor e sabor, fácil aplicação, estabilidade no armazenamento e não serem tóxicos (Bailey, 1996).

O maracujá possui compostos fenólicos que apresentam bons resultados de atividade antioxidante (Santos *et al*, 2014), o que tem contribuído para aumentar o interesse no desenvolvimento de novas aplicações da *Passiflora edulis* (Silva *et al*, 2013).

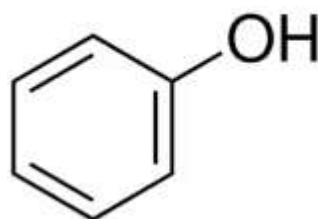
4.3 Avaliação da Atividade Antioxidante

4.3.1 Fenólicos Totais

Compostos fenólicos (Figura 4) são o maior grupo de antioxidantes na natureza e junto com os carotenoides estão presentes em grande quantidade nos vegetais (Boroski *et al.*, 2015).

Os constituintes fenólicos dos extratos naturais também são responsáveis pela atividade antioxidante (Houlihan *et al*, 1984; Nakatani; Inatani, 1984). Estes compostos apresentam em sua estrutura um anel aromático e uma ou mais hidroxilas (Figura 4), e são agrupados em flavonóides (antocianinas, flavonas, isoflavonas, catequinas e proantocianidinas), e não flavonóides (resveratrol, ácido elágico, ácido clorogênico) (Chitarra, 2005).

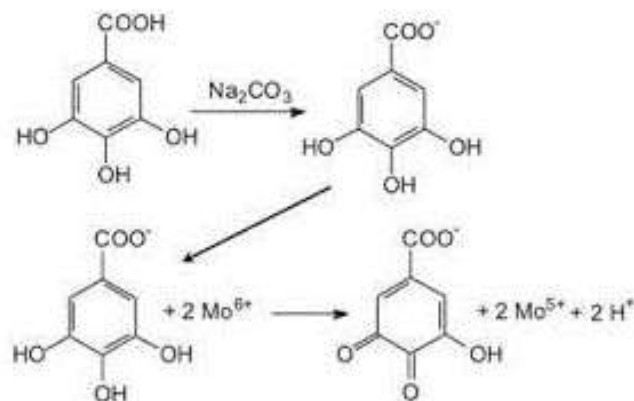
Figura 4 - Estrutura do fenol



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/>, 2023

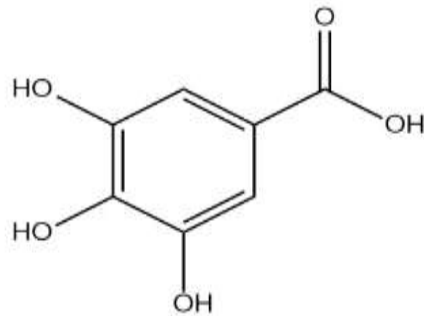
Os compostos fenólicos podem doar um átomo de hidrogênio ou um elétron para radicais livres, como os radicais superóxidos e hidroxila (Cao *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 1991). Para a sua determinação é bastante utilizado o método de Folin-Ciocalteu, que é baseado na reação do tungstato de sódio e molibdato de sódio, em meio de ácido clorídrico concentrado e ácido fosfórico (Figura 5). Quando em presença de compostos fenólicos, que são espécies redutoras, ocorre a diminuição do número de oxidação dos átomos de tungstênio e molibdênio, formando complexos de molibdênio-tungstênio, que desenvolvem uma coloração azul, cuja intensidade é proporcional ao número de hidroxilas presentes nos compostos fenólicos, que podem ser oxidadas (Figura 5). A reação é acompanhada em espectrofotômetro a 725 nm (Boroski *et al.*, 2015).

Figura 5 - Reação de redução do molibdênio, componente do reagente de Folin-Ciocalteu, pelo ácido gálico, padrão utilizado na determinação de fenóis totais



Fonte: OLIVEIRA e colaboradores, 2009.

Compostos fenólicos podem suprimir a peroxidação lipídica por reciclar outros antioxidantes, podem atuar no sequestro de espécies reativas e evitar a formação de radicais livres se ligando a metais pró oxidativos (Walter; Marchesan, 2011). O teor de compostos fenólicos é geralmente expresso em termos da quantidade de um composto fenólico de referência, sendo bastante utilizado o ácido gálico (Figura 6).

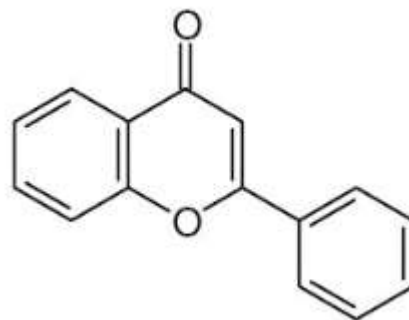
Figura 6 – Estrutura do ácido gálico

Fonte: <https://quimicafacil.net>, 2023

4.3.2 Flavonoides

A maior classe de compostos fenólicos em plantas são os flavonoides (Marchesan, 2011). Estão presentes em frutas e hortaliças, e estão entre os grupos fenólicos bioativos mais importantes dentre os produtos de origem natural (Ramos, 2007). A formação dos flavonoides é acelerada pela luz (Jacques, 2009).

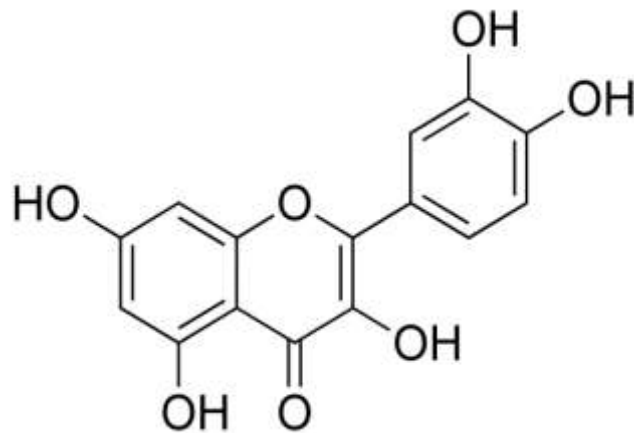
Os flavonoides (Figura 7) possuem na estrutura dois anéis aromáticos unidos por cadeias de três átomos de carbono. De acordo com o meio que ocorre a reação e a posição dos fenóis esses compostos apresentam propriedades antioxidantes (Stoclet; Schini-Kerth, 2011). A ação antioxidante apresentada pelos flavonoides acontece devido a sua capacidade de sequestrar radicais livres e quelar íons metálicos (Vinayagam; Xu, 2015). Flavonoides protegem os tecidos das reações provocadas por radicais livres e da peroxidação lipídica, doando átomos de hidrogênio (Kumar; Pandey, 20013).

Figura 7 - Estruturas de um flavonoide

Fonte: Cammack R, 2006

A reação de complexação com o metal alumínio é a base para os métodos de sua determinação, que tem a absorção medida em 425 nm no espectrofotômetro. Nesse ensaio são importantes o pH, o solvente e a disponibilidade do grupo ligante (Papoti *et al*, 2011). O teor de flavonoides é geralmente expresso em termos da quantidade de um composto de referência, sendo bastante utilizado a quercetina (Figura 8).

Figura 8 – Quercetina



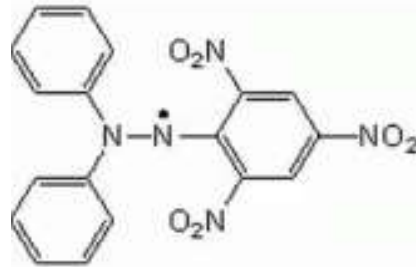
Fonte: <https://uniquim.iquimica.unam.mx/>, 2023

4.3.3 DPPH

O 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH) é um reagente para medir o potencial de eliminação de radicais ou doações do hidrogênio dos antioxidantes (Blois,1958). Devido a sua viabilidade experimental, alta estabilidade e baixo custo, é utilizado para avaliar a capacidade antioxidante de produtos químicos em alimentos (Han *et al*, 2017; Yeo; Shahidl, 2019).

A captura do DPPH tem sido um método muito utilizado em amostras de frutas, porque é de alta sensibilidade e de fácil aplicação (Boroski *et al.*,2015). O DPPH (Figura 9) é um radical livre que possui na estrutura dois anéis aromáticos, e um anel aromático de seis membros ligado a três grupos nitro e uma hidrazina, onde o átomo de N ligado ao anel possui um elétron desemparelhado.

Figura 9 - Radical livre 2,2- difenil-1-picril-hidrazila (DPPH)



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/>, 2023

O DPPH (radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila) é um sólido de cor preta que ao ser dissolvido em metanol adquire uma coloração púrpura, com absorção máxima em 517 nm. (Boroski *et al*, 2015). Na reação de oxirredução envolvendo o DPPH, o elétron do nitrogênio se emparelha com o elétron cedido pelo radical hidrogênio proveniente do composto com ação antioxidante (Boroski *et al*, 2015), formando o 2,2-difenil-picril-hrdrazina, cuja cor é amarelada e pode ser observado pelo decréscimo da absorbância (Souza, 2007).

Vários estudos citam a utilização deste método para a avaliação da capacidade antioxidante de plantas e alimentos, e os resultados têm mostrado boa capacidade antioxidante dos compostos e reprodutibilidade do método (Asnaashari *et al*, 2017; Selamoglu *et al*, 2017; Tabarsa *et al*, 2017).

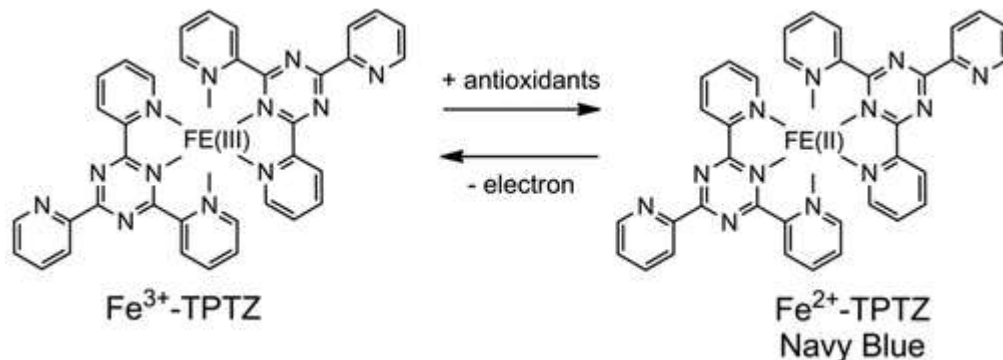
4.3.4 FRAP

O FRAP (poder antioxidante de redução do ferro), é um método complementar para a avaliação da capacidade antioxidante, sendo obtido através da combinação do tampão acetato da solução de TPTZ (2,4,6-tris (2-piridil)-s-triazina) e uma solução aquosa de cloreto férrico 20 mmol L⁻¹ (Embrapa Agroindústria Tropical, 2006).

FRAP (complexo férrico 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina ([Fe³⁺ (TPTZ)₂]³⁺) promove uma reação de oxirredução, captura de íons ferro da solução de tripiridil triazina e converte Fe³⁺ em Fe²⁺. (Figura10). Obtêm-se uma coloração azul e máximo de absorção em 593 nm. O Fe³⁺ recebe um elétron e é reduzido a Fe²⁺, em meio ácido e na presença de uma substância antioxidante redutora (Boroski *et al*, 2015).

Este método pode ser aplicado em estudos de atividade antioxidante de substâncias puras e em extratos de alimentos e bebidas (Embrapa Agroindústria Tropical, 2006).

Figura 10 - Formação do complexo (Fe^{2+} – TPTZ) a partir do complexo (Fe^{3+} – TPTZ) por antioxidantes



Fonte: Xiao; Fan *et al*, 2020.

4.4 Polaridade de Solventes Extratores

Segundo Jorge N. *et al* (2007), para se realizar a extração de compostos bioativos em fontes naturais como sementes, frutas e especiarias, deve-se utilizar solventes de polaridades diferentes.

A diferença de eletronegatividade que se estabelece entre os átomos dos elementos químicos e a geometria da molécula definem a polaridade das moléculas orgânicas. Assim, quando houver diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos nas ligações químicas da molécula e a geometria da molécula não for desfavorável, a molécula será polar. Conseqüentemente, se não houver ligações químicas polares, a molécula será apolar (Martins *et al*, 2013).

O momento dipolo permanente de um composto, a sua permissividade relativa e a média das propriedades moleculares responsáveis pelas forças de interação entre as moléculas de um soluto e um solvente, podem indicar a polaridade do solvente. As principais forças de interação entre o soluto e o solvente incluem as forças intermoleculares, forças íon-dipolo, forças dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, solvatação, ionização e dissociação (Reichardt, 2003).

Um meio de medida de polaridade utilizada para solventes é através do parâmetro empírico E_T^N (parâmetro empírico de polaridade de Reichardt normalizado).

Nessa escala a polaridade dos solventes utilizados nas análises são: etanol 0,654, isopropanol 0,546 e acetato de etila 0,228 (Reichardt, 2003).

4.5 Planejamento Experimental de Misturas

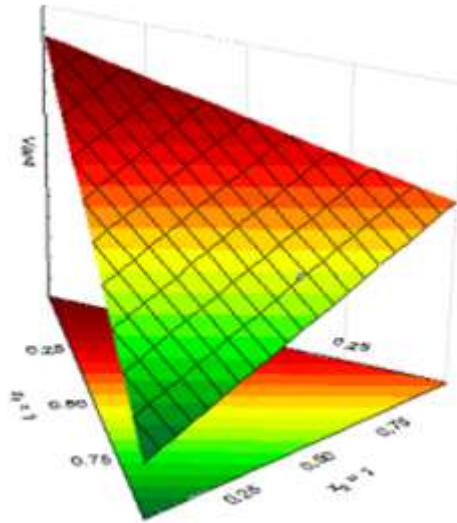
Um planejamento experimental baseado em princípios estatísticos é necessário para que se obtenha uma resposta coerente e confiável, e poder melhorar a administração do tempo e dinheiro despendidos nas análises.

Planejamento de experimentos consiste em técnicas empíricas projetadas para avaliar a relação entre variáveis de resposta (dependentes) e fatores (variáveis independentes), proporcionando uma maneira de otimizar a produção e reduzir o número de experimentos, selecionando condições experimentais corretas (Parsa; Abassi, 2010).

Um planejamento experimental ajustado pelo método dos mínimos quadrados possibilita uma descrição mais detalhada do sistema, é uma modelagem de misturas (Neto; Scarminio; Bruns, 2010). Com o planejamento de misturas é possível processar variáveis e avaliar a interação entre elas. Nos experimentos que empregam misturas, fatores importantes são os componentes da mistura e a resposta é a variável que caracteriza a qualidade do produto (Dal Bello; Vieira, 2011).

Quando precisamos avaliar uma resposta pelo emprego de misturas de solventes no sistema (para otimizar um processo de extração), o planejamento de misturas avalia a importância dos efeitos dos solventes e suas misturas nos extratos finais (Lonni *et al*, 2012). A modelagem de misturas é que direciona os experimentos a serem realizados. A Figura 11 mostra a superfície de resposta para as composições das misturas ternárias.

Figura 11- Superfície de resposta para as misturas de 3 componentes



Fonte: Adaptado de Neto *et al*, 2010

Segundo NETO; *et al*, 2010 (2010, p.317),

Todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser descrita por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo.

4.6 Antioxidantes Naturais em Óleos vegetais e Processo de Fritura

Durante o processo de fritura dos óleos e/ou gorduras ocorrem algumas alterações físicas como escurecimento, viscosidade, formação de espuma; e alterações químicas como hidrólise e auto oxidação. A temperatura e o tempo de fritura estão relacionados a aspectos da qualidade e degradação do alimento, do óleo de fritura e das gorduras (Kita *et al*, 2007).

A fritura de imersão pode ser contínua ou descontínua. Na fritura contínua, ocorre a reação de hidrólise com a formação de ácidos graxos livres, na fritura descontínua ocorrem reações de oxidação, hidrólise e polimerização (Aladedunye; Przybylski, 2009).

Alterações químicas nos óleos e gorduras em contato com o ar, provocam alterações químicas e físicas do meio graxo, isso ocorre devido a liberação de compostos de massa molar inferior do que o triacilglicerol original, como compostos

carbonílicos e carboxílicos e a reação de saturação (Waghmare *et al*, 2018; Quan *et al*, 2016; Ustra, 2013). A estabilidade oxidativa das gorduras é superior a estabilidade oxidativa dos óleos (Damy; Jorge, 2003).

Em estudo para a caracterização dos óleos extraídos de sementes de laranja, maracujá, tomate e goiaba reaproveitados de resíduos industriais, análises indicaram que eles possuem características físico-químicas parecidas com a de alguns óleos comestíveis, fazendo assim com que possam ser utilizados como nova fonte de óleos para a alimentação humana (Kobori; Jorge, 2005).

O uso de antioxidantes na indústria de alimentos e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados (Mukai *et al*, 1993). Eles podem atrasar ou inibir a oxidação lipídica de óleos, gorduras e alimentos gordurosos (Ramalho; Jorge; 2005). Em temperatura de fritura, os antioxidantes já utilizados na indústria alimentícia, tem-se mostrado pouco efetivos (Choe; Min, 2007).

Devido aos riscos à saúde que são causados pelo uso de antioxidantes sintéticos em produtos alimentícios, foram determinados limites máximos para o seu uso em determinados alimentos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária é que coordena, supervisiona e controla as atividades de registro, informações, inspeção, controle de riscos e estabelecimento de normas e padrões dos antioxidantes no Brasil (Vieira; Carrijo, 2013). Deve-se levar em conta na escolha de um antioxidante a legislação, a preferência por antioxidantes naturais e o custo (Rafecas *et al*; 1998).

Antioxidantes que são obtidos de fontes naturais e não em laboratório, são chamados de antioxidantes naturais (Boroski *et al*, 2015). Podem ser provenientes de frutas, verduras, hortaliças, plantas, temperos, bebidas e resíduos. Os principais tipos de antioxidantes naturais são: compostos fenólicos, estilbenos, cumarinas, taninos e carotenóides.

Como exemplos de antioxidantes sintéticos temos: BHA (2,3-terc-butil-4-hidroxianisol), Trolox (6-Hidroxi-2,5,7,8- etrametilchroman-2-ácido carboxílico), BHT(2,6-diterc-butil-p-creso), ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido nerdiidroguaiarético, citrato de monoisopropila, lecitinas, tocoferóis entre outros (Boroski *et al*, 2015).

O principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras é a auto oxidação. “A auto oxidação é um processo lento e radical que prossegue através de uma reação em cadeia, incluindo etapas de indução, propagação e término” (Brand-Williams *et al*, 1995). Com a finalidade de evitar a auto oxidação de óleos e gorduras deve-se manter

no mínimo a temperatura e a incidência de luz, evitar a presença de traços de metais no óleo, diminuir o contato com o oxigênio e bloquear a formação de radicais livres pela adição de antioxidantes (Jorge; Gonçalves, 1998).

4.7 Tempo de Indução Oxidativo (OIT)

O tempo de indução oxidativo é uma análise utilizada para avaliar o nível de estabilidade térmica de um material, através do envelhecimento térmico acelerado. Esta avaliação é realizada pela análise térmica por calorimetria de varredura diferencial (DSC – differential scanning calorimetry), com oxidação sendo monitorada em função da temperatura e das propriedades inerentes dos aditivos contidos na amostra, por meio da medição da alteração de calor associada à desnaturação térmica da molécula quando aquecida a uma taxa constante (Zhao *et al*, 2020, Shi, *et al*, 2020).

Para determinar o tempo de indução oxidativo (OIT) as amostras são primeiramente aquecidas sob atmosfera de gás inerte e posteriormente, mantidas a uma temperatura constante durante vários minutos, até o equilíbrio, depois são expostos a uma atmosfera oxidante (ar ou oxigênio). O intervalo de tempo entre o primeiro contato com o oxigênio, até o início da oxidação, é chamado Tempo de Oxidação Induzida.

O óleo é oxidado em etapas, primeiramente ocorre a formação de produtos de oxidação primária, depois substâncias secundárias e finalmente ocorre a formação de produtos oxidados em diferentes taxas e a produção de substâncias de baixa massa molecular (Torquato *et al*; 2020).

4.8 Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE)

Para a separação de componentes de uma mistura complexa pode ser utilizada a técnica de cromatografia. Nessa técnica a separação acontece pela passagem diferencial dos componentes na fase estacionária, enquanto a fase móvel flui através dela. Os componentes que interagem menos com a fase estacionária, se movem rapidamente, enquanto os componentes retidos na fase estacionária se movem lentamente na fase móvel. A análise qualitativa e/ou quantitativa ocorre em função da

diferença de velocidade de mobilidade, dos componentes da amostra. (Peres, 2002; Goulart, 2012).

Na cromatografia líquida de alta eficiência a distribuição seletiva dos componentes da amostra faz com que as migrações diferenciadas dos compostos permitam a sua identificação (Penteado *et al*, 2008; Goulart, 2012; Assis, 2015).

A cromatografia pode ser de fase normal ou reversa. O princípio de separação na cromatografia líquida de fase normal se baseia na interação dos grupos funcionais dos respectivos analitos com os sítios polares de adsorção da sílica cromatográfica, ou de grupos polares ligados ou adsorvidos na sílica. O princípio da cromatografia líquida de fase reversa consiste em uma fase estacionária de menor polaridade que a fase móvel (Vigna, 2004).

Compostos em alimentos podem ser quantificados pela técnica cromatográfica (Gilbert-López *et al*, 2012; Xu *et al*, 2012). Como a cromatografia líquida de alta eficiência é considerada uma ótima técnica para a análise de compostos não voláteis, a partir da década de 1980 a sua utilização como ferramenta na análise de flavonoides em *Passiflora* começou a apresentar crescimento. Esse método é considerado versátil, estável, apresenta boa sensibilidade e exatidão, além de boa reprodutibilidade (Pereira, 2000; Merken, 2000; Mcnair, 1985), e continua sendo utilizado atualmente.

Na técnica de espectroscopia no infravermelho por FTIR (Infravermelho por transformada de Fourier) quando a radiação infravermelha atinge a amostra, parte dela é absorvida e parte passa por ela, gerando espectros padronizados que fornecem informações estruturais. Gera espectros padronizados que fornecem informações estruturais, permitindo a identificação das moléculas (Pavia *et al.*, 2013).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostras

Para a realização deste estudo foi utilizado o resíduo de maracujá (*Passiflora edulis*) proveniente do descarte de uma empresa de polpa de sucos, localizada na cidade de Toledo, região oeste do estado do Paraná. Após a coleta, as amostras foram levadas para os laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, sendo iniciada a secagem.

5.2 Reagentes

Os seguintes reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich: DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), TPTZ 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina ($[\text{Fe}^{3+}(\text{TPTZ})_2]^{3+}$), Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico), ácido gálico e quercetina. Os demais reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico P.A.

5.3 Secagem do resíduo de maracujá

Foram coletados 36,4 kg de amostras do resíduo de maracujá, sendo que 1,4 kg foram armazenados *in natura* em congelador (-18 °C). O resíduo foi acondicionado em bandejas de alumínio e seco em estufa com circulação e renovação de ar SOLAB, modelo SL-102, a 50 °C, até umidade constante. A secagem foi monitorada por meio do teor de umidade, que foi determinado conforme método descrito por Zenebon et al, (2008).

Após a secagem, o material obtido foi triturado em multiprocessador Walita, seguido de fragmentação complementar em liquidificador da marca Britânia. Em seguida, foi realizado o peneiramento do material em agitador de peneiras Bertel, utilizando a peneira com granulometria de 16 mesh para fazer a classificação. O material com granulometria igual ou inferior a 16 mesh foi submetido a determinação dos teores de umidade e cinzas (Zenebon et al, 2008), realizada em triplicata. Posteriormente, este material foi acondicionado em embalagens de polietileno, na quantidade de $50,00 \pm 1,00$ g e embalado à vácuo, sendo armazenado em congelador (-18 °C), até o seu uso no preparo dos extratos.

A determinação da umidade foi realizada conforme método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo quantificada pela Equação (01).

$$\frac{100 \times N}{P} = \text{umidade a por cento.} \quad (1)$$

N = número de gramas de umidade (perda de massa em g),
(amostra inicial menos a final).

P = número de gramas da amostra (inicial).

Foram pesadas 2 a 10 g da amostra em cápsula de porcelana, previamente tarada, e secas durante 3 horas em estufa à 105 °C. Retiradas da estufa, foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e pesadas novamente. Foi repetido o procedimento até peso constante. Foram feitas as análises em triplicata.

5.3.1 Determinação de cinzas

Para a determinação das cinzas o método utilizado foi do Instituto Adolfo Lutz (2008), sendo calculado pela equação (2).

$$\% \text{cinza} = \frac{\text{Peso da cinza} \times 100}{\text{Peso da amostra}} \quad (2)$$

Foi secado cadinho a 550°C em mufla por 30 min, esperado esfriar por 15 min, colocado em dessecador até esfriar bem. Foi pesado o cadinho, tarada a balança, e pesado 5 g da amostra, previamente seca, esquentado em bico de Bunsen até se tornar uma massa de carvão, e colocado o cadinho em mufla a 550°C até formar cinzas brancas (aproximadamente 3h), esfriado em dessecador e pesado novamente.

Todas a determinações foram conduzidas em triplicata.

5.4 Preparo dos extratos

As extrações foram realizadas com os solventes puros acetato de etila, isopropanol e etanol (1:1, v/v), com suas misturas binárias (0,5:0,5, v/v) e com a mistura ternária (0,33; 0,33; 0,33 v/v), conforme planejamento experimental simplex centróide (Tabela 1)

Tabela 1 - Composição dos solventes utilizados no preparo dos extratos do resíduo de maracujá

| Ensaio | Fração do solvente (v/v) | | |
|--------|--------------------------|-------------|------------------|
| | Etanol | isopropanol | acetato de etila |
| 1 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 1 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 1 |
| 4 | 0,5 | 0,5 | 0 |
| 5 | 0,5 | 0 | 0,5 |
| 6 | 0 | 0,5 | 0,5 |
| 7 | 0,33 | 0,33 | 0,33 |

Fonte: Autora, 2023.

Foram pesados em erlenmeyers $15,0000 \pm 0,0100$ g de amostra, utilizando balança analítica Shimadzu, modelo AY220. Em seguida foram adicionados 150 mL de solvente e o erlenmeyer foi fechado com filme plástico. Os erlenmeyers foram transferidos para um agitador orbital Thoth, modelo 6430, sendo mantidos com agitação a 200 rpm, por 4 h, a 45 °C. Após esta etapa a mistura foi filtrada à vácuo e o filtrado concentrado em evaporador rotativo SOLAB, modelo SL-126, sendo retirado antes da evaporação de todo o solvente. O extrato concentrado foi transferido para um balão volumétrico de 25 ml, previamente calibrado, sendo o volume completado com o solvente ou com as misturas de solventes utilizados na extração. Os extratos obtidos foram colocados em frascos âmbar e armazenados em congelador (-18°C) até a realização das análises. Todas as extrações foram realizadas em triplicata e ao abrigo de luz.

5.5 Determinação da Atividade antioxidante

5.5.1 Fenólicos totais

A quantificação do teor de compostos fenólicos foi realizada conforme o método proposto por Singleton e Rossi (1965) com modificações propostas por Boroski *et al* (2015). Em tubos de Falcon com capacidade de 15 mL foram adicionados 250 µL de extrato diluído, na proporção de 1:10 (v/v), sendo utilizado o mesmo solvente da

extração para a diluição, o extrato preparado com acetato de etila foi adicionado sem a diluição. A seguir foi adicionado 250 μL do reagente Folin-Ciocalteu, diluído com água destilada (1:1, v/v) e mantido sob proteção da luz. Foram também adicionados 500 μL de solução saturada de carbonato de sódio e 4,0 ml de água destilada, seguidos de agitação. A mistura foi mantida em repouso por 25 min, sendo centrifugada por 10 minutos a 3000 rpm. A absorvância das soluções foi determinada em espectrofotômetro visível Merck, modelo Pharo 100, no comprimento de onda de 725 nm.

Para a obtenção da curva analítica foi preparada uma solução estoque de ácido gálico na concentração de 200 mg L^{-1} . A partir desta solução foram preparadas soluções de referência com concentrações de 25 a 150 mg L^{-1} . Um volume de 250 μL destas soluções substituiu o volume de extrato que foi utilizado no preparo das amostras, com o preparo e a medida de absorvância sendo efetuado da mesma forma. Todas as determinações foram conduzidas em triplicata. Os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de ácido gálico por 100 gramas de amostra ($\text{mg EAG } 100 \text{ g}^{-1}$).

5.5.2 Flavonoides

O teor de flavonoides foi determinado conforme o método estabelecido por Down (1959) e adaptado por Boroski *et al* (2015), que substituíram a água por metanol, como solvente. Em tubos de ensaio foram adicionados 250 μL de extratos, 250 μL de solução 5 % (m/v) de cloreto de alumínio em metanol e 4,5 mL de metanol, seguidos de agitação, sendo a mistura mantida em repouso por 30 min. A absorvância das soluções foi medida no comprimento de onda de 425 nm, em espectrofotômetro Merck, modelo Pharo 100.

A curva analítica foi preparada a partir de soluções de referência de quercetina, com concentração de 10 a 160 mg L^{-1} , obtidas da diluição de uma solução estoque de quercetina com concentração de 2000 mg L^{-1} . Um volume de 250 μL destas soluções substituiu o volume de extrato utilizado no preparo das amostras, sendo as demais etapas conduzidas da mesma forma. As determinações foram conduzidas em triplicata e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de quercetina por 100 gramas de amostra ($\text{mg de quercetina } 100 \text{ g}^{-1}$).

5.5.3 DPPH

A determinação da atividade antioxidante pelo método do radical livre 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH) foi realizada conforme o método proposto por Brand-Williams *et al* (1995), com modificações propostas por Boroski *et al* (2015). Em tubos de ensaio foram adicionados 50 μL de amostras de extratos, seguido da adição de 2 ml da solução de DPPH 0,1192 mmol L^{-1} em metanol. A mistura foi agitada em vórtex (marca Phoenix AP 56), e deixada em repouso por 30 min. Em seguida foi realizada a medida da absorvância em espectrofotômetro visível, no comprimento de onda de 517 nm, utilizando metanol como branco.

Para a quantificação da atividade antioxidante foi utilizado como referência o ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox), a partir de uma solução estoque de concentração 2000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, que foi diluída para concentrações de 100 a 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O volume de 50 μL destas soluções foi transferido para tubos de ensaio, seguido da adição das mesmas soluções, quantidades, etapas e condições que foram empregadas no preparo das amostras. As determinações foram conduzidas em triplicata e os resultados foram expressos em miligramas de equivalentes trolox por 100 gramas de amostra ($\text{mg de Trolox } 100 \text{ g}^{-1}$).

5.5.4 FRAP

O método utilizado nesta análise foi o descrito por Benzie e Strain (1996). Em tubos de Falcon com capacidade de 15 mL foram adicionados 100 μL de extrato diluído, na proporção de 1:10 (v/v), com o extrato preparado com acetato de etila sendo adicionado sem diluição. Então foi adicionado 300 μL de água destilada, seguido da adição de 3,0 mL do reagente FRAP, preparado a partir da mistura de 100 mL de solução tampão de acetato de sódio com pH 3,6; 10 mL de solução de 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina (TPTZ) 10 mmol L^{-1} preparada em meio ácido; 10 mL de solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mmol L^{-1} . A mistura foi homogeneizada e incubada a 37 °C por 40 min, sendo então centrifugada (centrífuga marca Parsec CT- 0603) por 5 min a 3000 rpm. A absorvância foi medida em espectrofotômetro visível, em 593 nm.

A curva analítica utilizada na quantificação da atividade antioxidante foi preparada a partir da diluição de solução estoque de trolox de concentração 2000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, diluída para concentrações de 250 a 1250 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Um volume de 300 μL

destas soluções substituiu o volume de extrato utilizado no preparo das amostras, sendo as etapas subsequentes conduzidas da mesma forma. As determinações foram realizadas em triplicata e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de trolox por 100 gramas de amostra ($\text{mg de trolox } 100 \text{ g}^{-1}$).

5.6 Análise Estatística

Para a obtenção do planejamento fatorial simplex centróide, aleatorização da ordem dos ensaios, modelagem e construção dos gráficos de superfície de resposta, aplicação da função de desejabilidade e determinação da composição da mistura extratora que resultou na maximização da resposta, foi utilizado o software Statistica, versão 13.3.721 (*trial*). O nível de significância utilizado em todas as análises foi de 0,05.

Foram conduzidos sete ensaios, todos em triplicata, com a composição de solventes definida pelo planejamento fatorial. As variáveis independentes foram frações volumétricas de etanol, acetato de etila e isopropanol (Tabela 1).

Na aplicação da função de desejabilidade foi utilizado o método de otimização simultâneo, em que para cada resposta é atribuído um valor de desejabilidade no intervalo de 0 (inaceitável) e 1 (desejável). Com as funções de desejabilidade para todas as respostas foi determinada a desejabilidade global, a partir da média geométrica das desejabilidades individuais (Teixeira, 2012)

5.7 Tempo de Indução Oxidativo (OIT)

O tempo de indução oxidativo (OIT) foi obtido pela análise de Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC, utilizando o Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000 da marca Perkin Elmer. Primeiramente, obteve-se uma linha de base, calibrando o equipamento com índio puro em um cadinho de alumínio hermeticamente selado. Sendo um cadinho de alumínio aberto como referência, e outro contendo a amostra de óleo adicionado no cadinho de alumínio aberto e colocadas na câmara de amostra do equipamento. A solução de BHT (Butilhidroxitoluol) foi preparada com 500 mg de BHT dissolvidas em 50 mL de etanol. Foram avaliadas 4 amostras: uma com o óleo puro de soja sem adição de antioxidantes, outra a mistura de 2 g do óleo adicionado de 40 μL de solução BHT + etanol; outra com 2 g do óleo adicionado de 70 μL do

extrato otimizado de maracujá; e outra com 2 g de óleo adicionado de 35 μL do extrato otimizado + 20 μL da solução de BHT + etanol. A temperatura isotérmica foi programada em 383, 393, 403 e 413 K e até atingir a temperatura desejada, foi mantida em atmosfera inerte (N_2 - White Martins S.A., 99,99% de pureza). Após atingir a temperatura a atmosfera foi mudada para oxidante O_2 (99,99 % de pureza) injetado no compartimento da amostra em uma taxa de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

5.8 Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE)

Para esta análise foi adicionado 3 mL do extrato a um tubo de ensaio, posteriormente esse extrato foi seco com nitrogênio líquido. Depois foi ressuscitado com 1 mL de uma solução de água com metanol (85:15; v:v).

Conforme o método de Çayan (2020), foi utilizado cromatógrafo líquido de alta eficiência (UHPLC) Dionex UltiMate 3000 (Thermo Fisher Scientific), com detector UV-VIS (VWD-3400RS), bomba quaternária (LPG-3400SD), forno (TCC-3400RS) e sistema de injeção manual (20 μl). As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna com fase reversa C18 (250 x 4,6 mm) com tamanho de partícula de 5 μm ; temperatura do forno 40 °C; comprimentos de onda de detecção 280, 295 e 260 nm; taxa de fluxo do solvente de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; volume de injeção 20 μL ; na fase móvel utilizou-se água ultrapura acidificada com ácido acético 0,5% (pH 3,03) e metanol acidificado com ácido acético 0,5% (pH = 3,52), com eluição por gradiente. A composição inicial foi H_2O :metanol (85:15; v/v), com aumento de metanol até 30 minutos (40:60), essa proporção foi aumentada até 35 minutos (5:95), mantendo essa proporção até 50 minutos.

A identificação foi realizada a partir da comparação dos tempos de retenção das amostras com os de padrões (Sigma Aldrich). Foram utilizados como padrões: catequina, ácido ferúlico, ácido p-cumárico, ácido 3,5 – dicafeoilquínico, propil galato, ácido cinâmico e quercetina. A quantificação foi realizada por calibração externa.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Secagem

Após a extração da polpa do maracujá, algumas indústrias descartam o resíduo integralmente sem nenhum tipo de reaproveitamento, outras doam para agricultores que utilizam na compostagem e para alimentação animal. A partir da secagem desse resíduo, poderiam ser extraídos outros componentes para o seu reaproveitamento.

A secagem do resíduo da polpa de maracujá foi realizada em cerca de 100 h, resultando na massa de 3,92 kg e no teor de umidade de 5,04 % (Figura 12). A partir do tempo de secagem de 76 h foram observadas pequenas variações no teor de umidade com o aumento do tempo de secagem.

A diminuição da umidade e de compostos voláteis evita alterações físicas e químicas nos alimentos, proporcionando melhor estabilidade do alimento durante a sua estocagem e aumentando o seu tempo em prateleira. Segundo Santos *et al* (2010), a umidade pode favorecer a multiplicação de microrganismos e reações degradativas, que levam a perda do produto. Teores de umidade inferiores a 10% já são suficientes para uma vida útil satisfatória do alimento (Angel *et al*, 2009; Costa, 2012).

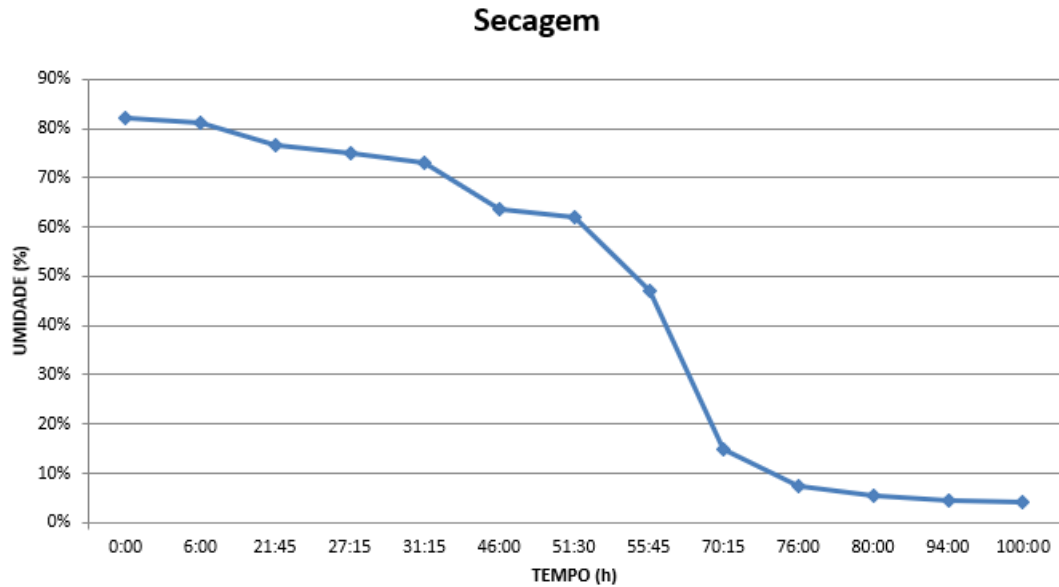
Por outro lado, a diminuição da umidade de frutas com o emprego de temperaturas elevadas, causa a diminuição dos teores de alguns nutrientes, tais como vitaminas e antioxidantes, alterando o seu valor nutricional. Por essa razão é adequado realizar a secagem de alimentos em temperaturas mais baixas (Pigoli, 2012), por esse motivo as amostras foram secas a temperatura constante de 50°C.

Segundo Morais *et al*, (2017), a semente e a casca do maracujá apresentam valores de $6,0 \pm 2,0$ e $86,1 \pm 0,6$ g por 100 g de base úmida, respectivamente.

O valor obtido como resultado na determinação de cinzas foi uma média de $7,17 \pm 0,68$ % de cinzas na amostra de maracujá.

Córdova *et al* (2005) encontraram teor de cinzas de 8,68 % e Córdova *et al* (2005) e Souza *et al* (2008), encontraram teores de cinzas para o maracujá amarelo de 9,20%. Cruz *et al* (2010) encontraram o valor de 9,90 %. Cazarin *et al* (2014), ao avaliar a composição química da farinha de casca de maracujá, observaram teor de cinzas de 6,88%. Já, Morais *et al* (2017) obtiveram o valor de 7,1% para as cascas secas em forno.

Figura 12 – Curva da taxa de secagem dos resíduos do processamento do maracujá na temperatura de 50°C



Fonte: Autora, 2023.

Observou-se que no período entre 50 e 75 h ocorreu uma maior diminuição do teor de umidade (Figura 12), cujos teores variaram de 63 % para 7 %. Em função da baixa queda de umidade, fez-se a determinação apenas 3 vezes ao dia. Durante a secagem foram utilizadas 600 g de amostra para a determinação da umidade.

A umidade final da amostra seca ficou em 5,04 %. O total final obtido de amostra foi de 3,92 kg.

Lima (2008), em seus estudos observou que o teor de umidade do maracujá amarelo foi de 86,72 %, sendo compatível com o valor inicial da umidade obtido nas amostras estudadas.

6.2 Atividade antioxidante

Os resultados obtidos nas análises do DPPH e FRAP são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Proporção dos solventes e capacidade antioxidante e redutora pelos ensaios DPPH, e FRAP (Equivalente Trolox – $\mu\text{mol EQT g}^{-1}$) seguida de seus respectivos desvios-padrão referentes aos extratos de maracujá

| Proporção de Solventes: | DPPH ($\mu\text{mol EQT g}^{-1}$) | FRAP ($\mu\text{mol EQT g}^{-1}$) |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 (e) | 70,56 \pm 2,19 | 33,24 \pm 4,89 |
| 2 (i) | 44,13 \pm 0,92 | 4,17 \pm 1,73 |
| 3 (a) | 28,56 \pm 0,70 | 3,45 \pm 0,53 |
| 4 (ei) | 66,62 \pm 4,42 | 70,96 \pm 3,46 |
| 5 (ea) | 98,86 \pm 1,42 | 26,17 \pm 2,04 |
| 6 (ia) | 80,24 \pm 1,97 | 18,31 \pm 4,26 |
| 7 (eia) | 83,48 \pm 2,43 | 72,29 \pm 5,21 |

Fonte: Autora, 2023.

- e - Etanol 100 %; i - Isopropanol 100 %; a - Acetato de etila 100%; ei - Etanol + Isopropanol (50%); ea - Etanol + Acetato de Etila (50%); ia - Isopropanol + Acetato de Etila (50%); eia - Etanol + Isopropanol + Acetato de Etila (33%).

6.2.1 DPPH (radical livre 2,2- difenil-1-picril-hidrazila)

A atividade antioxidante pelo método DPPH variou de 28,6 a 98,9 EQT g^{-1} (Tabela 2). O extrato que apresentou maior atividade antioxidante foi o etanol com acetato de etila na proporção 0,5:0,5 (v/v), seguido pelos extratos de isopropanol com acetato de etila e etanol, e depois isopropanol com acetato de etila (0,5:0,5; v/v), cujos valores de atividade antioxidante foram próximos.

Ao estudar a atividade antioxidante pelo método DPPH em resíduos de maracujá, Infante *et al*, (2013) encontraram o valor de 33,03 \pm 2,40 $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ massa seca.

Segundo Lima (2019), os óleos da semente de maracujá apresentam atividade sequestradora do radical no ensaio de DPPH, com destaque para a extração por ultrassom, de 83,45% \pm 0,02. Valores próximos foram obtidos por Pereira *et al*, (2018) empregando etanol como solvente, na extração de óleo de semente de maracujá amarelo por Soxhlet 82,81% e ultrassom 80,68%.

No ensaio DPPH, um valor baixo na concentração de antioxidante necessária para inibir 50% do Radical DPPH indica maior atividade antioxidante. Extratos que apresentam atividade de sequestro do radical livre DPPH superior a 70% são considerados eficazes, entre 60-70% tem ação moderada e inferior a 60% fraca (Melo *et al*, 2006).

Para o cálculo de equivalente substância padrão através da curva de calibração foi utilizada a equação $y = ax+b$,

Observou-se que o valor do coeficiente de correlação (R) obtido foi maior que 0,999, mostrando que o resultado foi obtido dentro de uma faixa linear. As absorbâncias obtidas foram colocadas substituindo o y na equação, a resposta obtida é dita como equivalente da substância padrão e relacionada com a massa de maracujá.

As polaridades normatizadas do etanol, acetato de etila e do isopropanol são 0,654; 0,228; 0,546, respectivamente (Reichardt, 2003). Na análise do DPPH, a mistura de etanol e isopropanol resultou em uma atividade antioxidante de 66,6 EQT g^{-1} , enquanto o etanol e o acetato de etila obtiveram um valor bem maior, mesmo com o acetato de etila tendo uma polaridade menor.

A polaridade determinada a partir da fração volumétrica dos solventes, conforme proposto por Reichardt 2003, mostrou que na mistura acetato de etila e etanol foi 0,441, na mistura isopropanol e acetato de etila foi 0,387 e na mistura etanol, acetato de etila e isopropanol foi de 0,476. O que indicou que uma mistura extratora com polaridade entre 0,39 e 0,48 é mais eficiente para a extração do que solventes puros com polaridade elevada. Além disso, a mistura acetato de etila e etanol é constituída de solvente polar prótico e aprótico, o que amplia as interações para a extrações de compostos com atividade antioxidante.

A análise de variância (ANOVA) para o planejamento simplex centróide indicou que os modelo quadrático (R = 0,981) e cúbico especial (R = 0,991) foram significativos ($p < 0,05$), entretanto o modelo quadrático apresentou falta de ajuste ($p < 0,05$). O modelo que melhor se ajustou foi o especial cúbico. Para o modelo linear o coeficiente de determinação verificado foi 0,1887, para o modelo quadrático foi 0,9634 e para o especial cúbico foi 0,9813.

No gráfico de superfície de resposta da atividade antioxidante pelo método DPPH (Figura 13) em função dos solventes etanol, acetato de etila e isopropanol, foi

observado que o maior valor da atividade antioxidantes ocorre para a mistura binária etanol: acetato de etila (0,60:0,40; v/v).

A equação (3) mostra a atividade antioxidante para o DPPH.

Equação 3:

$$AA \text{ (DPPH)} = 70,56 * e + 28,56 * a + 44,14 * i + 201,22 * e * a + 37,08 * e * i + 175,60 * a * i - 276,887 * e * a * i. \quad (3)$$

onde:

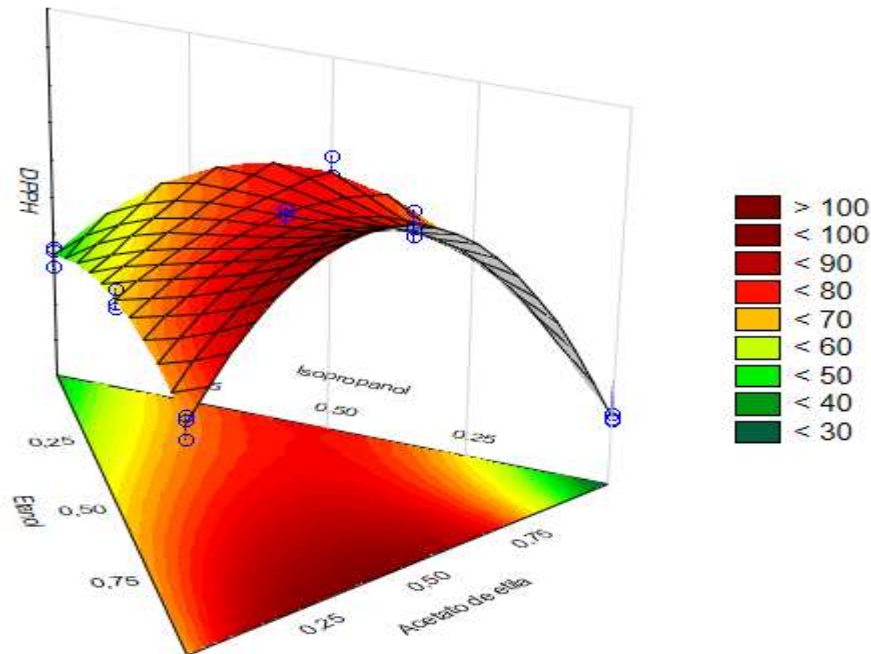
AA (DPPH) = atividade antioxidante pelo método DPPH em ET 100 g⁻¹ de amostra;

e = fração volumétrica de etanol no solvente extrator;

a = fração volumétrica de acetato de etila no solvente extrator;

i = fração volumétrica de isopropanol.

Figura 13 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método DPPH do modelo especial cúbico, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá



Fonte: Autora, 2023

O gráfico de superfície de resposta (Figura 13) indica que a região compreendida entre 0,3 e 0,4 para a fração volumétrica de acetato de etila, 0,5 e 0,6 para a fração de etanol e 0,0 a 0,05 para a fração de isopropanol, corresponde a região com maiores valores para a atividade antioxidante. Com relação ao isopropanol, é verificado que há pouca influência na atividade antioxidante quando é utilizada a mistura ternária e que o seu efeito é praticamente nulo quando está próximo dos maiores valores de atividade antioxidante.

A extração com as misturas binárias resultou na maior atividade antioxidante, os maiores valores foram alcançados pela mistura de etanol e acetato de etila, sendo que o maior valor predito pelo modelo foi 102,06 mg de EQT 100 g⁻¹, para a fração volumétrica de 0,4 para o acetato de etila. Com relação aos extratos puros o etanol apresentou a melhor resposta.

6.2.2 FRAP (complexo férrico 2,4,6-tripiridil-1,3,5triazina ($[Fe^{3+}(TPTZ^2)]^{3+}$))

A análise é baseada em uma reação redox onde os antioxidantes são redutores, e um oxidante reduzido é utilizado em excesso estequiométrico, o que resulta em um complexo ferroso azul (Cottica *et al*, 2019).

Através do planejamento fatorial foram avaliados os extratos feitos com os solventes etanol, acetato de etila e isopropanol (puros, misturas binárias e ternárias), adicionados ao maracujá. A atividade antioxidante pelo método FRAP variou de 3,5 a 72,3 $\mu\text{mol EQT g}^{-1}$ de material (Tabela 2). Os maiores níveis de atividade antioxidante foram obtidos para as misturas etanol-isopropanol e acetato de etila-etanol-isopropanol, cujas polaridades foram 0,600 e 0,476, respectivamente. O resultado obtido indica que os compostos antioxidantes com capacidade redutora na casca e semente de maracujá estão distribuídos entre compostos com polaridade intermediária e polaridade elevada.

Houve um aumento dos resultados do FRAP na seguinte ordem: solventes puros (13,62), mistura binária (38,48) e mistura ternária (72,29) $\mu\text{mol EQT g}^{-1}$.

Infante *et al* (2013), encontraram, para os resíduos de maracujá, como valores do FRAP de $10,0 \pm 0,21 \mu\text{mol sulfato ferroso g}^{-1}$ massa seca.

A análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial indicou que os modelo quadrático ($R=0,9502$) e cúbico especial ($R=0,9910$) foram significativos ($p < 0,05$), entretanto o modelo quadrático apresentou falta de ajuste ($p < 0,05$).

No gráfico de superfície de resposta da atividade antioxidante pelo método FRAP (Figura 14) em função dos solventes etanol, acetato de etila e isopropanol, foi observado que a melhor resposta está na região da mistura ternária dos solventes etanol, acetato de etila e isopropanol. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o especial cúbico. Para o modelo quadrático o coeficiente de determinação (R^2) foi 0,9029 e para o especial cúbico foi 0,9822.

A equação (4) mostra a atividade antioxidante para o FRAP.

Equação 4:

$$AA \text{ (FRAP)} = 33,24 * e + 3,45 * a + 4,17 * i + 31,31 * e * a + 209,05 * e * i + 58,01 * a * i + 689,00 * e * a * i. \quad (4)$$

onde:

AA (FRAP) = atividade antioxidante pelo método FRAP em ET 100 g⁻¹ de amostra;

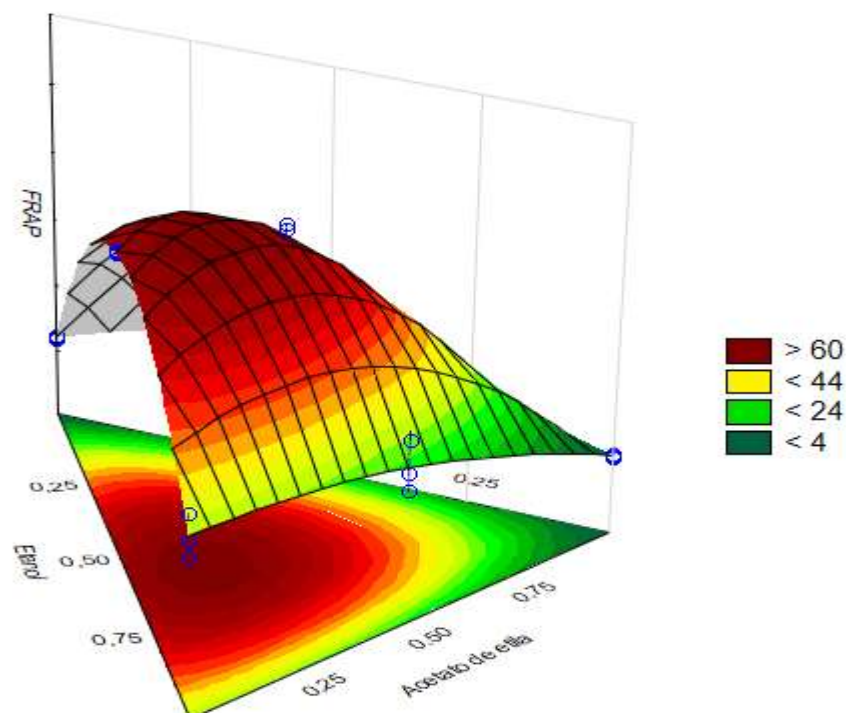
e = fração volumétrica de etanol no solvente extrator;

a = fração volumétrica de acetato de etila no solvente extrator;

i = fração volumétrica de isopropanol.

Com essa equação é possível prever, partir da composição dos solventes extratores etanol, isopropanol e acetato de etila, qual é o valor do teor de FRAP.

Figura 14 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método FRAP do modelo especial cúbico, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá



Fonte: Autora, 2023

Analisando o gráfico, é possível concluir que a mistura binária que apresentou o melhor resultado foi a etanol com isopropanol, cujos melhores resultados estão para a fração de etanol entre 0,400 e 0,600, com a atividade antioxidante aumentando neste intervalo até o valor de 0,570 para a fração de etanol.

Para as misturas isopropanol-acetato de etila e etanol-acetato de etila a alteração na composição da mistura teve pouca influência sobre o aumento da resposta. Com relação aos extratos puros, o etanol apresentou um melhor desempenho. A maior resposta foi obtida para a mistura ternária (eia) com a fração volumétrica de 0,450:0,385:0,165, respectivamente, para os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila, cujo valor predito foi 79,06 $\mu\text{mol EQT g}^{-1}$.

6.3 Teor de Flavonoides e de Fenólicos Totais

Os resultados obtidos nas análises de flavonoides e fenólicos totais são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Proporção dos solventes e capacidade antioxidante e redutora pelos ensaios flavonoides (mg EQ g^{-1}) e fenólicos totais (mg EAG g^{-1}) seguida de seus respectivos desvios-padrão referentes aos extratos brutos de maracujá

| Proporção de Solventes: | Flavonoides (mg EQ/ g) | Fenólicos totais (mg EAG/ g) |
|-------------------------|-----------------------------------|---|
| 1 (e) | 2,70 \pm 0,19 | 31,43 \pm 1,03 |
| 2 (i) | 1,55 \pm 0,17 | 22,42 \pm 2,52 |
| 3 (a) | 3,82 \pm 0,25 | 5,52 \pm 0,35 |
| 4 (ei) | 1,97 \pm 0,20 | 28,40 \pm 2,90 |
| 5 (ea) | 3,15 \pm 0,24 | 45,59 \pm 3,58 |
| 6 (ia) | 2,37 \pm 0,08 | 34,23 \pm 1,24 |
| 7 (eia) | 2,32 \pm 0,14 | 33,53 \pm 2,04 |

Fonte: Autora, 2023

- e - Etanol 100 %; i - Isopropanol 100 %; a - Acetato de etila 100%; ei - Etanol + isopropanol (50%); ea - Etanol + acetato de etila (50%); ia - Isopropanol + acetato de etila (50%); eia - Etanol + isopropanol + acetato de etila (33%)

6.3.1 Flavonoides

A ação antioxidante atribuída aos polifenóis, principalmente os flavonoides, é a atividade biológica mais estudada do fruto do maracujá (Lima Neto *et al*, 2017).

Através do planejamento fatorial foram avaliados sete extratos feitos com os solventes etanol, acetato de etila e isopropanol (puros, misturas binárias e ternárias), adicionados ao maracujá.

O teor de flavonoides variou de 1,6 a 3,8 mg EQ g⁻¹ de material (Tabela 3). O extrato obtido com acetato de etila apresentou o maior teor de flavonoides (3,8 mg EQ g⁻¹), seguido pelo extrato binário etanol-acetato de etila que apresentou um valor próximo (3,2 mg EQ g⁻¹). Para os flavonoides a maior resposta foi obtida com o solvente de menor polaridade. Houve um aumento dos resultados na seguinte ordem: mistura ternária (2,32 mg EQ g⁻¹), mistura binária (2,50 mg EQ g⁻¹) e solventes puros (2,69 mg EQ g⁻¹).

Cohen *et al* (2008), obtiveram teores de flavonoides de 3,28 mg EQ 100 g⁻¹ de polpa de maracujá amarelo.

A análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial indicou que o modelo que mais se ajustou foi o quadrático (R=0,9686).

No gráfico de superfície de resposta para o teor de Flavonoides (Figura 15) feito em função dos solventes etanol, acetato de etila e isopropanol, foi observado que a melhor resposta é no solvente puro acetato de etila. O modelo que melhor se ajustou foi o quadrático. Para o modelo linear o coeficiente de determinação verificado foi 0,902 e para o modelo quadrático foi 0,938.

A equação (5) mostra o teor de Flavonoides:

Equação 5:

$$\text{Teor de flavonoides (EQ 100 g}^{-1}\text{)} = 2,71 * e + 3,83 * a + 1,57 * i - 0,57 * e * a - 0,79 * e * i - 1,42 * a * i. \quad (5)$$

onde:

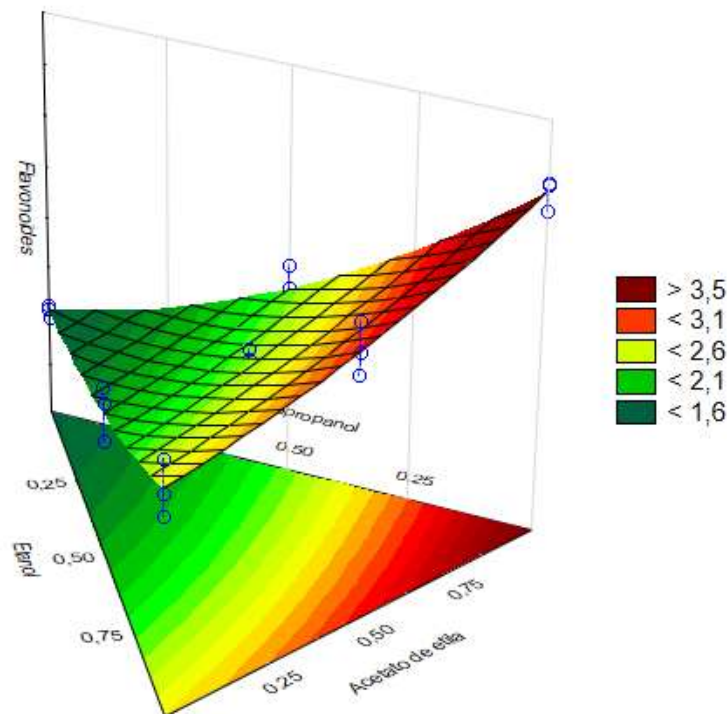
Teor de flavonoides (EQ 100 g⁻¹) = atividade antioxidante pelo método flavonoides em EQ 100 g⁻¹ de amostra;

e = fração volumétrica de etanol no solvente extrator;

a = fração volumétrica de acetato de etila no solvente extrator;

i = fração volumétrica de isopropanol.

Figura 15 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método Flavonoides do modelo quadrático, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá



Fonte: Autora, 2023

O gráfico de superfície de resposta (Figura 15) indica que o maior teor de flavonoides foi obtido para a extração com acetato de etila e que o aumento do teor de acetato de etila nas misturas binárias com etanol e isopropanol está relacionado com o aumento do teor de flavonoides no extrato. Como o modelo que melhor se ajustou foi o quadrático, não apresenta interação entre os três fatores.

6.3.2 Fenólicos Totais

O teor de compostos fenólicos variou de 5,5 a 45,6 mg EAG g⁻¹ de material seco (Tabela 4). Houve o aumento do teor de compostos fenólicos na seguinte ordem: solventes puros (19,79 EAG g⁻¹), mistura ternária (33,53 EAG g⁻¹) e misturas binárias (36,07 EAG g⁻¹). A mistura binária constituída de etanol e acetato de etila (1:1, v/v) resultou no maior teor de compostos fenólicos no extrato (45,59 EAG g⁻¹).

As misturas binárias de etanol e acetato de etila e isopropanol e acetato de etila (1:1, v/v) possuem polaridades cuja diferença não é muito grande (0,054). Além disso, ambas são constituídas de um solvente polar prótico e de um solvente polar aprótico, o que implica em interações semelhantes da mistura extratora com os compostos a serem extraídos. Entretanto, a maior polaridade do etanol em relação ao isopropanol resultou em um teor de compostos fenólicos que foi 33,2 % maior para a extração com a mistura binária acetato de etila-etanol (1:1, v/v) em relação a extração com acetato de etila-isopropanol (1:1, v/v).

Em alguns trabalhos científicos, os teores de compostos fenólicos variaram entre 20,98 e 36,89 mg de ácido gálico 100 g⁻¹ de amostra de polpa de maracujá. Os valores encontrados na espécie *Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Deg. são um pouco superiores que na espécie *Passiflora alata* Dryand (Nachbar, 2013). Ao determinar o teor de compostos fenólicos em pó do resíduo de maracujá, Oliveira *et al* (2009) encontrou o teor de 41,2 ± 4,2 mg de EAG g⁻¹ de extrato seco. Kuskoski *et al* (2006) determinaram a atividade antioxidante em várias polpas de frutas tropicais, entre elas o maracujá, sendo determinado o teor de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu cujo teor obtido foi de 20,0 ± 2,6 mg EAG 100 g⁻¹.

A análise de variância (ANOVA) para o planejamento fatorial indicou que os modelo quadrático (R = 0,957) e cúbico especial (R = 0,978) foram significativos (p < 0,05), entretanto o modelo quadrático apresentou falta de ajuste (p < 0,05).

No gráfico de superfície de resposta para o teor de fenólicos totais (Figura 16) em função dos solventes extratores acetato de etila, etanol e isopropanol foi observado que a melhor resposta ocorre para o extrato binário acetato de etila-etanol. Para o modelo linear o coeficiente de determinação verificado foi 0,2247, para o modelo quadrático foi 0,9160 e para o modelo especial cúbico foi 0,9563.

A equação (6) mostra a atividade antioxidante para os Fenólicos Totais.

Equação 6:

$$AA (\text{Fenólicos totais}) = 31,43 * e + 5,52 * a + 22,43 * i + 108,47 * e * a + 5,91 * e * i + 81,03 * a * i - 215,33 * e * a * i \quad (6)$$

onde:

AA (Fenólicos totais) = atividade antioxidante pelo método fenólicos totais em EAG 100 g⁻¹ de amostra;

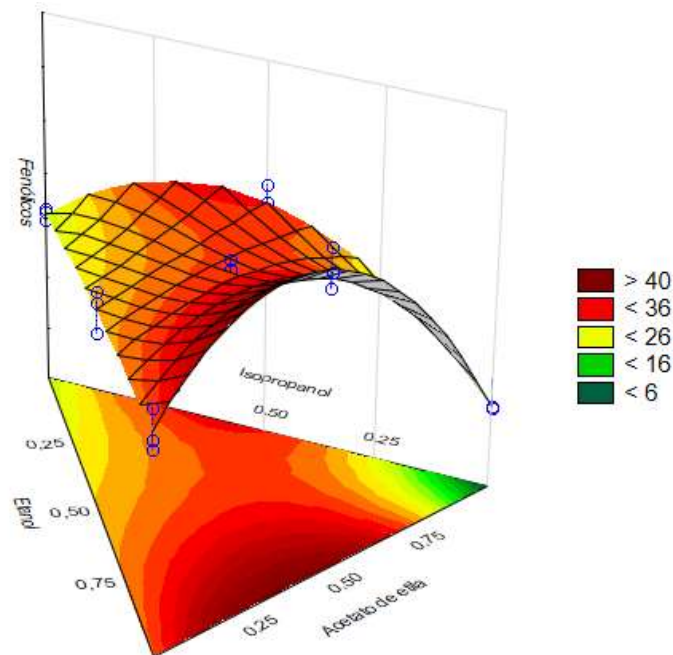
e = fração volumétrica de etanol no solvente extrator;

a = fração volumétrica de acetato de etila no solvente extrator;

i = fração volumétrica de isopropanol.

A partir dos coeficientes da equação (6) é possível verificar que os coeficientes dos termos para o solvente puro etanol e para a mistura binária etanol-acetato de etila possuem os maiores valores. Por outro, lado a mistura ternária etanol-acetato de etila-isopropanol atua diminuindo o teor de fenólicos totais na extração.

Figura 16 – Gráfico da superfície de resposta para a atividade antioxidante pelo método fenólicos totais do modelo especial cúbico, utilizando os solventes etanol, isopropanol e acetato de etila na extração do maracujá



Fonte: Autor, 2022

O solvente binário acetato de etila e etanol alcançou os maiores valores para a fração volumétrica de 0,62 para o etanol e 0,38 para o acetato de etila. Na mistura binária acetato de etila e isopropanol, o aumento da fração de acetato de etila acima de 0,5 atua diminuindo o teor de compostos fenólicos. Para a mistura binária de etanol e isopropanol, o aumento da fração de isopropanol está relacionado com o aumento do teor de compostos fenólicos. O solvente binário acetato de etila e etanol alcançou os maiores valores. Na mistura ternária para obter teores maiores de compostos fenólicos deve-se aumentar a concentração de etanol.

Com relação aos extratos puros o acetato de etila apresentou a pior resposta e o etanol a melhor.

O gráfico de superfície de resposta (Figura 16) indica que a região compreendida entre 0,30 e 0,40 para a fração volumétrica de acetato de etila, 0,60 e 0,70 para a fração de etanol e 0,00 a 0,050 para a fração de isopropanol, corresponde a região com maiores valores para a atividade antioxidante. Com relação ao isopropanol, é verificado que há pouca influência na atividade antioxidante quando é utilizada a mistura ternária e que o seu efeito é praticamente nulo quando está próximo dos maiores valores de atividade antioxidante.

Conforme estudo realizado por Sharif e Bennet (2016) o teor de compostos fenólicos totais é maior para a extração de polifenóis em gengibre por maceração utilizando etanol, depois acetona e metanol, avaliando o efeito do solvente sobre a extração de polifenóis.

Segundo Garcia et al (2010) a extração com misturas binárias resulta em maior extração de compostos naturais de *Mikania laevigata* em relação a extração com solventes puros, indicando um possível sinergismo entre as propriedades químicas de cada solvente.

Por ordem decrescente de polaridade, os solventes mais utilizados para a extração de compostos fenólicos em alimentos são água, metanol 80% ou etanol a 70%, 80%, acetona e acetato de etila (Apak *et al*, 2007).

6.4 Função Desejabilidade

Para os ensaios de DPPH, FRAP, compostos fenólicos e flavonoides foram aplicadas funções lineares de desejabilidade ($s = 1$ e $t = 1$), para determinar a composição de solvente extrator que revele os melhores valores para a atividade antioxidante. Os expoentes s e t definem a taxa de variação da desejabilidade com a resposta estimada (Tabela 4).

Tabela 4: Valores de desejabilidade dos fenólicos, flavonoides, FRAP e DPPH

| Valores de desejabilidade utilizados | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-------------|------------|-----|-----|
| Fenólicos: | 5,27 → 0 | 27,37 → 0,6 | 49,47 → 1 | s=1 | t=1 |
| Flavonoides: | 1,47 → 0 | 2,70 → 0,5 | 3,92 → 1 | s=1 | t=1 |
| FRAP: | 3,01 → 0 | 39,60 → 0,2 | 76,19 → 1 | s=1 | t=1 |
| DPPH: | 27,70 → 0 | 65,53 → 0,3 | 103,38 → 1 | s=1 | t=1 |

Fonte: Autora, 2023

Os valores de desejabilidade variaram de 0 a 1,0, sendo que 0 corresponde a não desejável e 1 muito desejável. Como resultado a mistura ternária determinada para a concentração ótima foi: etanol 0,50; acetato de etila 0,34 e isopropanol 0,16.

Após a determinação da composição do solvente extrator que resulta na maximização da atividade antioxidante e do teor de compostos fenólicos e flavonoides foi realizada a extração na condição selecionada (Tabela 5). A atividade antioxidante pelo método FRAP forneceu um valor muito próximo ao previsto pelo modelo (Tabela 6). Os resultados obtidos para a atividade antioxidante pelo método DPPH e para o teor de fenólicos totais ficaram razoavelmente próximos dos valores preditos pelo modelo. Entretanto, para o teor de flavonoides os valores foram bem distintos.

Tabela 5: Valores preditos pelo modelo de fenólicos, flavonoides, FRAP e DPPH

| Valores preditos pelo modelo | | |
|------------------------------|-------|-----------------------------|
| Fenólicos: | 38,65 | mg de ÁG g ⁻¹ |
| Flavonoides: | 2,63 | mg de QE g ⁻¹ |
| FRAP: | 62,41 | μmol Trolox g ⁻¹ |
| DPPH: | 91,25 | μmol Trolox g ⁻¹ |

Fonte: Autora, 2023

Tabela 6: Valores do extrato nas condições ótimas de fenólicos, flavonoides, FRAP e DPPH

| Valores do extrato nas condições ótimas | | | |
|---|--------|--------|-----------------------------|
| Fenólicos: | 32,54 | ± 0,62 | mg de ÁG g ⁻¹ |
| Flavonoides: | 4,5 | ± 0,16 | mg de QE g ⁻¹ |
| FRAP: | 65,87 | ± 1,15 | μmol Trolox g ⁻¹ |
| DPPH: | 114,61 | ± 0,74 | μmol Trolox g ⁻¹ |

Fonte: Autora 2023

7 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVO

Em referência ao óleo de soja puro, e enriquecido com os extratos obtidos do resíduo de maracujá, foram testadas 4 amostras. A temperatura isotérmica foi programada em 383, 393, 403 e 413 K. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7:

Tabela 7: Tempo de indução oxidativo obtido pela análise de calorimetria de varredura diferencial – DSC

| Amostra | DSC t_0 / min | | | |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|
| | 110°C | 120°C | 130°C | 140°C |
| 1 | 76,8 | 50,3 | 45,0 | 10,3 |
| 2 | 65,6 | 26,5 | 25,4 | 21,0 |
| 3 | 136,6 | 67,8 | 38,4 | 26,1 |
| 4 | 219,0 | 57,0 | 62,0 | 25,0 |

Fonte: Autora, 2023

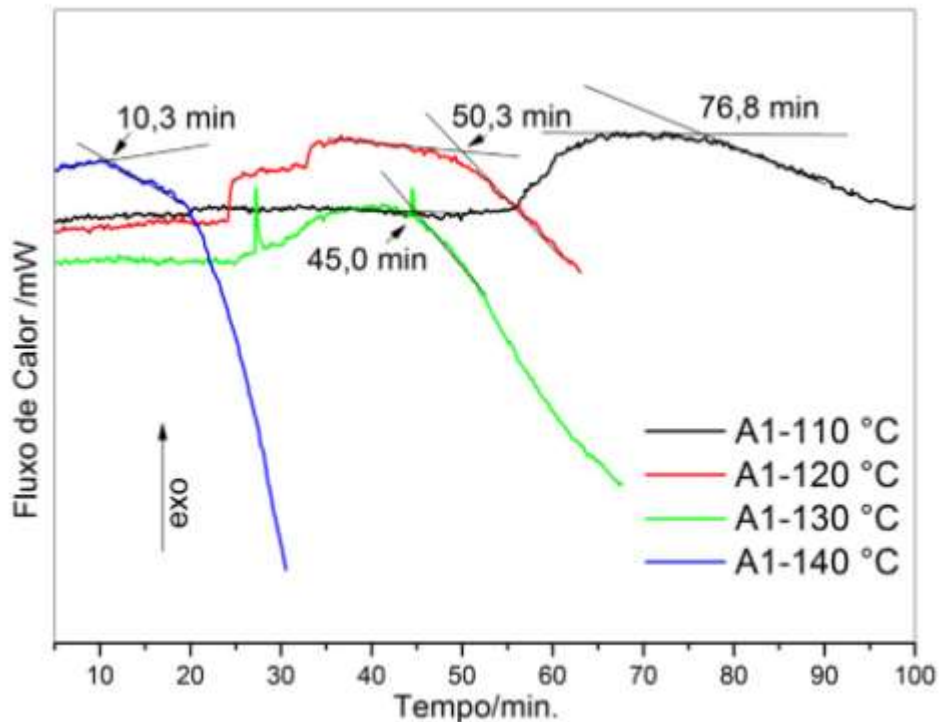
- Amostras: 1- 2 g de óleo puro; 2- mistura de 2 g do óleo adicionado de 40 μ L de solução BHT + etanol; 3 – 2 g do óleo adicionado de 70 μ L do extrato de maracujá; e 4 – 2 g de óleo adicionado de 35 μ L do extrato otimizado + 20 μ L da solução de BHT + etanol.

A avaliação do nível de estabilidade térmica do óleo de soja com a adição do extrato antioxidante comparada a adição de BHT, mostrou que o extrato de maracujá possui uma maior resistência a oxidação que o BHT, em todas as temperaturas investigadas (Tabela 7). Houve um efeito sinérgico do extrato de maracujá e do BHT no óleo de soja, sendo observado tempos de indução superiores em relação aos tempos obtidos para o óleo de soja contendo somente BHT, para todas as temperaturas avaliadas.

Segundo Conceição *et al* (2015), os períodos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o óleo de maracujá extraído das sementes obtidas do resíduo agroindustrial da extração de suco foram: a 110 °C - 56,63 min, a 120 °C - 52,34 min, a 130 °C - 46,44 min, a 140 °C - 18,57 min e a 150 °C - 11,17min.

Podemos observar o gráfico do tempo de deterioração oxidativo da amostra 1 na Figura 17.

Figura 17 – Gráfico do tempo de indução oxidativo da amostra 1 em diferentes temperaturas



Fonte: Autora, 2023

Amostra: A1 - óleo de soja desodorizado sem adição de antioxidante;

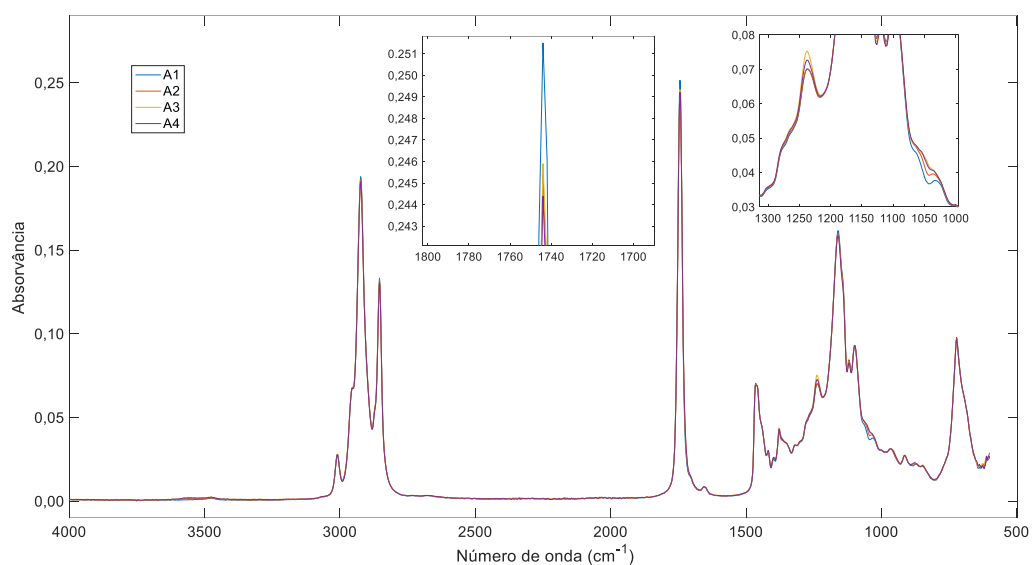
Os óleos quando deteriorados produzem compostos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, acrilamida, acroleína, aldeídos voláteis, ácidos graxos e álcoois como produtos secundários. Esses compostos são responsáveis por efeitos danosos a saúde devido as suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas, além da sua toxicidade (Ontanón *et al*, 2015).

Amostras de óleo de soja sofrem decomposição térmica em uma atmosfera oxidante, devido a perda de massa que ocorre com a decomposição de ácidos graxos poliinsaturados. Depois, pela produção de moléculas de triacilgliceróis saturados formados a partir da clivagem das duplas ligações de ácidos graxos monoinsaturados e então pela perda de massa devida a decomposição térmica dos ácidos graxos saturados remanescentes (Bittencourt; Scremin, 2019; Torquato *et al*, 2020).

O espectro no infravermelho médio para as 4 amostras de óleo de soja (Figura 18) apresenta bandas em 3010 cm^{-1} (estiramento $=\text{CH}$ *cis*), 2954 cm^{-1} (estiramento assimétrico $-\text{C}-\text{H}$ de CH_3), 2924 e 2854 cm^{-1} (estiramento assimétrico e simétrico $-\text{C}-\text{H}$ de CH_2), 1744 cm^{-1} (estiramento $-\text{C}=\text{O}$ de éster), 1654 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}=\text{CH}$ *cis*), 1464 cm^{-1} (deformação angular simétrica de $-\text{CH}_2$ e CH_3), 1378 cm^{-1} (deformação

angular simétrica de -C-H de CH₃), 1238 cm⁻¹ (estiramento -C-O e deformação de -CH₂-), 1160 cm⁻¹ (estiramento -C-O e deformação -CH₂-), 1098 cm⁻¹ (estiramento -C-O), 1034 cm⁻¹ (estiramento -C-O), 966 cm⁻¹ (deformação fora do plano -HC=CH-*trans*), 914 cm⁻¹ (deformação fora do plano -HC=CH-*cis*) e 722 cm⁻¹ (deformação angular assimétrica de (CH₂)_n e -HC=CH-*cis*) (Guillén e Cabo, 1997).

Figura 18 – Espectros no infravermelho médio obtido em atmosfera de O₂ a 140 °C, por 300 min



Fonte: Autora, 2023

Amostras: A1 - óleo de soja desodorizado sem adição de antioxidante; A2 - óleo de soja desodorizado sem adição de antioxidante + óleo de soja A2 - mistura de 2 g do óleo adicionado de 40 µL de solução BHT + etanol; A3 - 2 g do óleo adicionado de 70 µL do extrato de maracujá; e A4 - 2 g de óleo adicionado de 35µL do extrato otimizado + 20 µL da solução de BHT + etanol.

Na banda de 1238 cm⁻¹ a amostra A3 apresenta o maior valor de absorvância, seguido pela amostra A4 e pelas amostras A1 e A2, que obtiveram a mesma absorvância. Para a banda em 1034 cm⁻¹ as amostras A3 e A4 tiveram o maior valor de absorvância, seguido pela amostra A2 e então pela amostra A1. Estas bandas estão relacionadas ao estiramento C-O.

No processo de peroxidação lipídica ocorre a formação de radicais livres, seguido da formação de hidroperóxidos que se decompõem gerando produtos secundários da oxidação, como aldeídos e cetonas (Warner, 1998). Assim, uma banda mais intensa nas regiões de 1238 e 1034 cm⁻¹ está relacionada a menor formação de produtos secundários da oxidação. Nesse sentido, a banda em 1744 cm⁻¹ que está

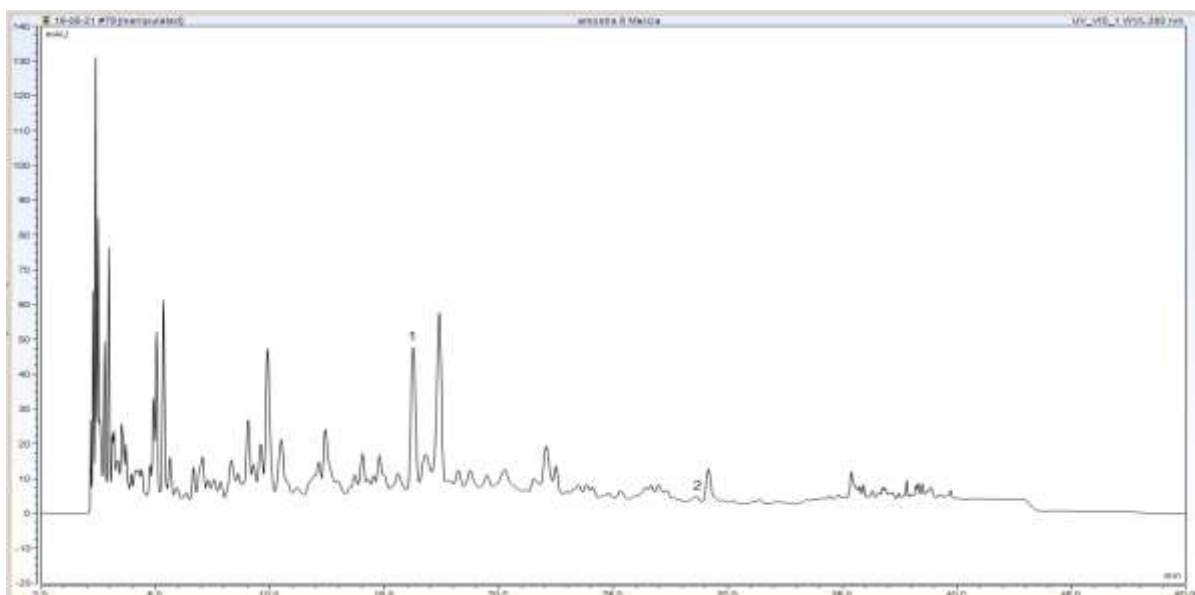
associada ao estiramento C=O apresentou um comportamento inverso, com a amostra A1 tendo a maior absorvância, seguido pelas amostras A3 e A2 e então pela amostra A4.

Estes resultados indicam que a amostra A4 apresenta uma menor formação de produtos secundários, seguida pelas amostras A3 e A2, respectivamente. Por outro lado, a amostra A1, que não apresenta antioxidantes se caracterizou pela maior formação de produtos secundários da oxidação lipídica. Assim, o extrato de maracujá tanto combinado com BHT como puro apresentou uma menor formação de produtos secundários da oxidação em relação ao óleo sem aditivos antioxidantes.

8 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

O cromatograma para o extrato de maracujá, obtido na condição selecionada após a otimização (etanol = 0,5; acetato de etila = 0,34; isopropanol = 0,16, v/v), indicou a presença dos ácido p-cumárico e da quercetina (Figura 19). Os demais picos não foram identificados.

Figura 19 - Cromatograma representativo para o extrato de maracujá na condição selecionada após a otimização (etanol = 0,5; acetato de etila = 0,34; isopropanol = 0,16, v/v); 1 - ácido p-cumárico; 2 - quercetina.

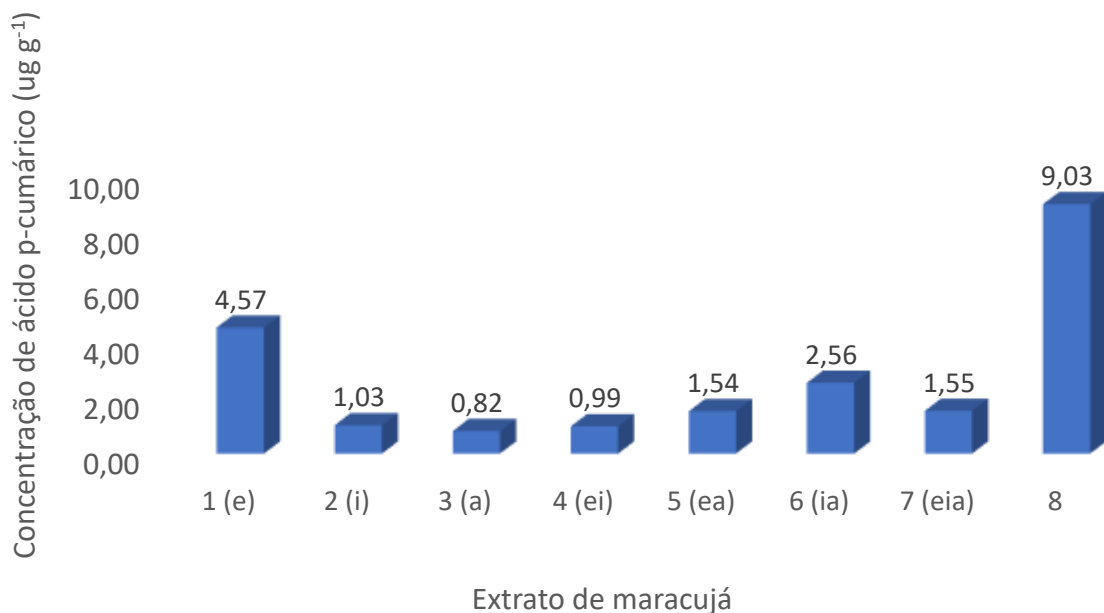


Fonte: Autora, 2023

A concentração do ácido p-cumárico nos extratos de maracujá variou de 0,82 a 4,57 $\mu\text{g g}^{-1}$ de resíduo de maracujá (base seca) (Figura 20), sendo que a extração

com etanol resultou no maior teor. Entretanto, a condição selecionada após a otimização possibilitou o aumento de 123,0 % ($9,03 \mu\text{g g}^{-1}$) em relação a extração com etanol. Este aumento da concentração do ácido p-cumárico no extrato otimizado assume grande importância, uma vez que o ácido p-cumárico apresenta atividades antitumorais e antimicrobianas, além da ação antirradicais livres e do efeito anti-inflamatório (Heleno *et al*, 2015, Pei *et al*, 2016).

Figura 20: Concentração de ácido p-cumárico nos extratos 1 a 7 e no extrato obtido após a otimização (8).



Fonte: Autora 2023

Em um estudo realizado por Silva *et al* (2020) com a variedade de maracujá BRS Sertão Forte, no estágio final de maturação, foi encontrado a concentração média de $3,55 \mu\text{g g}^{-1}$ de ácido p-cumárico na polpa. Ao estudar os compostos fenólicos em maracujá comercializado na região de Maringá, Rotta *et al* (2019) encontraram o teor de $0,24 \mu\text{g g}^{-1}$ de polpa fresca. Considerando um teor de umidade de 89,0 % para a polpa do fruto maduro Silva *et al* (2020) a concentração obtida por Rotta *et al* (2019) em base seca corresponde a $2,18 \mu\text{g g}^{-1}$ de ácido p-cumárico, enquanto a determinada por Silva *et al* (2020) alcança o teor de $32,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de ácido p-cumárico.

A concentração do ácido p-cumárico encontrada nos extratos avaliados neste estudo possui valores que estão próximos ao encontrados por Rotta *et al*. (2021),

contudo são bem menores que o teor relatado por Silva *et al* (2020). Por outro lado, o extrato obtido para a condição selecionada após a otimização, ficou mais próximo do teor relatado por Silva *et al* (2020) e representa uma fonte importante de ácido p-cumárico que não está sendo aproveitada para a alimentação humana.

9 CONCLUSÃO

A polaridade dos solventes influenciou na extração de antioxidantes. A maior quantidade de antioxidante foi obtida com a mistura binária de acetato de etila + etanol, pois nas análises do DPPH, Flavonoides, e compostos fenólicos este extrato obteve os melhores resultados, sendo que apenas na análise do FRAP a mistura obteve resultados baixos.

O extrato obtido para a condição selecionada após a otimização resultou para atividade antioxidante pelo método DPPH e para o teor de flavonoides, em níveis maiores que os preditos pelos modelos. Para a atividade antioxidante determinada pelo método FRAP e para o teor de fenólicos totais os resultados obtidos foram próximos dos valores preditos pelos modelos

O extrato de maracujá mostrou possuir uma maior resistência a oxidação que o BHT nas temperaturas testadas, conforme mostrou a avaliação do nível de estabilidade térmica do óleo de soja com a adição dos dois tipos de conservantes. Observou-se um efeito sinérgico do extrato de maracujá e do BHT no óleo de soja, sendo que os tempos de indução testados mostraram que, com a adição do extrato de maracujá no óleo de soja, os resultados obtidos foram superiores aos tempos obtidos para o óleo de soja contendo somente BHT, nas temperaturas avaliadas. Na análise do tempo de indução oxidativo, o extrato obtido para a condição selecionada após a otimização mostrou-se competitivo em relação ao BHT na proteção do óleo de soja contra a oxidação.

A análise por cromatografia líquida de alta eficiência indicou que ocorreu o aumento expressivo do teor de ácido p-cumárico no extrato obtido para a condição selecionada após a otimização, em relação aos demais extratos. Essa condição mostra a importância da otimização das condições de extração, bem como a relevância do resíduo do processamento do maracujá como fonte de ácido p-cumárico.

Esta pesquisa demonstrou que os extratos obtidos dos resíduos de maracujá apresentaram compostos bioativos em sua composição química, tornando possível a sua utilização como antioxidantes naturais no retardamento dos processos oxidativos em alimentos.

Sendo assim, podem ser utilizados como uma alternativa para reciclagem de resíduos da indústria de sucos, proporcionando um aumento da captação de recursos financeiros para a empresa, além de contribuir para a preservação do meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHÃO, S. A. *et al.* Compostos bioativos e atividade antioxidante do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.34, p.414-420, 2010.
- AGUIAR, L. P. **Beta-Caroteno, vitamina C e outras características de qualidade de acerola, caju e melão em utilização no melhoramento genético.** 2001. Dissertação (Mestrado em tecnologia de alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2001.
- AJILA, C.M. *et al.* Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 102, n. 4, p. 1006-1011, jan. 2007.
- ALADEDUNYE F.A, PRZYBYLSKI R. **Degradation and nutritional quality changes of oil during frying.** **JAOCS**. 2009; 86(2):149-56. doi: 10.1007/s11746-008-1328-5.
- ALMAJANO, M. P. *et al.* Effect of pH on the antimicrobial activity and oxidative stability of oil-in-water emulsions containing caffeic acid. **Journal of Food Science**, v. 72, n.5, p. 258-263, 2007.
- ALMEIDA, M. BORTHOLAZZI *et al.* Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. **Semina: Ciências Agrárias**, [S.L.], v. 32, p. 1893-1900, 6 dez. 2011. Universidade Estadual de Londrina.
- AMAROWICZ, R. Tannins: the new natural antioxidants? **European Journal of Lipid Science and Technology**, [S.L.], v. 109, n. 6, p. 549-551, jun. 2007.
- ANGEL, R.C.M. *et al.* Spray-Drying of Passion Fruit Juice Using Lactose-Maltodextrin Blends as the Support Material. **Braz. Arch. Biol. Technol**, v. 52, n. 4, p. 1011-1018, 2009.
- APAK, R. *et al.* Comparative Evaluation of Various Total Antioxidant Capacity Assays Applied to Phenolic Compounds with the CUPRAC Assay. **Molecules**, [S.L.], v. 12, n. 7, p. 1496-1547, 19 jul. 2007.
- ASNAASHARI, S. *et al.* In vitro bioactivity and phytochemical screening of extracts from rhizomes of *Eremostachys azerbaijanica* rech. f. growing in Iran. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, [S.L.], v. 16, n. 1, p. 306-314, mar. 2017. School of Pharmacy, Shahid Beheshti University of Medical Sciences.
- ASSIS, D. C. S. **Validação de metodologia analítica por UPLC/MS-MS para avaliação da presença de resíduos de antimicrobianos em músculo de frangos de corte após tratamento.** Tese apresentada à Escola de Veterinária-UFMG, programa de pós-graduação Ciência Animal, Belo Horizonte. 2015.
- BAILEY, A. E.; **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5th ed., John Wiley: New York, 1996, vol. 3.

BENZIE, Iris F.F.; STRAIN, J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": the frap assay. **Analytical Biochemistry**, [S.L.], v. 239, n. 1, p. 70-76, jul. 1996.

BERNACCI, L.C. *Passifloraceae*. In: WANDERLEY, M.G.L. *et al.* **Flora Fanerogâmica do Estado de São Paulo**: volume 3. São Paulo: Rima, 2003. p. 247-248.

BHAT, R., & PALIYATH, G. **Fruits of tropical climates: Dietary Importance and Health Benefits**. In: Caballero, B., Finglas, P.M., & Toldrá, F. (Eds). *Encyclopedia of Food and Health*, Elsevier, Kidlington, pp.144-149. ISBN: 978-0-12-384947-2, (2015).

BLOIS, M.S. **Determinações de antioxidantes pelo uso de um radical livre estável**. *Nature*, v 18, 1199-1200 p.

BORGES *et al.* **Compostos fenólicos e cumarinas em três tipos de frutas (acerola, maracujá e manga): uma revisão da literatura**. VI Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica SENAI CIMATEC, 2021.

BRAND-WILLIAMS, W. *et al.* Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lwt - Food Science and Technology**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 25-30, jan. 1995.

BRENNA, ORESTE V.; PAGLIARINI, E. Multivariate Analysis of Antioxidant Power and Polyphenolic Composition in Red Wines. **Journal of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 49, n. 10, p. 4841-4844, out. 2001. American Chemical Society (ACS).

BIANCHI, M.L.P.; ANTUNES, L.M.G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 123-130, ago. 1999.

BITTENCOURT, P. R. S.; TORQUATO, A.S. Parâmetros Cinéticos das Reações Térmicas de Oxidação e Degradação em Parâmetros Cinéticos das Reações Térmicas de Oxidação e Degradação em Óleo de soja e oleína de palma Óleo de soja e oleína de palma. **J. Braz. Chem. Soc.**, vol. 31, nº 10, 1971-1978, 2020.

BITTENCOURT, P. R. S.; SCREMIN, F. R.; **J. Polym. Environ.** 2019, 27, 612.

BOROSKI, M. *et al.* **Antioxidantes: princípios e métodos analíticos**. Curitiba: Appris, 2015. 141 p.

C.HAN *et al.* A análise fisiológica e transcriptômica valida achados anteriores de mudanças no metabolismo primário para a produção de antioxidantes fenólicos em cenouras feridas. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 7159-7167 p., 2017.

CAMMACK R. **Oxford Dictionary of Biochemistry and Molecular Biology**. Revised Edition. Oxford University Press, UK 2006.

CAO, G. *et al.* Antioxidant and Prooxidant Behavior of Flavonoids: structure-activity relationships. **Free Radical Biology and Medicine**, [S.L.], v. 22, n. 5, p. 749-760, jan. 1997.

ÇAYAN, F. *et al.* Identification and quantification of phenolic acid compounds of twenty-six mushrooms by HPLC–DAD. **Journal of Food Measurement and Characterization**. 14. 10.1007/s11694-020-00417-0, 2020

CAZARIN, C.B.B. *et al.* Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). **Ciência Rural**, [S.L.], v. 44, n. 9, p. 1699-1704, set. 2014.

CHAND, K. *et al.* A review on antioxidant potential of bioactive heterocycle benzofuran: natural and synthetic derivatives. **Pharmacological Reports**, [S.L.], v. 69, n. 2, p. 281-295, abr. 2017.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: UFLA, 2005, p. 785.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. 77-86, jun. 2007.

COHEN, S.D.; TARARA, J.M.; KENNEDY, J.A. **Avaliando o impacto da temperatura no metabolismo fenólico da uva**. *Analytica Chimica Acta*, 2008, vol.621, 57-67p.

CONCEIÇÃO, R.C.; COUCEIRO, P.R.C.; CHAAR, J.S. **Estudo da avaliação térmica e oxidativa do óleo, biodiesel e de misturas biodiesel/diesel de maracujá (*Passiflora edulis*)**. *Scientia Amazonia*, v. 4, n.3, 93-100, 2015 Revista on-line <http://www.scientia-amazonia.org> ISSN:2238.1910 93

CÓRDOVA, K.V.; *et al.* **Características físico-químicas da casca de maracujá amarelo (*Passiflora edulis Flavicarpa Degener*) obtida por secagem**. *Boletim CEPPA*, Curitiba, v.23, n.2, 221-230 p., jan./jun. 2005.

COSTA J.N. **Estudo da estabilidade de maracujá (*Passiflora edulis Sims f. Flavicarpa Degener*) em pó, proveniente de cultivo orgânico**. Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia da alimentos da Universidade Federal do Ceará, 102p., Fortaleza – CE, 2012.

COTTICA, S.M. *et al.* **Atividade antioxidante e composição da propolis obtida por diferentes métodos de extração**. *SciELO, J. Braz. Chem. Soc.*, vol.22, n.5; 2019.

CRUZ, B. C. C. *et al.* Composição bromatológica da silagem de capim-elefante com diferentes proporções de casca desidratada de maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa*). **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 5, n. 3, 434-440 p., jul.-set., 2010.

CUI, X. H. *et al.* Production of adventitious roots and secondary metabolites by *Hypericum perforatn* L. in a bioreactor. **Bioresour Technol**, v.1 01, n.12, p. 4708 – 4716, 2010.

DAL BELLO, L. H. A.; VIEIRA, A. F. C. Tutorial for mixture-process experiments with in industrial application. **Pesquisa Operacional**, Rio de Janeiro, v. 31, n. 3, 543-564 p., set./dez. 2011.

DAMY PC, JORGE N. **Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua.** Braz J Food Technol. 2003; 6(2):251-7.

DOWN, L.E. **Spectrophotometric determination of quercetin.** Analytical Chemistry, v. 32, n.7, 1184-1187 p., 1959.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária. **Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pelo Método de Redução do Ferro (FRAP).** Comunicado técnico nº 125, Fortaleza CE, 2006.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, 2019.

FALEIRO, F.G.; JUNQUEIRA, N.T.V. **O produtor pergunta, a Embrapa responde.** Editores Técnicos Embrapa Brasília, DF 2016.

FENNEMA, O.R.; **Química de los alimentos.** 2.ed. Zaragoza: Acribia, 1993.

FERRARI, R. A., COLUSSI, F; AYUB, R.A. **Caracterização de Subprodutos da Industrialização do Maracujá - Aproveitamento das Sementes.** Rev. Bras. Frutic., 101-102p. 2004.

FILHO, J. M.; JARDINI, F. A. J. **Avaliação da Atividade Antioxidante em Diferentes Extratos da Polpa e Sementes da Romã (*Punica granatum, L.*).** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 43, n. 1, jan./mar., 2007.

FOGAÇA, J. R. V. **"Compostos químicos na defesa das plantas";** *Brasil Escola.* Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/compostos-quimicos-na-defesa-das-plantas.htm>. Acesso em 29 de maio de 2023.

FRANKEL, E. N. *et al.* Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. **J. Agric. Food Chem.** 1996.

GARCIA, L. M. Z. *et al.* **Statistical mixture design** — Principal component determination of synergic solvent interactions for natural product extractions. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 103, n. 1, 1–7 p., ago. 2010.

GILBERT, Y.; GONZÁLEZ, S. Update on protection. **Actas Dermo-Sifiliográficas,** v.101, p. 659-672, 2010.

GONÇALVES, E.R. & ROSATO, Y.B. **Genotypic characterization of xanthomonad strains isolated from passion fruit plants (*Passiflora spp*) and their relatedness to different Xanthomonas species.** Int. J. Syst. Evol. Microbiol., v.50, 811-821 p., 2000.

GOULART, D. S. **Aplicações das técnicas de cromatografia no diagnóstico toxicológico**. Tese apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência Animal da Escola de Veterinária e Zootecnia da Universidade Federal de Goiás –UFG, Goiânia, 2012.

GUILLEN, M.D.; CABO, N. Espectroscopia de infravermelho no estudo de óleos e gorduras comestíveis. **Jornal da Ciência, da Alimentação e da agricultura**, v.75, número 1, p. 1-11, 1997.

HAGERMAN, A. E. *et al.* High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, 1887-1892 p., abr.1998.

HAN, X. G *et al.* **Effect of mixed salt stress on malondialdehyde, proteins and antioxidant enzymes of *Leymus chinensis* in three leaf colors**. *Phyton - International Journal of Experimental Botany*,2017.

HELENO, S. A. *et al.* **Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review**. *Food Chemistry*, v. 173, p. 501–513, 2015.

HOULIHAN, C. M.; HO, C.-T.; CHANG, S. Elucidation of the chemical structure of a novel antioxidant, rosmaridiphenol, isolated from rosemary. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 1984, v.6, 1036-1039 p.

HUI, Y. H. **Industrial Oil and Fat Products: Vol.3:** (bailey's industrial oil & fat products). New York: Wiley-Interscience, 1996. 3010 p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Banco de dados agregados - SIDRA: produção agrícola**. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=1613;z=t;o=11;i=P>>. Acesso em: 10 nov.2016.

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**, 2018. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/2046-np-producao-agricola-municipal.html>. Acesso em: 30 set. 2019.

INFANTE, J., *et al.* Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Alim. Nutr. Braz. J. Food**, v 24, n 1, p 87-91. Araraquari. 2013.

ITAL. Instituto de Tecnologia de Alimentos. **Maracujá: da cultura ao processamento e comercialização**. São Paulo: Secretaria de Agricultura de São Paulo. 206 p. (Série Frutas Tropicais),1980.

ITAL. Instituto de Tecnologia de Alimentos. **Maracujá: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos**. Campinas; 1994.

JACQUES, A.C. **Estabilidade de compostos bioativos em polpa congelada de amora-preta (*Rubus fruticosus*) cv. TUPY**. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Pelotas, RS, 2009.

JORGE, N.; ANDREO, D. Antioxidantes Naturais: Técnicas de extração. **Boletim do centro de pesquisa de processamento de alimentos**, São Paulo, v. 24, SP, 2007.

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G.; **Boletim SBCTA**. São José do Rio Preto, SP, 1998.

KIRIGAYA, N.; KATO, H.; FUJIMAKI, M. **Studies on antioxidant activity of nonenzymic Browning reaction products - Part 3**. Fractination of Browning reaction solution between ammonia and D- Glucose and antioxidante activity of the resulting fractions. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, v.45, 292-298 p., 1971.

KITA G; LISINSKA G; GOLUBOWSKA G. The effects of oils and frying temperatures on the texture and fat content of potato crisps. **Food Chem**. 2007; 102(1): 1-5. doi: 10.3923/ajft.2011.753.762.

KOBORI, C.N.; JORGE, N. **Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais**. Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas/UNESP - Campus de São José do Rio Preto SP. *Ciênc. agrotec.*, 1008-1014 p., 2005.

KUBOW, S.; **Nutritions Reviews** 1993.

KUMAR S, PANDEY A. K. **Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview**. *Sci World J Journal*. 2013; 2013: 1-16.

KUSKOSKI, E.M *et al*. Frutos tropicais silvestres e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Cien Rural**, 36: 1283-1287, 2006.

LIMA, G. S. **Óleo de semente de maracujá (*Passiflora edulis f flavicarpa*): diferentes métodos de extração, composição química, citotoxicidade e atividade antioxidante**. 2019. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Programa de Pós-Graduação em Nutrição, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

LIMA, H. M. **Farinha da casca do maracujá associada ao exercício físico no controle da lipidemia de ratas**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

LIMA-NETO, A. B. M. *et al*. **Antioxidant activity and physicochemical analysis of passion fruit (*Passiflora glandulosa Cav.*) pulp native to Cariri region**. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, v. 39, n. 4, p. 417-422, 2017.

LONNI, A. A. S. G. *et al*. Statistical mixture design selective extraction of compounds with antioxidant activity and total polyphenol content from *Trichilia catigua*. **Analytica Chimica Acta**, v. 719, 57-60 p., mar. 2012.

LOPEZ-FERNÁNDEZ, O. *et al*. **Vigilância de resíduos de ditiocarbamato fungicida em frutas e hortaliças**. *Food Chemistry*. 134, 2012.

MARCHESAN, E. *et al.* **Grain quality of irrigated rice harvested at different moisture contents depending on fungicide application.** *Ciencia Rural* vol.41 no.6 Santa Maria jun. 2011.

MARQUES, M.R.C. **Tratamento energético de resíduos sólidos.** Laboratório de Tecnologia ambiental. Instituto de Química, UERJ, p.1-14, 2012.

MARTÍNEZ, R. *et al.* **Chemical, technological and in vitro antioxidante properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fibre concentrate.** *Food Chemistry*, v. 135, p.1520-1526, 2012.

MARTINS, C.R., LOPES, W.A. e A., BITTENCOURT, J. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, São Paulo, SP. 2013, v. 36, n. 8, p. 1248-1255. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026>. Acesso em: 13 fev. 2022. Epub 04 Out 2013. ISSN 1678-7064.

MELETTI, L.M.M.; BRÜCKNER, C.H. Melhoria Genética. In: BRÜCKNER, C.H.; PIKANÇO, M.C. **Maracujá: tecnologia de produção, pós-colheita, agroindústria, mercado.** Porto Alegre: Cinco Continentes, 2001. 345-385 p.

MELO, E.A *et al.* Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.26, n. 3, 639-644 p., 2006.

MERKEN, H.M.; BEECHER, G.R. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V.48, n.3, 2000.

MCNAIR, H.M.; LANÇAS, F.M. Cromatografia líquida de Alta Eficiência (CLAE). **Revista de Química Industrial**, 1985.

MONTEIRO, L. B. *et al.* Curva de secagem do mesocarpo do maracujá amarelo. **Revista Ceciliana**, Santa Cecília, v. 2, n. 1, 42-44 p., jun. 2010.

MORAES, F.P.; COLLA, L.M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.3, n.2, p. 109 – 122,2006.

MORAIS, D.R., *et al.* **Composição proximal, conteúdo mineral e composição de ácidos graxos das diferentes partes e cascas de frutas tropicais cultivadas no Brasil.** *J.Braz,Chem. Soc.* Vol. 28 nº 2. São Paulo. 2017.

MUKAI, K.; *et al.*; **Lipids** 1993, 28, 753.

NACHBAR, F.R.F. **Compostos bioativos presentes em cultivares de maracujá.** Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, SP, 2013.

NAKATANLI, N.; INATANI, R. Two antioxidative diterpenes from Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). **Agric. Biol. Chem.** 1984, 48, 2081-2085 p.

NASCIMENTO, W. B.F.; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos resíduos obtidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, 2015.

NETO, B. B.; SCRAMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NICÍFOROVIC, N. *et al.* Antioxidant activity of selected plant species; potential new sources of natural antioxidants. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 11, 3125-3130 p., nov.2010.

ÖZTÜRK, C.; KÜSEFOGLU, S. H.; **J. Appl. Polym. Sci.** 2010, 118, 3311.

PAPOTI, V. T., *et al.* "Total Flavonoid" Content Assessment via Aluminum (AL III) complexation reactions. What we really measure? **Italian Journal of Food Science**, v 23, 2011.

PARK, C.M. *et al.* Inhibitory effect of Jewel orchid (*Anoectochilus formosanus*) plant extract against melanogenesis and lipid droplet accumulation. **Journal of the society of cosmetic scientist of Korea**, v. 36, p. 45 – 1450, 2010.

PARSA, J.B.; ABASSI, M. Modeling and optimization of sonochemical degradation of basic blue 41 via response surface methodology. **Journal Chem**, 1069-1077 p.,2010.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learnig, 2013.

PEI, K. *et al.* p-Coumaric acid and its conjugates: dietary sources, pharmacokinetic properties and biological activities. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 9, p. 2952–2962, 1 jul. 2016.

PENTEADO, J. C. P.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J. C. **Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental**. Quim. Nova, São Paulo, SP, v. 31, p. 2190-2193, 2008.

PEREIRA, C.A.M.; VILEGAS, J.H.Y. Constituintes químicos e farmacologia do gênero *Passiflora* com ênfase a *P. alata Dryander*, *P. edulis Sims*, e *P. incarnata L.* **Revista Brasileira de Plantas medicinais**. V.3. n.1, 2000.

PEREIRA, M. G. *et al.* Effect of Extraction Process on Composition, Antioxidant and Antibacterial Activity of Oil from Yellow Passion Fruit (*Passiflora edulis* Var. *Flavicarpa*) Seeds. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-15, 2018

PERES, T. B. **Noções básicas de cromatografia**. Biológico, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PEUCHANT, E., *et al.* Oxidative and antioxidative status in pregnant women with either gestational or type 1 diabetes. **Clinical Biochemistry**, v. 37, n. 4, 293 – 298 p., abr. 2004.

PIGOLI, D. R., **Alterações nutricionais em hortaliças decorrentes de diferentes métodos de cozimento**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2012.

POPESCU, R. *et al.* Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Control**, Valcea, Romênia, v.48, p. 84-90, 2015.

QUAN, X. *et al.* **Food Bioproduces Process**. 2016, 99, 109.

RAFECAS, M.; *et al.* **Chromatogr**. Barcelona, Espanha, 1998, 822, 305.

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

RAMOS, S. Effects of dietary flavonoids on apoptotic pathways related to cancer chemoprevention. **Journal of nutritional Biochemistry**, v. 18, p. 427-442, 2007.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry**. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim/Germany, 2003.

REOLON, C. A. **Fatores de influência nas características físico-químicas e minerais da casca do maracujá e seu aproveitamento na elaboração de doce**. 2008. 84 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2008.

RODRIGUES, H.G. *et al.* Suplementação nutricional com antioxidantes naturais: efeito da rutina na concentração de colesterol- HDL. **REV. NUTR.**, Campinas, v. 16, n.3, 315-320 p., jul/set., 2003.

ROHAETI, E. *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometrics for discrimination of *Curcuma longa*, *Curcuma xanthorrhiza* and *Zingiber cassumunar*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.137, p.1244-1249, 2015.

ROTTA, E.M. *et al.* Determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante em polpa de maracujazeiro (*Passiflora* spp.) utilizando o método QuEChERS modificado e UHPLC-MS/MS. **Elsevier LWT**, v. 100, Natal RN, 2019.

SANCHEZ-MORENO, C. Review. Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. **Food Science and Technology International**, v.8, 121-137 p., 2002.

SANTOS, K.O. *et al.* **Obtenção de farinha com o resíduo de acerola (*Malpighia Glabra L*)**. Em: Congresso de pesquisa e inovação da rede Norte – Nordeste de Educação Tecnológica, 2010.

SANTOS, V.J.; *et al.* **Otimização da secagem por meio da avaliação da atividade antioxidante de partes não comestíveis (semente/casca) do maracujá**. Rebrapa, 2014.

SCHOTSMANS, W.C., & FISCHER, G. **Passion fruit (*Passiflora edulis Sims.*)**. Food Science, Technology and Nutrition, 125: 142-143, (2011).

SELAMOGLU, Z. *et al.* In-vitro Antioxidant Activities of the Ethanolic Extracts of Some Contained-Allantoin Plants. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 16, 92-98 p., 2017.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Pennsylvania: Lancaster- Technomic Publishing Company, 1995.

SHAMI, N.J.I.E.; MOREIRA, E.A.M. Licopeno como agente antioxidante. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 17, n.2, 227-236 p., abr./jun., 2004.

SHARIF, M. F.; BENETT, M. T. The effect of different methods and solvents on the extraction of polyphenols in ginger (*Zingiber officinale*). **Jurnal Teknologi**, v. 78, n. 11-2, 49-54 p., nov. 2016.

SHI, M. *et al.* **Food Research International**. Zhejiang, Hangzhou 310058, China 2020, 132, 109050.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A.; **Quim. Nova**, São Paulo SP, 1999, 22, 94.

SILVA, J.K.; *et al.* Atividade do extrato aquoso de maracujá (*Passiflora edulis*) folhas: *In vitro* e *in vivo* estude. **Food Research International**. Vol.53, Issue 2. outubro, 2013, 882-890 p.

SILVA, J. M. R. D.; DARMAN, N.; FERNANDEZ, Y. Mitjavila. Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. **J. Agric. Food Chem.** 1991, 39, 1549-1552 p.

SILVA, E.S. *et al.* **Avaliação da atividade antioxidante de extrato de folhas de maracujá (*Passiflora edulis*) obtido com diferentes solventes**. RQI (Associação Brasileira de Química) 762, 2018.

SILVA, G.S., *et al.* Qualidade físico-química, compostos bioativos e atividade antioxidante in vitro de uma nova variedade de maracujá cv.BRS Sertão Forte (*Passiflora cincinnata* Mast.) do Semiárido brasileiro. Elsevier. **Scientia Horticulturae**, v. 272, 2020.

SIMIM, D. *et al.* Maracujá e maçã: dos resíduos ao potencial antioxidante, antimicrobiano e Anti Alzheimer. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 48, n.9, 2018.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J.A. Colorimetric of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagentes. **American Journal of Enology and Viticulture**, California, Davis, v. 16, n.3, p.144 – 146, 1965.

SOUSA, C. M. M. *et al.* Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.2, mar/abr. 2007.

SOUZA, M. W. S.; FERREIRA, T. B. O.; VIEIRA, I.F.R. Composição centesimal e propriedades funcionais tecnológicas da farinha da casca do maracujá. **Alim. Nutr.**, Araraquara v.19, n.1, 33-36 p., jan./mar. 2008.

STOCLET, J.C.; SCHINI-KERTH, V. **Flavonóides alimentares e saúde humana**. Departamento de Farmacologia, Faculdade de Farmácia, Universidade de Estrasburgo. França,2011.

SUNITHA, N., DEVAKI, K. Atividade antioxidante de folhas de *Passiflora edulis* Sims. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo SP,v.71, n.3, 2009, 310-311 p.

TABARSA, M. *et al.* Rheological behavior and antioxidant activity of a highly acidic gum from *Althaea officinalis* flower. **Food Hydrocolloids**, v. 69, 432 – 439 p., aug. 2017.

TEIXEIRA, T.A.P. **Utilização de ferramentas estatísticas no desenvolvimento de uma formulação de defensivo agrícola**. Monografia apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2012.

TORQUATO, A.S. *et al.* Kinetic Parameters of the Thermal Oxidation and Degradation Reactions in Soybean Oil and Palm Olein. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 31, No. 10, 1971-1978, 2020.

USTRA, M. K.; SILVA, J. R. F.; ANSOLIN, M. *et al.* **J. Chem. Thermodyn.** 2013, 58, 460.

VIEIRA, M.A.V.; CARRIJO, M.F. **Aditivos alimentares: Conceitos, aplicações e toxicidade- Antioxidantes como agentes preservativos**. Editora FUCAMP. Monte Carmelo MG, cap. 5, 2013.

VIGNA, C. R. M. **Tratamento térmico na imobilização de fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, p. 104. 2004.

VINAYAGAM R, XU B. **Antidiabetic properties of dietary flavonoids: a cellular mechanism review**. *Nutr Metab.* 2015; 12(60): 1-20.

W. BRAND-WILLIAMS, M.E.; CULIVER e C. BERSET. **Uso de um método radical livre para avaliar a atividade antioxidante**. Laboratório de Química de Substâncias Naturais, Departamento de Ciência de Alimentos. *Life-Wiss. u.-Technol.*, v.28, 25-30 p, França, 1995.

WAGHMARE, A.; PATIL, S.; LEBLANC, J. G. *et al.* **Algal Res.** 2018, 31, 99.

WALTER, M; MARCHESAN, E. Phenolic compounds and antioxidant activity of rice. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 54, n. 1, 371-377 p., mar/abr.2011.

WARNER, K. **Chemistry of frying fats**. *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, ed. Akoh, C. C., Min, D. B, Marcel Dekker: New York, 1998. p 816.

WINATA, A.; LORENZ, K. Antioxidant potential of 5-n-pentadecylresorcinol. **J. Food Processing and Preservation**. 1996, v.20, 417-429 p.

WONDRACEK, D.C. *et al.* **Composição de Carotenoides em Passifloras do Cerrado**. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 33, n. 4, p. 1222-1228, dezembro 2011

Xu, X. M., Yu, S., Li, R. *et al.* Distribution and migration study of pesticides between peel and pulp in grape by online gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry. **Food Chemistry**. Norwich, Reino Unido, v. 135, 2012.

YEO, J.; SHAHIDI, F. Reavaliação crítica do ensaio DPPH: a presença de pigmentos afeta os resultados. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 7526–7529 p., 2019.

ZENEBON, O.; PASCUET, N.S.; TIGLEA, P. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4.ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.

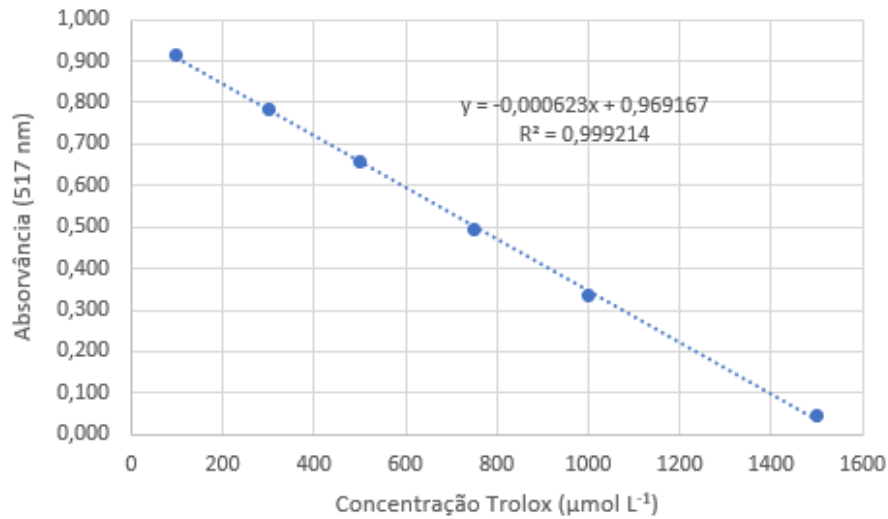
ZHAO, H.; FENG, J.; ZHU, J. *et al.* **J. Cleaner Prod.** 2020, 242, 118274.

ZHENG, W.; WANG, S.Y.; Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **Journal Agriculture Food Chemistry**, Chicago: v.49, 5165-5170 p., 2001.

APÊNDICE:

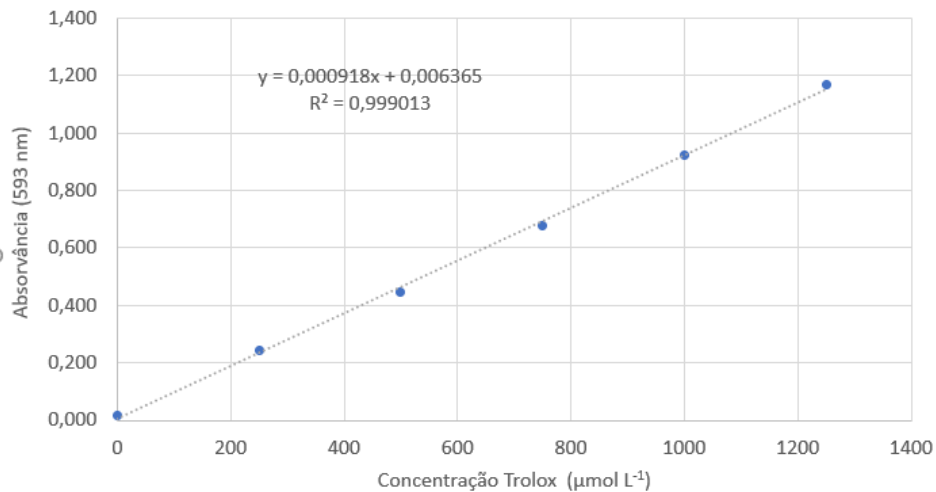
Os resultados foram obtidos por meio de uma curva de calibração contendo o Trolox ou Quercetina ou Ácido Gálico como substâncias padrão e o reagente empregado no ensaio, com as soluções de referência sendo preparadas em triplicata. Os gráficos 1, 2, 3 e 4 mostram as curvas padrão utilizadas para os ensaios de DPPH, FRAP, Flavonoides e Fenólicos totais, respectivamente.

Gráfico 1 – Curva de calibração utilizando Trolox como substância padrão (DPPH):



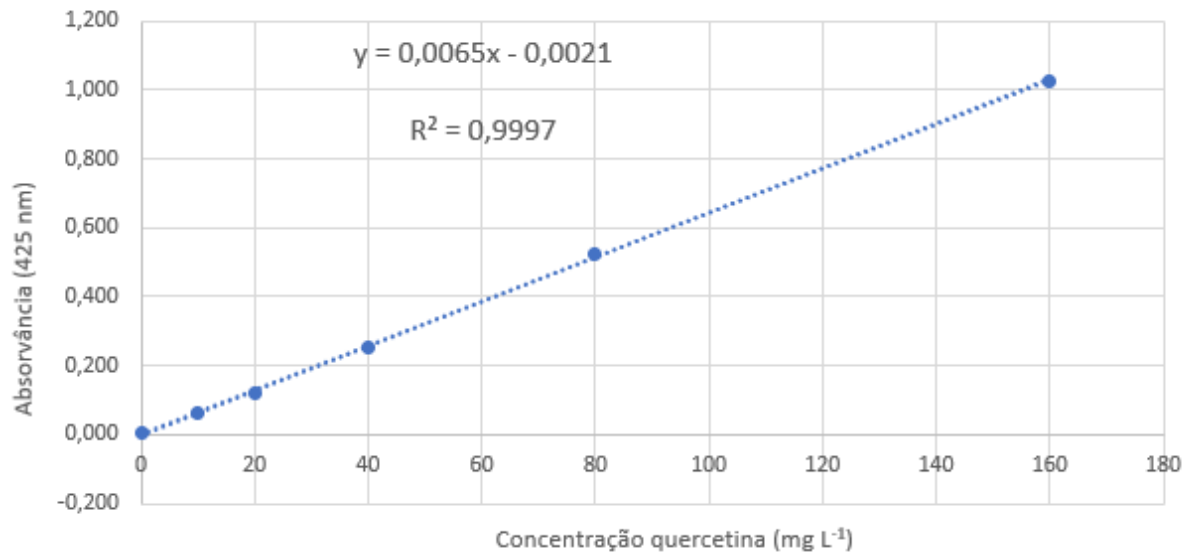
Fonte: Autora, 2023

Gráfico 2 - Curva de calibração utilizando Trolox como substância padrão (FRAP):



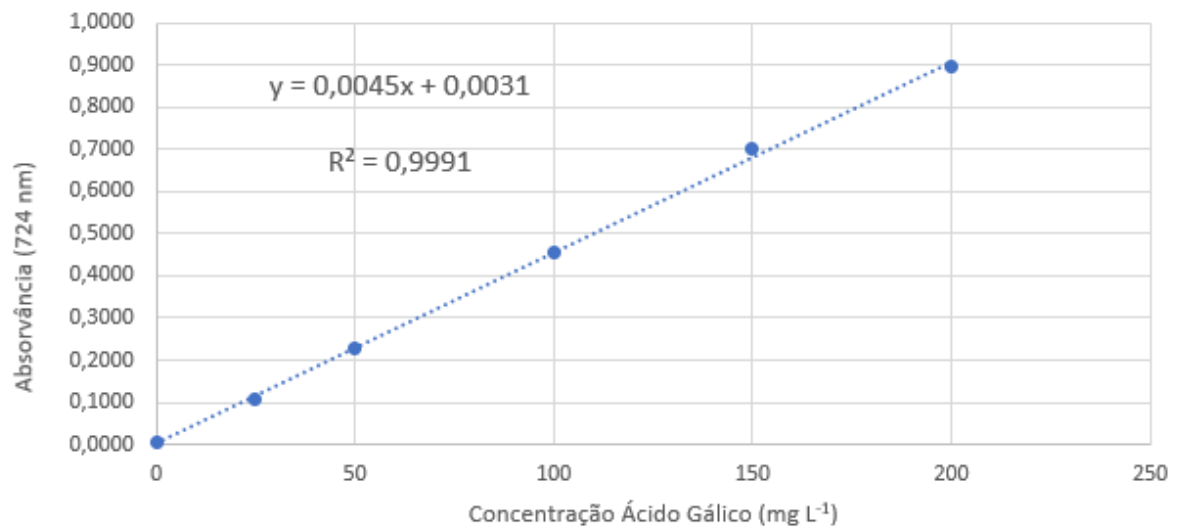
Fonte: Autora, 2023

Gráfico 3 - Curva de calibração utilizando Quercetina como substância padrão (flavonoides):



Fonte: Autora, 2023

Gráfico 4 - Curva de calibração utilizando Ácido Gálico como substância padrão (fenólicos totais):



Fonte: Autora, 2023

Para o cálculo de equivalente substância padrão em todas as análises foi utilizada a equação $y = a * x + b$,

Onde:

y se refere a absorbância,

x a concentração

a ao coeficiente angular e

b ao coeficiente linear.

Observou-se que o valor do coeficiente de correlação (R) obtido foi maior que 0,999, mostrando que o resultado foi obtido dentro de uma faixa linear. As absorbâncias obtidas foram colocadas substituindo o y na equação, a resposta obtida é dita como equivalente da substância padrão e relacionada com a massa de maracujá. O R^2 nos fornece uma medida de como a variabilidade dos valores de respostas podem ser explicadas pelos fatores experimentais e suas interações.