

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Vitória Feilstrecker Bohn

**Antioxidantes naturais usados em óleos vegetais: uma prospecção científica e tecnológica**

Florianópolis

2021

Vitória Feilstrecker Bohn

**Antioxidantes naturais usados em óleos vegetais: uma prospecção científica e tecnológica**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup> Itaciara Larroza Nunes

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bohn, Vitória Feilstrecker

Antioxidantes naturais usados em óleos vegetais : uma  
prospecção científica e tecnológica / Vitória Feilstrecker  
Bohn ; orientador, Itaciara Larroza Nunes , 2021.  
56 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Agrárias, Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos,  
Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Tecnologia de Alimentos. 2. Antioxidantes.  
3. Extratos vegetais. 4. Fenólicos. 5. Prospecção. I. Nunes  
, Itaciara Larroza . II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos.  
III. Título.

Vitória Feilstrecker Bohn

**Antioxidantes naturais usados em óleos vegetais: uma prospecção científica e tecnológica**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Florianópolis, 13 de setembro de 2021.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina de Oliveira Costa  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Itaciara Larroza Nunes  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.(a) Maria Manuela Camino Feltes, Dr.(a)  
Avaliador(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.(a) Katia Rezzadori, Dr.(a)  
Avaliador(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, João e Cristina e meus irmãos Vinícius, Nicolas e Natália pelo incansável apoio, incentivo e torcida durante toda minha trajetória pessoal e profissional.

Agradeço a minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Itaciara Larroza Nunes. Para além da orientação, me deu a oportunidade de aprender, trabalhar e compartilhar experiências no laboratório de Compostos Bioativos. Agradeço pela contribuição na minha formação acadêmica, paciência e orientação durante esses anos.

Agradeço aos meus amigos e parceiros de graduação, em especial a Grazielle, Mariana e Thiago, dos quais compartilhamos momentos dentro e fora do âmbito acadêmico, sendo fundamentais durante meu processo de aprendizagem. Imensamente grata pela experiência dentro da sala de aula e tantos outros momentos fora dela. Obrigada pela amizade de vocês, tenho certeza que se prolongará para além de graduação.

Agradeço aos meus amigos e parceiros de longa data, em especial a Manu, Léo, Erick, Mário e Conrado, por se fazerem presentes nesse e em tantos outros momentos. Obrigada por todo o carinho e força nesse período.

Agradeço ainda, a todos os meus professores, técnicos e servidores, em especial a Carmen e Jonas, que sempre se fizeram presentes durante minha jornada acadêmica. Obrigada pelas conversas, apoio e dedicação.

Agradeço aos integrantes do laboratório de Compostos Bioativos, em especial a Flávia, por toda a paciência e disponibilidade em me ensinar e ajudar, sempre que necessário.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, participaram e me auxiliaram durante todo esse processo, contribuindo, principalmente, com minha formação pessoal.

Deixo aqui meu muito obrigada!

## RESUMO

A composição dos óleos vegetais, com predominância de triacilglicerois contendo ácidos graxos insaturados, os torna susceptíveis a oxidação na presença de oxigênio. Para prevenir tais reações, que ocasionam perda de qualidade, valor nutricional e formação de compostos tóxicos, são utilizados antioxidantes. Os sintéticos são os mais empregados em óleos pela maior estabilidade e menor custo, sendo principalmente o terc-butil-hidroquinona (TBHQ). Quando consumidos em excesso, esses compostos fenólicos sintéticos podem ocasionar riscos para a saúde. O objetivo desse trabalho foi realizar uma prospecção científica e tecnológica sobre o potencial uso de extratos vegetais como antioxidantes naturais em óleos vegetais. Para tal, foi realizado um levantamento de publicações científicas nas bases de dados *PubMed*, *Scopus* e *Web of Science* (busca simples associada aos termos *antioxidant*, *plant extract* e *vegetable oil*) e uma prospecção tecnológica baseada em documentos de patentes recuperados das bases de dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) e do Escritório Europeu de Patentes (*Espacenet*), (busca avançada utilizando os termos *antioxidant*, *plant*, *extract*, *oil* e códigos da classificação internacional de patentes (CIP) C11B 5/00 e A23D 9/06). Na literatura científica, foram encontrados 1081 artigos, porém apenas 14 estudos atendiam ao objetivo deste trabalho, e tratavam sobre a obtenção de extratos vegetais com solventes polares (metanol, etanol ou acetona), ricos em compostos fenólicos, aplicados com função antioxidante em óleo de soja (extratos de semente e casca de uva, folha de oliveira, alecrim, gergelim, gengibre e semente de limão), óleo de girassol (extratos de tomilho, torta de gergelim, cevada e coentro) e óleo de canola (extratos de casca de batata, resíduo de tomate, alecrim, tomilho, sálvia, louro e farelo de trigo), demonstrando eficácia contra a oxidação lipídica dependendo da concentração aplicada. A obtenção desses extratos é influenciada por múltiplos fatores, como as variedades de vegetais e condições de extração, o que associados a necessidade de investigar as doses máximas seguras para consumo, tendem a dificultar a aplicação industrial. Na prospecção tecnológica foram resgatados 72 documentos de patentes no *Espacenet* e 19 no INPI. Os países com mais depósitos são Estados Unidos (25%) e China (24%) e os maiores detentores das tecnologias associadas a antioxidantes naturais são empresas privadas (89%), com quase metade dos depósitos relacionados com alimentos (46%). Somente 8 dessas patentes tratavam da aplicação de extratos vegetais como antioxidantes em óleos. Considerando o total de artigos e patentes recuperados neste trabalho, as pesquisas científicas estão mais avançadas (1081) do que a proteção da tecnologia (91) relacionada aos antioxidantes naturais. Porém, quando comparados estudos (14) e depósitos (8) com aplicação de extratos vegetais aplicados a óleos mais comuns, excluindo-se *blends*, a diferença é menor, indicando investimentos mais próximos. Foi possível concluir que extratos fenólicos de diferentes vegetais possuem potencial para aplicação como antioxidantes naturais em óleos vegetais, e que já existem depósitos de patentes para a proteção da tecnologia associada a esses extratos, em especial o de alecrim. Entretanto, é necessário investigar os aspectos toxicológicos relacionados a sua aplicação afim de definir doses máximas seguras para o consumo.

**Palavras-chave:** Antioxidantes. Extratos vegetais. Fenólicos.

## ABSTRACT

The high amount of triacylglycerols containing unsaturated fatty acids in vegetable oils, makes them susceptible to oxidative deterioration. Oxidation reactions result in loss of quality, decrease of nutritive value and toxin formation. The addition of antioxidants helps to delay those reactions, improving shelf-life. Synthetic antioxidants have been used more often due to higher stability and lower cost, tertiary butylhydroquinone (TBHQ) is the main one. The problem is, it can be unsafe for people and a health risk when used in high doses. The goal of this research was to evaluate the potential use for vegetable extracts, such as natural antioxidants in vegetable oils, based on scientific and technological forecasting method. To this end, a research in PubMed, Scopus and Web of Science database was conducted through keywords antioxidant, plant extract and vegetable oil. It was found 1081 papers, 14 of it attended to our study criteria: to use polar solvents such as methanol, ethanol or acetone; to have extracts high in phenolic compounds; extracts being applied as antioxidants; extracts applied in soy oil (from grape seed and skin, olive leaf, rosemary, sesame, ginger and lime seeds), sunflower oil (from thyme, sesame press cake, barley and cilantro) and canola oil (from potato peels, tomato residue, rosemary, thyme, sage, bay leaf and wheat bran); to show efficiency decreasing in oxidation according to concentration levels. Extractions from vegetables can be affected by many factors: plant variety and how it is extracted, it is also very important to know if all the components are safe and in which dosage. All of this tends to make it harder to apply in the industry. Also a technological forecasting was conducted in National Institute of Industrial Property (INPI) and European Patent Office (Espacenet) database through advanced search using the keywords antioxidant, plant, extract, oil; and International Patent Classification (IPC) C11B 5/00 and A23D 9/06. It was found 72 entries in Espacenet and 19 entries in INPI. Sorting by countries, USA has the majority of entries found with 25%, China comes right after with 24%. Most of patents related to natural antioxidants come from private companies 89% and almost half of it are related with food 46%. Only 8 of those patents were about using vegetable extracts as oil antioxidants. Considering all data found in this research it was concluded that about natural antioxidants there is a considerable difference between research paper publishing (1081) and patent registration (91), on the other hand when it comes to vegetable extracts applied to ordinary oils the difference between research paper publishing (14) and patent registration (8), excluding blends this difference decreases, what could indicate a larger investment. It was concluded that phenolic extracts from different vegetables has potential application as natural antioxidants in vegetable oils. There are already patents to protect technology related to these extracts, rosemary in particular, but it has to investigate the toxicological aspects and define a safe limit for human intake.

**Keywords:** Antioxidants. Plant extracts. Phenolics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Reações envolvidas no mecanismo de oxidação de lipídeos.....	20
Figura 2 – Mecanismo de ação de antioxidantes primários.....	23
Figura 3 – Classificação dos antioxidantes naturais.....	27
Figura 4 - Número de patentes relacionadas a antioxidantes naturais em óleos depositadas por ano. ....	41
Figura 5 - Distribuição do número de depósitos de patentes por país.....	42
Figura 6 – Distribuição dos códigos CIP mais frequentes nos documentos de patente. ....	43
Figura 7 – Distribuição de detentores das tecnologias associadas a antioxidantes naturais por área. ....	44
Figura 8 – Comparação do número de documentos de patentes com estudos científicos.....	47
Figura 9 - Comparação do número de documentos de patentes com estudos científicos considerando os critérios de inclusão. ....	47

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Extratos vegetais empregados como antioxidantes naturais em óleo de soja.....	30
Quadro 2 – Extratos vegetais empregados como antioxidantes naturais em óleo de canola....	34
Quadro 3 – Extratos vegetais empregados como antioxidantes naturais em óleo de girassol..	37
Quadro 4 – Documentos de patentes recuperados das bases de dados <i>Espacenet</i> e INPI que aplicam extratos vegetais como antioxidantes em óleos vegetais. ....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descritores e códigos de classificação internacional de patentes (CIP) utilizados para a busca de patentes .....	17
Tabela 2 – Composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais.....	19
Tabela 3 – Principais compostos antioxidantes utilizados em óleos e gorduras. ....	25

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Aw Atividade de água

BHA Butil-hidroxianisol

BHT Butil-hidroxitolueno

CIP Classificação internacional de patentes

DC Dienos conjugados

UE União Europeia

FDA *Food and Drug Administration*

GP Galato de propila

IP Índice de peróxidos

INPI Instituto Nacional da Propriedade Industrial

MDA Malondialdeído

mg/kg Miligramas/ quilograma

nm Nanômetro

PA Valor de *p*-anisidina

RDC Resolução da Diretoria Colegiada

TBARS Determinação das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico

TBHQ Terc-butil-hidroquinona

TC Trienos conjugados

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS .....	15
1.1.1	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>15</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>16</b>
2.1	PROSPECÇÃO CIENTÍFICA .....	16
2.2	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
3.1	ÓLEOS VEGETAIS .....	19
3.1.1	<b>Oxidação lipídica .....</b>	<b>19</b>
3.2	ANTIOXIDANTES UTILIZADOS EM ÓLEOS VEGETAIS.....	23
3.2.1	<b>Legislação e segurança .....</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>EXTRATOS VEGETAIS APLICADOS COMO ANTIOXIDANTES EM ÓLEOS VEGETAIS NA PERSPECTIVA DA LITERATURA CIENTÍFICA .....</b>	<b>27</b>
4.1	<i>Estudos com emprego de extratos vegetais como antioxidantes em óleo de soja.....</i>	<i>29</i>
4.2	<i>Estudos com emprego de extratos vegetais como antioxidantes em óleo de canola.....</i>	<i>33</i>
4.3	<i>Estudos com emprego de extratos vegetais como antioxidantes em óleo de girassol.....</i>	<i>36</i>
<b>5</b>	<b>EXTRATOS VEGETAIS APLICADOS COMO ANTIOXIDANTES EM ÓLEOS VEGETAIS NA PERSPECTIVA DE DOCUMENTOS DE PATENTES .....</b>	<b>40</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de óleos vegetais para fins comestíveis tem crescido com o passar dos anos. O consumo mundial dos principais óleos para uso doméstico, como palma, soja, girassol, coco e oliva, foi de 192,44 milhões de toneladas na safra 2017/2018, e de 207,13 milhões na safra 2020/2021, representando um aumento de 7,5%. A projeção para a safra de 2021/2022 é de um aumento de 3% quando comparada com a anterior. Na safra de 2020/2021 o óleo com maior consumo doméstico foi o de palma, seguido do óleo de soja e canola, com 73, 59 e 28 milhões de toneladas consumidas mundialmente (USDA, 2021).

Devido a sua composição, os óleos vegetais com predominância de triacilgliceróis compostos de ácidos graxos insaturados estão sujeitos a sofrerem processos oxidativos, que podem ocorrer através da reação do oxigênio atmosférico com ácidos graxos insaturados, originando gosto e odor indesejáveis, e tornando o alimento impróprio para consumo pelo desenvolvimento de compostos poliméricos potencialmente tóxicos, quando em estágios avançados de oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006a; WETTASINGHE; SHAHIDI, 1999). Do ponto de vista da garantia da segurança do alimento, a oxidação de óleos vegetais é uma grande preocupação de consumidores e fabricantes (MOHAMMADI *et al.*, 2016; NIU *et al.*, 2021).

Os óleos vegetais comestíveis possuem quantidades variáveis de antioxidantes naturais, como tocoferóis, tocotrienóis, carotenoides, compostos fenólicos e esteróis, os quais são parcialmente degradados ou removidos no processo de refino (CHOE; MIN, 2006). Nesse sentido, a forma mais simples de evitar a oxidação de óleos, é através da aplicação industrial de antioxidantes. Esses compostos são substâncias que retardam ou inibem significativamente a oxidação de um substrato (CAROCHO *et al.*, 2013) e podem ser classificados de acordo com sua origem, sendo substâncias naturais ou produtos químicos industriais (CAROCHO *et al.*, 2013; RAMALHO; JORGE, 2006a; YANG *et al.*, 2018).

Os antioxidantes fenólicos sintéticos são amplamente empregados em óleos vegetais, devido ao desempenho significativo de retardar reações de oxidação de lipídios, sendo os mais comumente utilizados o TBHQ (tercbutil-hidroquinona), BHA (butil-hidroxianisol) e BHT (butil-hidroxitolueno), pois estão amplamente disponíveis e possuem baixo custo (KIM *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2018). Entretanto, doses elevadas desses compostos tem sido associadas a danos no fígado e carcinogênese em animais de laboratório (SAAD *et al.*, 2007), o que é preocupante visto que os mesmos são amplamente empregados em alimentos, o que pode ocasionar consumo excessivo e danos à saúde a longo prazo.

Já os aditivos naturais, como compostos fenólicos derivados de frutas e vegetais, também podem atuar como antioxidantes em alimentos e no organismo humano, nesse caso agindo na prevenção de diversas enfermidades, como o câncer (XU *et al.*, 2021), doenças cardiovasculares (SOARES, 2002) e neurológicas (SOARES *et al.*, 2008).

Pesquisa realizada por Brewer *et al.* (1994) já demonstrava que consumidores manifestavam preocupações com a segurança dos aditivos empregados em produtos alimentícios. Dessa forma, é possível observar uma tendência de pesquisas e de proteção de tecnologias relacionadas a novos antioxidantes naturais para a substituição parcial ou total de aditivos sintéticos por compostos naturais em óleos vegetais.

Na literatura científica podem ser encontrados estudos demonstrando a obtenção de extratos a partir de diferentes fontes vegetais para aplicação como antioxidantes naturais, tais como extratos de cevada (ANWAR *et al.* 2010), de farelo de trigo (CHATHA *et al.*, 2011), de folha de oliveira (MOHAMMADI *et al.*, 2016; TAGHVAEI *et al.*, 2014), de gengibre (ANDREO *et al.*, 2011) e de tomilho (ZABOROWSKA *et al.*, 2012), entre outros. Esses extratos são, na maior parte, ricos em compostos fenólicos, considerados como os principais responsáveis pela atividade antioxidante em alimentos de origem vegetal, e por isso os mais estudados em óleos vegetais com o intuito de prevenir ou retardar os processos oxidativos (SOARES *et al.*, 2008). Atualmente, já é permitido no Brasil o emprego do extrato de alecrim como antioxidante, em óleo de peixe e óleos vegetais, exceto azeite de oliva e óleos virgens (BRASIL, 2019).

Também são encontrados documentos de patentes que visam proteger as novas tecnologias e os direitos de exclusividade no uso de compostos naturais com função antioxidante, tais como a aplicação de óleo essencial de tomilho (OLIVEIRA *et al.*, 2014), extrato de alecrim (OLIVEIRA *et al.*, 2013), chá verde (INDRASENA, 2012) e coentro (KIMURA *et al.* 1976), que tratam de fontes vegetais com atividade antioxidante, e descrevem os métodos de extração e obtenção dos extratos e sua aplicação.

Diante do exposto, ressalta-se que este é o primeiro trabalho que além de fazer o levantamento de dados científicos sobre a obtenção e aplicação de extratos vegetais como antioxidantes em óleos vegetais comestíveis e a sua efetividade na prevenção/retardo da oxidação lipídica, também apresenta um panorama sobre a proteção da propriedade intelectual relacionada a tecnologias associadas ao uso de extratos vegetais como antioxidantes em óleos, com base na análise de documentos de patentes depositados no Brasil e no exterior. Além disso, um comparativo do panorama científico e tecnológico no momento presente pode servir de

subsídio para ver antecipadamente aquilo que poderá acontecer no futuro em relação às pesquisas científicas e inovações tecnológicas na área estudada.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Realizar uma prospecção científica e tecnológica sobre o potencial de utilização de extratos vegetais, especialmente ricos em compostos fenólicos, como antioxidantes naturais em óleos vegetais comestíveis.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Levantar dados na literatura científica e em documentos de patentes sobre a obtenção, aplicação e eficácia de extratos vegetais como antioxidantes naturais em óleos vegetais;
- Comparar o panorama científico e tecnológico quanto ao uso de extratos vegetais como antioxidantes em óleos vegetais.

## 2 METODOLOGIA

Primeiramente foi realizada uma breve contextualização sobre a definição e oxidação lipídica de óleos vegetais, suas causas, implicações e legislação; antioxidantes naturais e sintéticos e seus efeitos adversos, bem como seus mecanismos de ação, de forma a fundamentar a etapa seguinte. Além disso, observou-se os rótulos de óleos vegetais comestíveis, com predomínio de ácidos graxos insaturados em sua composição (óleo de girassol, soja e canola), disponíveis em comércio local de Florianópolis/SC, a fim de investigar quais os antioxidantes mais utilizados atualmente.

### 2.1 PROSPECÇÃO CIENTÍFICA

Esta etapa baseou-se em artigos científicos sobre a utilização de extratos vegetais como antioxidantes naturais em óleos vegetais comestíveis amplamente consumidos.

A busca destas publicações científicas foi realizada nas bases de dados *PubMed*, *Scopus* e *Web of Science*, sem delimitação de período de tempo. A pesquisa foi simples/ básica associada a termos e combinações de palavras: *antioxidant* (antioxidante), *plant extract* (extrato vegetal) e *vegetable oil* (óleo vegetal), nos campos de pesquisa “*title*”, “*abstract*” ou “*keywords*” entre os meses de março e junho de 2021. Os critérios para inclusão de artigos foram os tipos de óleo vegetal em que os extratos foram aplicados, sendo incluídos os substratos mais comuns (soja, girassol e canola) e susceptíveis a oxidações, não sendo incluídos *blends* e excluindo-se pesquisas realizadas em óleos de fritura. Foram encontrados 1081 artigos e após aplicação dos critérios de inclusão, 14 artigos foram discutidos.

### 2.2 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

O levantamento dos dados tecnológicos foi realizado em duas plataformas de documentos de patentes utilizando descritores de forma individual ou associados a códigos da Classificação Internacional de Patentes (CIP) relacionados ao tema da pesquisa (Tabela 1). As buscas foram realizadas no período entre maio e junho de 2021, no banco de dados *on line* do *Espacenet*® (pesquisa avançada com os campos de pesquisa “*title*”, “*abstract*” ou “*claims*”) e Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) (busca avançada com a palavra-chave somente no resumo).

Tabela 1 – Descritores e códigos de classificação internacional de patentes (CIP) utilizados para a busca de patentes

Descritores e/ou IPC	Número de documentos de patente
<b>INPI</b>	
Antioxidante	1084
<b>Antioxidante e C11B 5/00</b>	<b>19</b>
Antioxidante e A23D 9/06	7
<b>Espacenet®</b>	
<i>Antioxidant*</i>	224.385
<i>Antioxidant*</i> and <i>plant*</i> and <i>extract*</i> and <i>oil*</i>	3.760
<i>Antioxidant*</i> and C11B 5/00	2.264
<i>Antioxidant*</i> and A23D 9/06	2.021
<i>Antioxidant*</i> and <i>plant*</i> and <i>extract*</i> and <i>oil*</i> and C11B 5/00 or A23D 9/06	332
<b><i>Antioxidant*</i> and <i>plant*</i> and <i>extract*</i> and <i>oil*</i> and C11B 5/00 and A23D 9/06</b>	<b>72</b>

Fonte: Autoria própria (2021).

Para a base de dados do INPI foram avaliados os dados obtidos com a combinação da palavra antioxidante e o código C11B 5/00, que representa a sessão de química, em óleos vegetais ou gorduras associados a conservação pelo uso de aditivos, por exemplo, antioxidante. Enquanto para busca na *Espacenet®* foram associadas as palavras *antioxidant\** and *plant\** and *extract\** and *oil\**, juntamente com o código C11B 5/00 e A23D 9/06, que se refere a seção de necessidades humanas e alimentos ou produtos alimentícios, óleos e gorduras comestíveis (gorduras para bolos, óleo para cozinhar) e conservação de produtos acabados. Não foi possível utilizar mais de um código CIP para a base de dados nacional, pois a mesma permite a associação de apenas um código.

Somente os documentos de patentes que descreviam a aplicação de extratos vegetais a óleos vegetais foram utilizados para a comparação com o panorama atual da produção científica, excluindo-se documentos que utilizavam compostos antioxidantes de fontes não vegetais ou não especificadas. Assim, foram resgatados 91 documentos de patentes e após aplicação dos critérios de inclusão, 8 documentos foram selecionados.

Os dados referentes ao número de depósitos de patente por ano, distribuição de documentos por país e classificação por códigos CIP mais comuns foram tratados no programa

Microsoft Office Excel 2013 e a elaboração das imagens foi realizada utilizando-se o editor de imagem *online* Canva e *Visme*.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ÓLEOS VEGETAIS

De acordo com o Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e cremes vegetais da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os óleos vegetais são compostos principalmente por glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais, podendo conter em menores quantidades outros lipídeos, como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo. Esses devem estar na sua forma líquida à temperatura de 25°C e serem designados de óleos, seguido do nome comum da espécie vegetal utilizada (BRASIL, 2005).

Os ácidos graxos são classificados de acordo com o grau de saturação da cadeia carbônica, sendo chamados de saturados os que não possuem ligações duplas e insaturados os que são compostos de ligações duplas (OLIVEIRA, 2014). Quanto maior o número de ligações duplas presentes em um ácido graxo, mais propenso ele está de sofrer processos oxidativos. Isso ocorre por que se torna mais fácil remover o hidrogênio do carbono metilênico e formar radicais livres; sendo assim, ácidos graxos saturados e monoinsaturados são mais resistentes aos processos oxidativos do que os ácidos graxos poli-insaturados (CAROCHO; FERREIRA, 2013). Assim, óleos com maior composição de ácidos graxos insaturados estão mais susceptíveis a sofrerem processos oxidativos, como o óleo de girassol, soja, e canola, entre os apresentados na Tabela 2. Cabe ressaltar, que há outras fontes lipídicas de origem vegetal que possuem maior conteúdo de ácidos graxos saturados, como óleo de coco e palma, os quais são mais resistentes à oxidação lipídica.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos dos principais óleos vegetais.

Ácido graxos (%)	Soja	Canola	Girassol	Coco	Oliva	Palma
Saturados	16,81	9,35	12,85	92	17,55	51,1
Monoinsaturados	21,85	35,87	27,95	7,75	69,9	40,4
Poli-insaturados	60,6	26,5	61,15	1,55	13	9,5

Fonte: Adaptado de Block *et al.* (2013).

##### 3.1.1 Oxidação lipídica

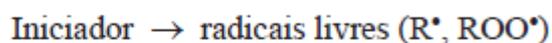
A oxidação lipídica é caracterizada pelas diversas reações complexas e sequenciais que podem ocorrer em lipídeos. O principal mecanismo de oxidação de óleos é a autooxidação

lipídica, a qual está associada à reação do oxigênio atmosférico com ácidos graxos insaturados, através de três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 1) (JORGE, 2009). Essa reação de oxidação é chamada de “auto” porque a geração de radicais livres ocorre a partir dos próprios ácidos graxos insaturados dos lipídeos, da qual formam-se compostos primários (peróxidos e hidroperóxidos) que são sensorialmente inertes. Além disso, após diversas reações paralelas, outros compostos são originados, sendo eles: monômeros oxidados, polímeros, compostos voláteis, álcoois, aldeídos e cetonas, dos quais são compostos secundários e são responsáveis pelo odor e sabor característico de ranço em alimentos (FENNEMA *et al.*, 2010).

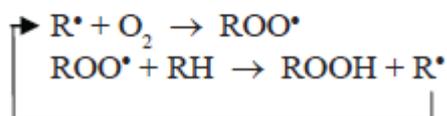
As reações de oxidação, que podem ocorrer durante o processamento e armazenamento de óleos, provocam alterações nutricionais, diminuindo a qualidade do alimento devido a degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais; e também, é responsável por diminuir a garantia de segurança no consumo, devido ao desenvolvimento de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (RAMALHO; JORGE, 2006a; ZABOROWSKA *et al.*, 2012).

Figura 1- Reações envolvidas no mecanismo de oxidação de lipídeos.

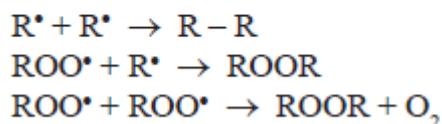
#### **Iniciação**



#### **Propagação**



#### **Terminação**



RH: ácido graxo insaturado, R<sup>•</sup> radical de ácido graxo, ROO<sup>•</sup> radical peroxila, ROOH: hidroperóxido.

Fonte: JORGE (2009).

Para que ocorra a iniciação, é necessária alta energia de ativação e com isso, se faz indispensável a presença de catalisadores, como luz visível, radiação ultravioleta, ou metais, como cobre, ferro, níquel, cobalto ou manganês. Nessa fase, há a formação de radicais livres de ácidos graxos, os quais são elementos altamente reativos por possuírem um número ímpar de

elétrons na última camada eletrônica, sendo capazes de interagir com compostos próximos a sua órbita externa, passando a ter uma função oxidante ou redutora de elétrons (JORGE, 2009).

Há diversos possíveis mecanismos de formação para o primeiro radical livre, como, por exemplo, a decomposição dos hidroperóxidos dos alimentos antes da iniciação do processo oxidativo: podem ser originados a partir da ação de lipases e outras oxidases sob ácidos graxos poli-insaturados; foto-excitação do oxigênio triplete ( $^3\text{O}_2$ ): catalisada por fotossensores, como clorofila e mioglobina, que dão origem ao oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), sendo ele o responsável pela formação dos primeiros radicais livres, que é inserido na ligação dupla de ácido graxo insaturado, formando um radical peroxila (FERREIRA *et al.*, 1997; JORGE, 2009). A determinação do índice de peróxidos (IP) é comumente empregada como um indicador do estado de oxidação primário dos óleos (ANWAR *et al.*, 2010; MOHAMMAD *et al.*, 2016).

A etapa seguinte é a propagação, na qual o radical livre reage com o oxigênio, dando origem ao radical peroxila. Esse composto retira um hidrogênio do carbono  $\alpha$ -metilênico de outro ácido graxo insaturado adjacente, produzindo os hidroperóxidos e outro radical livre, que retroalimenta a reação de oxidação. Essa reação pode ocorrer inúmeras vezes (JORGE, 2009).

Os hidroperóxidos formados podem ser decompostos, catalisados por íons metálicos como cobre e ferro, gerando hidrocarbonetos, ácidos graxos de cadeia curta, radicais livres e compostos voláteis, como carbonila, sendo os aldeídos e cetonas os responsáveis pelo odor de ranço. Nessa fase, as reações são rápidas e os radicais livres formados mais reativos, havendo elevado consumo de oxigênio; se o oxigênio não for limitado, pode haver o consumo de todos os ácidos graxos insaturados, sendo essa etapa dependente da disponibilidade de oxigênio e ácidos graxos insaturados (JORGE, 2009).

A última etapa é a terminação, onde há a redução da disponibilidade dos ácidos graxos insaturados e os radicais livres ligam-se entre si, formando compostos estáveis. Os produtos finais da oxidação são derivados da decomposição dos hidroperóxidos formados nas etapas anteriores, como álcoois, aldeídos e cetonas; essa etapa também é catalisada por traços de metais, sendo principalmente o cobre e ferro (JORGE, 2009). Nessa etapa, pode ser realizada a determinação das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), que é expresso por mg de malondialdeído (MDA) por kg de amostra. O MDA reage com o ácido tiobarbitúrico, quantificando esse subproduto secundário da oxidação lipídica (MOHAMMADI *et al.*, 2016).

Também, pode ser quantificado o valor de *p*-anisidina (PA). O PA é utilizado para medir produtos secundários da oxidação lipídica, o qual determina a quantidade de aldeídos presentes na amostra. Os aldeídos reagem com o reagente *p*-anisidina em meio ácido e formam

um produto amarelado, o qual absorve o comprimento de onda em 350 nm (nanômetro) (CHATHA *et al.*, 2011). Ainda, devido a formação de hidroperóxidos e deslocamento de ligações duplas, ocorre a formação de dienos conjugados (DC) e trienos conjugados (TC), que podem ser quantificados através de métodos espectrofotométricos (JORGE, 2009; RACANICCI *et al.*, 2004).

As alterações sensoriais do óleo iniciam-se na etapa de propagação, causando o surgimento de odores e aromas desagradáveis. Nesse sentido, na última etapa, de terminação, essas características organolépticas já estão mais pronunciadas, podendo até alterar a viscosidade do óleo ou gordura em questão (JORGE, 2009).

Em todas as matrizes alimentícias são encontrados componentes pró-oxidantes, que são fatores ou compostos que aceleram os processos oxidativos de lipídeos. Esses compostos podem formar hidroperóxidos devido a interação direta com os ácidos graxos poli-insaturados, ou promoverem a formação de radicais livres. Os componentes que contribuem com a formação de hidroperóxidos lipídicos são o oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) e lipoxigenase, enquanto os formadores de radicais livres são os pró-antioxidantes, que promovem a decomposição dos hidroperóxidos, sendo eles os metais de transição, luz e altas temperaturas (FENNEMA *et al.*, 2010).

A composição de ácidos graxos presente em óleos (Tabela 2) influencia consideravelmente os processos oxidativos, sendo diretamente relacionada ao grau de instauração e ao tipo de ácido graxo insaturado que compõe o substrato oxidativo. Ácidos graxos mais disponíveis e com maior grau de instauração estão mais propensos a processos oxidativos com maior velocidade. Por exemplo, a reatividade do ácido oleico (C18:1) é 1, enquanto para os ácidos linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) é 64 e 100, respectivamente (JORGE, 2009).

Outros fatores influenciam a velocidade das reações de oxidação, como a quantidade de oxigênio presente, visto que a oxidação não ocorre na ausência de oxigênio; temperatura de processamento e armazenamento, em que altas temperaturas estão relacionadas com maiores velocidade da reação; exposição a luz, visto que a energia luminosa no comprimento de onda na faixa do visível, na presença de fotossensibilizadores, transferem energia ao oxigênio tripleto ( $^3\text{O}_2$ ), resultando no oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ); Atividade de água (Aw), sendo a velocidade de oxidação mais alta em teores baixos de Aw, devido a maior interação entre substrato e reagente

e, por fim, enzimas, que são catalisadores orgânicos naturalmente presentes em tecidos animais e vegetais (JORGE, 2009).

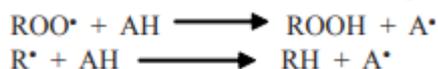
Entre os métodos mais utilizadas para avaliar a estabilidade oxidativa de óleos destacam-se os testes realizados de forma acelerada, como o teste de estufa (*Schaal Oven Test*), que é um método para verificar a estabilidade oxidativa de forma acelerada, em temperatura próxima a 60°C, fazendo-se análises periódicas para se quantificar o grau de deterioração da amostra (SILVA *et al.* 2017) e a determinação do período de indução (h) utilizando-se o equipamento Rancimat, que avalia a estabilidade oxidativa, baseada no aumento da condutividade elétrica, através da coleta dos ácidos voláteis de baixo peso molecular formados durante a oxidação lipídica a uma temperatura de 100 a 140°C e com corrente de ar de 10 a 20 L/h, (JORGE, 2009).

### 3.2 ANTIOXIDANTES UTILIZADOS EM ÓLEOS VEGETAIS

A fim de evitar a oxidação de lipídeos, são incorporados antioxidantes, que são aditivos capazes de retardar significativamente a oxidação do substrato, diminuindo a velocidade das reações de oxidação. É desejável que esses compostos possuam eficácia em baixas concentrações, não causem alterações organolépticas nos alimentos, possuam estabilidade frente ao processamento e sejam atóxicos (JORGE, 2009; WETTASINGHE; SHAHIDI, 1999).

Os compostos antioxidantes primários atuam diretamente sobre os radicais livres formados nas etapas de iniciação ou propagação dos processos oxidativos (Figura 1). Esses compostos são capazes de doar átomos de hidrogênio e inativar essas moléculas reativas (Figura 2) (JORGE, 2009). Diversos antioxidantes primários sintéticos são adicionados aos óleos vegetais, como BHA, BHT, TBHQ e GP (galato de propila) (WETTASINGHE; SHAHIDI, 1999).

Figura 2 – Mecanismo de ação de antioxidantes primários.



ROO• e R• radical livre, AH: antioxidante com átomo de hidrogênio, A•: radical relativamente estável. Fonte: JORGE (2009).

Os antioxidantes secundários possuem outros mecanismos de ação, sendo classificados em: agentes quelantes, capazes de se complexarem com íons metálicos que são

catalisadores da reação de oxidação, sendo os mais comuns ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA); removedores de oxigênio, substâncias capazes de capturar o oxigênio formando reações químicas estáveis, deixando-o indisponível para atuar na propagação da oxidação, como ácido ascórbico e ascorbil palmitato e os regeneradores de antioxidantes primários, como o ácido ascórbico, que regenera o  $\alpha$ -tocoferol (JORGE, 2009).

Nos rótulos de óleos vegetais comestíveis atualmente comercializados no Brasil estão descritos como principais antioxidantes o TBHQ e/ou ácido cítrico. Os rótulos de óleo de canola e girassol descrevem apenas o uso de ácido cítrico e os de óleo de soja possuem apenas ácido cítrico ou combinação de ácido cítrico e TBHQ. Nenhum dos rótulos apresentava os antioxidantes BHA, BHT ou GP. Esse fato pode estar relacionado com o fato de que BHA e BHT não resistem à altas temperaturas, como em condições de fritura, podendo conferir odor nos alimentos (ADITIVOS, 2016).

O TBHQ é considerado mais eficaz que outros antioxidantes sintéticos, como BHA ou BHT, em óleos vegetais, pois resiste a altas temperaturas e é menos volátil, além de possuir excelente estabilidade para produtos acabados. O ácido cítrico e o TBHQ apresentam excelente sinergia nesse tipo de substrato (OETTERER *et al.*, 2006; RAMALHO; JORGE, 2006).

### 3.2.1 Legislação e segurança

Legalmente um aditivo alimentar é “qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento” (ANVISA, 2020). O emprego de aditivos deve ser justificado por razões tecnológicas, nutricionais ou sensoriais, de modo a proporcionar vantagens específicas de ordem tecnológica ao produto final e atingir o efeito desejado respeitando os valores de ingestão diária aceitável (IDA) recomendada (AUN *et al.*, 2011).

No Brasil, a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 4 de novembro de 1988 trata dos aditivos que podem ser adicionados intencionalmente a diversos tipos de alimentos, tais como os antioxidantes. A Tabela 3 descreve os principais compostos antioxidantes que podem ser utilizados em óleos e gorduras, bem como o seu limite máximo. Entretanto, destaca-se que

há legislações mais recentes que tratam dos aditivos alimentares autorizados para uso em alimentos específicos.

Tabela 3 – Principais compostos antioxidantes utilizados em óleos e gorduras.

Aditivo antioxidante	Limites máximos (mg/kg)		
	Brasil (ANVISA)	Europa (UE)	Estados Unidos (FDA)
BHA	200	200	200
BHT	100	100	200
GP	100	200	*
TBHQ	200	200	200
Ácido cítrico	q.s.p	*	*

\*: não especificado. q.s.p: quantidade suficiente para obter o efeito desejado.

Fonte: Brasil (1988); UE (2011); FDA (2020).

De acordo com o regulamento da União Europeia (UE) nº 1129/2011 de 11 de novembro de 2011, anexo II do Regulamento da Comissão Europeia nº 1333/2008, que prevê uma lista de aditivos alimentares aprovados para utilização nos gêneros alimentícios bem como as respectivas condições de utilização, é permitido utilizar, na União Europeia, Galatos, TBHQ e BHA, individualmente ou combinados, no máximo em concentração de 200mg/kg e BHT em 200mg/kg (Tabela 3), unicamente para óleos e gorduras destinadas a fritura, exceto azeite de oliva; ou outros alimentos submetidos a tratamentos térmico, banha, óleo de peixe, gorduras bovinas, de aves e ovinos.

Conforme o *Food and Drug Administration* (FDA), dos Estados Unidos, o antioxidante TBHQ pode ser empregado óleos sozinho ou combinado com BHT e/ ou BHA. Entretanto, o BHT e BHA podem ser utilizados sozinhos ou combinados entre si, desde que não excedam o teor total de 0,02% do teor de óleo (Tabela 3).

Os compostos antioxidantes fenólicos sintéticos, como BHA, BHT e TBHQ, são utilizados de diversas formas na indústria, principalmente na alimentícia e cosmética. Ainda que considerados seguros em níveis autorizados, há diversos estudos toxicológicos controversos quando investigadas suas aplicações (NIEVA-ECHEVARRÍA *et al.*, 2014), sendo perceptível um aumento crescente de relatos de toxicidade e de contaminação ambiental (LIU; MABURY, 2019).

O BHT é o antioxidante sintético mais empregado mundialmente e o mesmo tem gerado preocupação pública. Além de ter sido detectado em água de rio e esgoto (LIU *et al.* 2015), vem sendo centro de debates sobre sua exposição, pois embora seja considerado seguro nas concentrações aprovadas pelos órgãos competentes, pode estar associado ao desenvolvimento de câncer, asma e problemas comportamentais em crianças (WANG *et al.*, 2019).

O BHA tem sido associado a danos e mutações no DNA, podendo ser responsável pelo desenvolvimento de neoplasia (POLÔNIO; PERES, 2009). Estudo realizado com amostras de urina da população de países asiáticos e dos Estados Unidos confirmou a presença de metabólitos de BHT e BHA em 88% das amostras, sugerindo que por mais que a exposição principal desses compostos seja a alimentação, outras vias podem ser fontes potenciais, como a ingestão de poeira e exposição cutânea a produtos de higiene pessoal (WANG; KANNAN, 2019).

Para Nieva-Echevarría *et al.* (2014) a falta de informação sobre a quantidade ingerida de antioxidantes e seus metabólicos é motivo de preocupação. É necessário que haja mais pesquisas sobre a real exposição humana a esses compostos sintéticos, não apenas na presença autorizada de alimentos, mas também outras possíveis fontes, como a contaminação ambiental.

Atualmente, no Brasil, de acordo com a RDC nº 281/2019 o único extrato vegetal permitido como aditivo alimentar com função antioxidante é o extrato de alecrim (INS 392), permitido apenas para categoria de alimentos de óleo de peixe, no limite máximo de 0,05 g por 100 ml, equivalente a 0,005 g por 100 ml de ácido carnósico e carnosol, e óleos vegetais, exceto azeite de oliva e óleos virgens, no limite máximo de 0,03 g por 100 ml, equivalente a 0,003 g por 100 ml de ácido carnósico e carnosol (BRASIL, 2019). Na União Europeia o extrato de alecrim pode ser utilizado em até 30mg/kg em óleos vegetais, exceto virgens, de oliva e gorduras com altos teores de ácidos graxos poli-insaturados (UE, 2011).

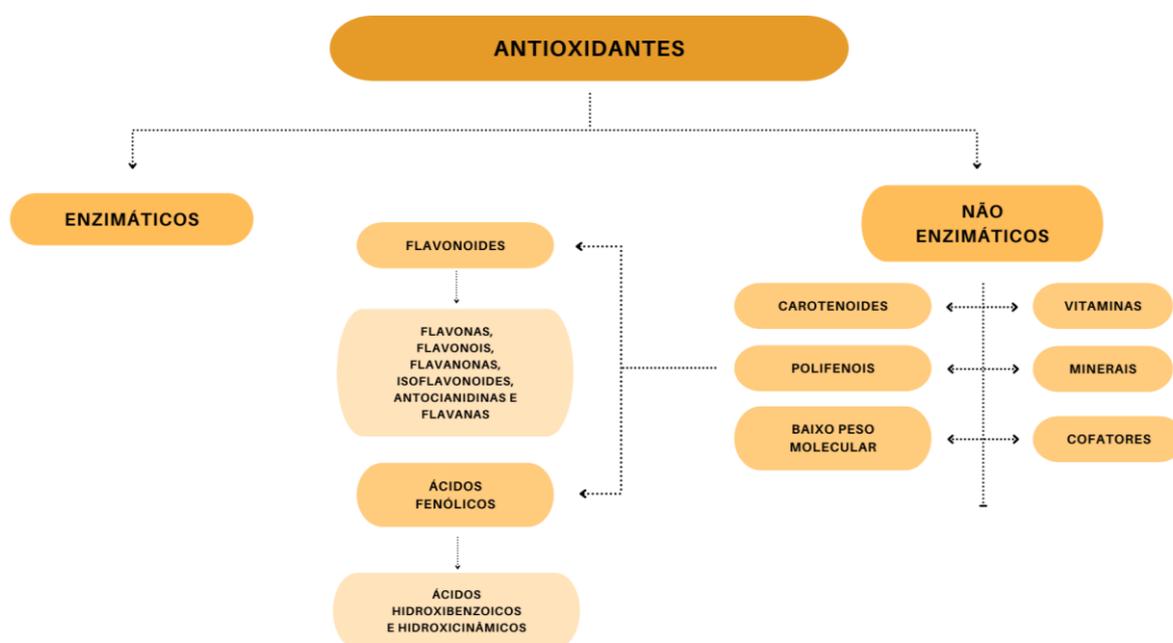
É importante ressaltar, que no Brasil, esses extratos não podem ser incorporados com a função antioxidante em outros alimentos. O uso dos mesmos em alimentos com elevado teor de lipídeos é realizado com a função flavorizante, por exemplo.

#### 4 EXTRATOS VEGETAIS APLICADOS COMO ANTIOXIDANTES EM ÓLEOS VEGETAIS NA PERSPECTIVA DA LITERATURA CIENTÍFICA

Os tecidos vegetais vivos estão sob constante estresse oxidativo e como consequência, desenvolveram sistemas antioxidantes naturais para controlar os radicais livres, intermediários de oxidação e produtos de degradação secundária (Figura 3) (BREWER, 2011).

Compostos bioativos com ação antioxidante, presentes em extratos naturais, tais como compostos fenólicos (flavonóides, ácidos fenólicos e taninos), compostos nitrogenados, carotenoides, tocoferóis e ácido ascórbico, podem ser incorporados em óleos vegetais e ter seu efeito avaliado em termos de aumento da estabilidade oxidativa do óleo, que é normalmente relacionada ao aumento da concentração do extrato aplicada.

Figura 3 – Classificação dos antioxidantes naturais.



Fonte: Adaptado de Bunaciu *et al.* (2016).

Os antioxidantes naturais podem ser classificados como enzimáticos ou não enzimáticos. Os sistemas de defesa antioxidante enzimáticos incluem as enzimas superóxido dismutase, catalase e glutathione peroxidase, que agem de forma preventiva, impedindo e/ou controlando a formação de radicais livres e espécies não-radicaais que estão diretamente relacionados com a ocorrência de danos de processos oxidativos. Enquanto os não-enzimáticos

incluem os compostos antioxidantes de origem dietética, principalmente, vitaminas, minerais e compostos fenólicos (BARBOSA; COSTA; ALFENAS; PAULA; MINIM; BRESSAN, 2010).

Os compostos fenólicos estão entre os principais componentes associados a atividade antioxidante, os quais apresentam em sua estrutura hidroxilas e anéis aromáticos, em suas formas simples ou conjugadas a açúcares ou proteínas, o que lhes confere ação antioxidante, sendo capazes de atuar no retardamento ou prevenção da oxidação de substratos oxidativos (ANGELO *et al.*, 2007; DIFONZO *et al.*, 2020). A atividade antioxidante desses compostos é influenciada pela posição e grau de hidroxilação, polaridade, solubilidade, potencial de redução, estabilidade frente ao processamento e estabilidade do radical fenólico. Esses compostos estão presentes em uma ampla variedade de espécies, como oleaginosas, frutas ou grãos (FENNEMA *et al.*, 2010).

As folhas de oliveira são os resíduos mais volumosos da indústria do azeite de oliva e constituem uma fonte natural de polifenóis, como hidroxitirosol, tirosol e oleuropeína. Esses compostos podem atuar, por diferentes mecanismos, na proteção contra os radicais livres; nesse sentido, é uma matéria prima potencial para obtenção de compostos bioativos para uso como aditivo alimentar antioxidante, corroborando com a busca pela substituição de compostos sintéticos por naturais, além de possuir baixo custo, contribui com a melhor exploração de resíduos descartados pela indústria, tornando-se um subproduto com valor agregado (DIFONZO *et al.*, 2020). Enquanto extratos de alecrim são fonte de ácido carnósico, carnosol e ácido rosmarínico, principais componentes associados ao sequestro de radicais livres (DIFONZO *et al.* 2020; FENNEMA *et al.*, 2010).

Outro vegetal que é reconhecido por seus fitoquímicos é a cevada. Essa gramínea é composta de diversos compostos fenólicos, sendo eles os flavonóis, ácidos fenólicos, e procianidinas (ANWAR; QAYYUM; HUSSAIN; IQBAL, 2010). O tomilho exibe excelente capacidade antioxidante na oxidação de lipídios induzida por  $Fe^{2+}$ , devido a composição em ácidos fenólicos, como ácido rosmarínico e flavonoides (BREWER, 2011).

Nesse contexto, diversas outras fontes de espécies vegetais possuem como componentes antioxidantes naturais, os quais podem ser uma alternativa aos antioxidantes sintéticos. A procura por fontes naturais de antioxidantes é de grande interesse e vem crescendo em diversas pesquisas com o intuito de aplicação em matrizes alimentícias, como os óleos. Extratos vegetais de alecrim (TURAN, 2014), cevada (ANWAR *et al.*, 2010), farelo de trigo (CHATHA *et al.*, 2011), folha de oliveira (MOHAMMADI *et al.*, 2016; TAGHVAEI *et al.*, 2014),

gengibre (ANDREO *et al.*, 2011), chá verde (SHEN *et al.*, 2020), tomilho (TURAN, 2014; ZABOROWSKA *et al.*, 2012), sálvia (TURAN, 2014) e louro (TURAN, 2014) foram aplicados em óleos vegetais a fim de avaliar o potencial antioxidante dos mesmos. A atividade antioxidante desses extratos vindo sendo associada aos seus compostos fenólicos.

É importante ressaltar que a efetividade da extração dos compostos fenólicos dos extratos de produtos naturais, diretamente relacionada com a capacidade antioxidante, é significativamente influenciada pelo tipo de solvente e variações entre a espécie vegetal utilizada (ANWAR *et al.*, 2010). Tem-se observado que solventes com maior polaridade apresentam maior teor de compostos fenólicos extraídos (ANDREO; JORGE, 2011). Metanol e etanol, são mais eficientes na extração de compostos fenólicos de fontes vegetais do que solventes menos polares, como hexano e éter dietílico (ROBY *et al.*, 2013).

Foram encontrados na literatura científica 14 estudos sobre a aplicação de extratos vegetais como antioxidantes em óleos vegetais, sendo que a maioria foi realizada com óleo de soja (n=7), seguido por óleo de girassol (n=4) e óleo canola (n=3), os quais estão apresentados a seguir.

#### *4.1 Estudos com emprego de extratos vegetais como antioxidantes em óleo de soja*

No Quadro 1, estão apresentados estudos que empregam extratos vegetais como antioxidantes em óleo de soja, incluindo as melhores concentrações de aplicação do extrato para a efetiva prevenção da oxidação lipídica, com suas respectivas fontes e análises associadas.

Quadro 1 – Extratos vegetais empregados como antioxidantes naturais em óleo de soja.

Fonte/extrato/ concentração aplicada	Método de extração/ Solvente	Análises do extrato	Análises após aplicação no óleo	Principais resultados	Referência
Extrato do semente e casca de uva/ 200mg/kg	Extração por solvente com agitação manual (etanol 80%)	-	Teste de estufa 60°C ( <i>Schaal Oven Test</i> ): IP/ 12 dias	IP 6º dia (meq/Kg): AC: 13,168± 1,389; AS TBHQ: 3,493± 0,142; AE: 4,183± 0,277.	SILVA <i>et al.</i> (2017)
Extrato encapsulado de folha de oliveira/ 100, 200 e 300 mg/kg.	Extração assistida por micro ondas (metanol)	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu)	Estabilidade oxidativa (Rancimat 110°C), IP e TBARS.	IP 20º dia (meq/Kg): AC: 46; AE não encapsulado 300mg/kg: 28,2 e AE encapsulado 300mg/kg: 20,6.	MOHAMMADI <i>et al</i> (2016)
Extrato de alecrim/ 100mg/kg	Extração assistida por ultrassom (etanol)	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu) e atividade antioxidante (sistema β- caroteno/ácido linoleico e DPPH)	IP, PA, valor TOTOX, perfil de tocoferóis e estabilidade oxidativa (Rancimat 110°C e análise sensorial.	IP 20º dia (meq/Kg): AC: 68,6 ± 0,3; AS TBHQ: 7,1 ± 0,0; AE <i>in natura</i> : 12,1 ± 0,1; AE liofilizado: 8,6 ± 0,1. PA 20º dia: AC: 4,3 ± 0,7; AS: 1,5 ± 0,0; AE <i>in natura</i> : ND; AE liofilizado: ND.	DIAS <i>et al.</i> (2014)
Extrato de resíduo de gergelim/ 5, 10, 50, 100 e 200mg/kg	Extração por Soxhlet (metanol)	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu), flavonoides totais, flavonóis totais atividade antioxidante (DPPH, ABTS e sistema β- caroteno/ácido linoleico)	Teste de estufa 70°C ( <i>Schaal Oven Test</i> ): IP, PA, DC, TC/ 3 dias	DC ( $\epsilon_{1cm\lambda 232nm}$ ) 3º dia – concentração 200mg/kg: AC: 15,84, AS BHA: 10,42; AS BHT: 10,38; AS TBHQ: 10,10; AE: 10,30. TC ( $\epsilon_{1cm\lambda 268nm}$ ) 3º dia – concentração 200mg/kg: AC: 10,34; AS BHA: 6,94; AS BHT: 6,90, AS TBHQ: 6,70; AE: 6,86.	ABDELAZIM <i>et al</i> (2011)

Extrato de gengibre/ 500, 1000, 1500, 2000 e 2500 mg/kg	Extração por solvente (etanol) Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu), e atividade antioxidante (DPPH)	Estabilidade oxidativa (Rancimat 100°C)	Período de indução (h): AC: 14,84; AE 2500 mg/kg: 18,5.	ANDREO <i>et al</i> (2011)
Extrato de semente de limão/ 2.400mg/kg	Extração por solvente sob agitação (metanol) Equipamento não especificado	-	Teste de estufa 60°C (Schaal Oven Test): IP, DC/ 12 dias	IP 12º dia (meq/Kg): AC: 77,91; AS TBHQ 50mg/kg: 9,54; AE 2400mg/kg + AS 50mg/kg: 9,31. DC 12º dia (meq/Kg): AC: 1,17; AS TBHQ 50mg/kg: 0,57; AE 2400mg/kg + AS 50mg/kg: 058.	LUZIA <i>et al</i> (2009)
Extrato comercial de alecrim (Guardian™)/ 0, 100, 300, 500, 800 e 1000mg/kg	-	-	Estabilidade oxidativa (Rancimat 100°C)*	Período de indução (h): AC: 0,48; AE 100mg/kg: 0,67.	RAMALHO <i>et al</i> (2006a)

AC: Amostra controle; AS: Amostra com antioxidante sintético; AE: Amostra com extrato; \*: óleo purificado; ND: Não detectado; IP: índice de peróxidos; PA: Valor de *p*-anisidina; TBARS: Determinação das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico; DC: Dienos conjugados; TC: Trienos conjugados.

Fonte: Próprio autor (2021).

Estudo realizado por Silva *et al.* (2017) demonstrou que o resíduo de uvas tintas, especialmente da variedade *Carbenet Sauvignon*, manteve o IP do óleo adicionado do extrato (AE), sob temperatura de 60°C, dentro do valor permitido pela ANVISA (10 meq/kg) até o sexto dia. Entretanto, não atingiram o mesmo grau de potencialidade do antioxidante sintético TBHQ, mas apresentaram resultados melhores quando comparados com a amostra controle (sem antioxidante) (Quadro 1).

Em outro estudo, o extrato de folha de oliveira foi encapsulado com proteína do soro do leite e pectina, sendo avaliada a atividade antioxidante do extrato encapsulado e não encapsulado em óleo de soja (AE encapsulado e AE não encapsulado, respectivamente), em comparação ao óleo com o antioxidante sintético TBHQ e óleo sem antioxidante. De maneira geral, o IP de todas as amostras mostrou tendência de aumento ao longo do tempo, sendo que as amostras com o AE encapsulado e com TBHQ apresentaram uma tendência mais lenta (menor grau de oxidação), quando comparados com o branco (AC) e extrato não encapsulado. O valor de TBARS aumentou significativamente com o passar do tempo de armazenamento até o 12º dia, sendo o maior resultado para o branco (AC) e menor para TBHQ. O valor de TBARS para o AE encapsulado teve um comportamento semelhante ao da amostra com TBHQ (MOHAMMADI; JAFARI; ESFANJANI; AKHAVAN, 2016).

A análise sensorial realizada por Dias, Menis e Jorge (2014) em óleo de soja com e sem extrato de alecrim não apresentou diferenças estatísticas no teste de aceitação, ou seja, as amostras foram igualmente aceitas. A análise sensorial foi realizada através de pontuações para atributos específicos, como cor, aroma, sabor e outros, sendo que os óleos com adição de extrato, fresco e liofilizado, receberam escores maiores para o aroma, por exemplo, quando comparado com o óleo sem aditivo. A liofilização do extrato concentrou os compostos fenólicos presentes, apresentando maior eficácia na manutenção da estabilidade do óleo, sendo verificado pelo IP, em relação ao extrato *in natura*. Comparando os resultados de IP é possível indicar que o TBHQ teve maior eficiência para controlar a peroxidação lipídica (AS TBHQ) (Quadro 1).

Resultado elevado de DC pode estar relacionado a maior presença de ácidos graxos poli-insaturados no óleo de soja (Tabela 2). Entretanto, o extrato do resíduo de gergelim se demonstrou mais eficiente que BHA e BHT na preservação do óleo de soja nas condições estudadas, porém, menos eficaz que o antioxidante sintético TBHQ, com base nos resultados de DC e TC utilizados nas diferentes amostras em concentração de 200 mg/kg (Quadro 1) (ABDELAZIM; MAHMOUD; RAMADAN-HASSANIEN, 2011).

No estudo realizado por Andreo e Jorge (2011) foi avaliada a estabilidade oxidativa do óleo de soja adicionado de extrato de gengibre em concentrações distintas, e foi possível observar que a medida que a concentração de extrato aumentou, maior foi a estabilidade oxidativa do óleo demonstrada pelos maiores períodos de indução determinados por Rancimat (Quadro 1).

Luzia e Jorge (2009) demonstraram que a eficácia do TBHQ, em concentração maior do que a permitida pela legislação (Tabela 3), foi igual a mistura do antioxidante sintético e extrato de semente de limão, em diferentes concentrações, no que se refere aos resultados de IP. Entretanto, o uso exclusivo do extrato de semente de limão não foi capaz de prevenir a oxidação lipídica (Quadro 1). Nesse sentido, é possível constatar que o emprego desse extrato pode ser uma alternativa para substituição parcial do antioxidante sintético TBHQ.

O óleo de soja utilizado no estudo de Ramalho *et al.*, (2006a) para determinar a atividade antioxidante do extrato de alecrim em diferentes concentrações foi purificado com alumina para evitar a influência de compostos minoritários, com possíveis efeitos antioxidantes. O extrato de alecrim adicionado em maior concentração (AE 1000mg/kg) ocasionou maior estabilidade oxidativa ao óleo (maior período de indução), apresentando um efeito positivo, e podendo ser indicado como antioxidante alternativo para conservação de óleos. É importante ressaltar que para a concentração de 100mg/kg não houve ação antioxidante, visto que não houve diferença significativa entre os valores da estabilidade oxidativa das amostras com 0 e 100 mg/kg (AC e AE 100mg/kg).

#### *4.2 Estudos com emprego de extratos vegetais como antioxidantes em óleo de canola*

No Quadro 2 estão apresentados estudos que utilizam extratos vegetais como antioxidantes em óleo de canola, incluindo as melhores concentrações de aplicação do extrato para a efetiva prevenção da oxidação lipídica, com suas respectivas fontes e análises associadas.

Quadro 2 – Extratos vegetais empregados como antioxidantes naturais em óleo de canola.

Fonte/extrato/ concentração aplicada	Método de extração/ Solvente	Análises do extrato	Análises após aplicação no óleo	Principais resultados	Referência
Extrato de casca de batata e extrato de resíduos de tomate/ 200 e 400 mg/kg	Extração por solvente (etanol) Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu), carotenoides totais e teor de licopeno e atividade antioxidante (ABTS)	Teste de estufa 65°C (Schaal Oven Test): IP, DC, TC e PA/ 6 dias	IP 6º dia (meq/Kg): AC: 26,49; AS BHT 200mg/kg: 19,24; AE batata 400mg/kg: 17,45, AE tomate 400mg/kg: 19,23. DC 6º dia: AC: 21,47; AS BHT 200mg/kg: 4,56, AE batata 400mg/kg: 1,89, AE tomate 400mg/kg: 5,35. PA 6º dia: AC: 10,27; AS BHT 200mg/kg: 6,82, AE batata 400mg/kg: 7,34, AE tomate 400mg/kg: 6,46.	ROBLES-RAMIREZ <i>et al.</i> , (2016).
Extrato de alecrim/250, 500, 1.000 e 2.000 mg/kg	Extração por solvente em banho sob agitação (metanol)	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu) e atividade antioxidante (DPPH)	Estabilidade oxidativa (Calorimetria de Varredura Diferencial 150°C e Rancimat 100°C)	Período de indução Rancimat (h): AC: 9,39; AS BHT 200mg/kg: 9,34, AS BHA 200mg/kg: 9,74; AE 2.000mg/kg: 22,82.	TURAN (2014)
Extrato de tomilho/250, 500, 1.000 e 2.000 mg/kg	Extração por solvente em banho sob agitação (metanol)	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu) e atividade antioxidante (DPPH)	Estabilidade oxidativa (Calorimetria de Varredura Diferencial 150°C e Rancimat 100°C)	Período de indução Rancimat (h): AC: 9,39, AS BHT mg/kg: 9,34, AS BHA 200mg/kg: 9,74, AE 2.000mg/kg: 11,94.	TURAN (2014)
Extrato de sálvia/ 250, 500, 1.000 e 2.000 mg/kg	Extração por solvente em banho sob agitação (metanol)	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu) e atividade antioxidante (DPPH)	Estabilidade oxidativa (Calorimetria de Varredura Diferencial 150°C e Rancimat 100°C)	Período de indução Rancimat (h): AC: 9,39; AS BHT mg/kg: 9,34; AS BHA 200mg/kg: 9,74; AE 2.000mg/kg: 10,24.	TURAN (2014)
Extrato de louro/ 250, 500, 1.000 e 2.000 mg/kg	Extração por solvente em banho sob	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu) e atividade	Estabilidade oxidativa (Calorimetria de Varredura Diferencial 150°C e Rancimat 100°C)	Período de indução Rancimat (h): AC: 9,39; AS BHT mg/kg: 9,34; AS BHA 200mg/kg: 9,74; AE 2.000mg/kg: 9,70.	TURAN (2014)

	agitação (metanol)	antioxidante (DPPH)			
Extrato de farelo de trigo/ 600mg/kg	Extração por solvente (metanol (M 100%, 80%) e acetona (A 100%, 80%)) Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu) e atividade antioxidante (sistema ácido linoleico)	IP, DC, TC e PA armazenado a temperatura ambiente por 75 dias.	IP (meq/Kg): AC: 5,4; AE M100%: 4,0; AE M80%: 3,9; AE A100%: 4,7; AE A80%: 4,4. DC ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 232\text{nm}}$ ): AC: 4,30; AE M100%: 2,86; AE M80%: 2,71; AE A100%: 3,59; AE A80%: 3,30. TC ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 268\text{nm}}$ ): AC: 2,9; AE M100%: 1,64; AE M80%: 1,57; AE A100%: 2,06; AE A80%: 1,83. PA ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 350\text{nm}}$ ): AC: 30,3; AE M100%: 17,3; AE M80%: 15,9; AE A100%: 25,4; AE A80%: 22,1.	CHATHA <i>et al</i> (2011)

AC: Amostra controle; AS: Amostra com antioxidante sintético; AE: Amostra com extrato; ND: Não detectado. IP: índice de peróxidos; PA: Valor de *p*-anisidina; DC: Dienos conjugados; TC: Trienos conjugados.

Fonte: Próprio autor (2021).

ROBLES-RAMIREZ *et al.* (2016) utilizaram casca de batata e resíduo de tomate, boas fontes de fibras, proteínas e antioxidantes. O estudo demonstrou que os extratos obtidos com etanol podem ser incorporados a óleos vegetais como aditivos antioxidantes naturais na proteção contra oxidação. A ordem de eficácia contra a oxidação do óleo mantido em estufa a 65° C por 6 dias, de acordo com IP e DC foi: extrato casca de batata, BHT e extrato de resíduos de tomate (Quadro 2).

Estudo realizado por Turan (2014) utilizou alecrim, tomilho, sálvia e louro para extrair compostos fenólicos para aplicação em óleo de canola. Todos os extratos foram obtidos com três solventes (metanol, etanol e acetona). Para todas as espécies vegetais o metanol foi o solvente que apresentou o melhor rendimento, sendo escolhido para incorporação no óleo e análises posteriores, e a acetona teve os rendimentos mais baixos. Com a incorporação dos extratos metanólicos, é possível notar que o extrato mais eficaz na estabilização do óleo a 110°C pelos resultados determinados por Rancimat foi o de alecrim, seguido do tomilho, sálvia e louro.

Chatha *et al.*, (2011) obtiveram extratos de farelo de trigo, com diferentes solventes (metanol e acetona) e concentrações (80% e 100%), e avaliaram sua capacidade antioxidante em óleo de canola. A atividade antioxidante dos extratos variou de acordo com o tipo e concentração do solvente. O extrato com maior eficácia para retardar a oxidação primária e secundária (IP, DC, TC e PA) foi o metanólico 80% (Quadro 2), podendo ser uma fonte viável de antioxidantes naturais e ser explorado para a estabilização de vegetais óleos.

#### *4.3 Estudos com emprego de extratos vegetais como antioxidantes em óleo de girassol*

No Quadro 3, estão descritos estudos empregando extratos vegetais como antioxidantes naturais em óleo de girassol, incluindo as melhores concentrações de aplicação do extrato para a efetiva prevenção da oxidação lipídica, com suas respectivas fontes e análises associadas.

Quadro 3 – Extratos vegetais empregados como antioxidantes naturais em óleo de girassol.

Fonte/extrato/ concentração aplicada	Método de extração/ Solvente	Análises do extrato	Análises após aplicação no óleo	Principais resultados	Referência
Extrato de tomilho/ 10.000mg/kg	Extração por solvente (etanol) Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu), e atividade antioxidante (DPPH e ABTS)	Armazenamento a 4°C, 18°C e 38°C no escuro /29 dias: IP, PA, valor TOTOX e perfil de ácidos graxos	IP (meq/Kg) 29º dia: AC 4°C: 2,15; AE 4°C: 1,80; AC 18°C: 12,6; AE 18°C: 7,20; AC 38°C: 68,30; AE 38°C: 25,82. PA ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 350\text{nm}}$ ) 29º dia: AC 4°C: 4,94; AE 4°C: 4,88; AC 18°C: 5,22; AE 18°C: 5,16; AC 38°C: 5,38; AE 38°C: 5,23.	ZABOROWSKA <i>et al</i> (2012)
Extrato de torta de gergelim/ 5, 10, 50, 100 e 200mg/kg	Extração por Soxhlet (metanol) Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu), flavonoides totais, flavonóis totais atividade antioxidante (DPPH, ABTS e sistema $\beta$ - caroteno/ácido linoleico)	Teste de estufa 70°C /3 dias (Schaal Oven Test): IP, PA DC, TC	IP (meq/Kg) 3º dia- concentração 200mg/kg: AS BHA 13,86; AS BHT 13,44; AS TBHQ 11,04; AE: 13,68. DC ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 232\text{nm}}$ ) 3º dia- concentração 200mg/kg: AC: 15,16; AS BHA 9,14; AS BHT 9,14; AS TBHQ 8,82; AE: 9,06. TC ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 268\text{nm}}$ ) 3º dia - Concentração 200mg/kg: AC 9,98; AS BHA: 6,80; AS BHT 6,76; AS TBHQ 6,60; AE 6,72.	ABDELAZIM <i>et al</i> (2011)
Extrato de cevada (3 variedades)/ 600mg/kg	Extração por solvente sob agitação (metanol 80 e 100%). Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu), atividade antioxidante (sistema de ácido linoleico e DPPH)	Armazenamento em forno de ar quente (ciclo de aquecimento de 60°C 8h/dia por 30 dias): IP, DC, TC PA	IP (meq/Kg) 30º dia: AC: 28; AE VAR1 M80% 10,30; AE VAR1 M100%: 11,46; AE VAR2 M80%: 10,86; AE VAR2 M100%: 12,89; AE VAR3 M80%: 10,45; AE VAR3 M100%: 12,24. DC ( $\epsilon_{1\text{cm}\lambda 232\text{nm}}$ ) 30º dia: AC: 23,67; AE VAR1 M80% 13,64; AE VAR1 M100%: 14,78; AE VAR2 M80%: 13,75; AE VAR2 M100%: 14,87; AE VAR3 M80%: 13,07; AE VAR3 M100%: 14,67.	ANWAR <i>et al.</i> (2010)

				TC ( $\epsilon_{1\text{cm}}\lambda_{268\text{nm}}$ ): 30° dia: AC: 21,64; AE VAR1 M80% 9,56; AE VAR1 M100%: 11,38; AE VAR2 M80%: 9,43; AE VAR2 M100%: 11,75; AE VAR3 M80%: 9,03; AE VAR3 M100%: 11,87.	
Extrato de coentro/ 400, 800, 1200, 1600 e 2000 mg/kg	Extração aquosa sob agitação. Equipamento não especificado	Fenólicos totais (Folin–Ciocalteu)	Estabilidade oxidativa (Rancimat 100°C)	Período de indução (h): AC: 8,7; AE 1600mg/kg: 9,97; AE 2000mg/kg: 9,91.	ANGELO <i>et al.</i> (2008)

AC: Amostra controle; AS: Amostra com antioxidante sintético; AE: Amostra com extrato; ND: Não detectado; M: Metanol; VAR: Variedade de espécie de cevada (Jou 83, Jou 87 e Haider 93, respectivamente). IP: índice de peróxidos; PA: Valor de *p*-anisidina; TBARS: Determinação das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico; DC: Dienos conjugados; TC: Trienos conjugados.

Fonte: Próprio autor (2021).

O extrato de tomilho manteve a qualidade do óleo de girassol por mais tempo em relação a oxidação (IP) comparado com a amostra sem antioxidante, em diferentes temperaturas de armazenamento durante 29 dias (ZABOROWSKA *et al.*, 2012). A temperatura influenciou significativamente os processos oxidativos, sendo demonstrado pelo IP mais baixo em temperaturas inferiores ( $IP\ 4^{\circ}\ C < IP < 18^{\circ}\ C < IP < 38^{\circ}\ C$ ). Entretanto, é necessário ressaltar que a concentração de extrato utilizada no estudo é muito superior aos limites máximos descritos na legislação de antioxidantes naturais e sintéticos.

Abdelazim, Mahmoud e Ramadan-Hassanien (2011) utilizaram a torta do gergelim para obtenção de extrato antioxidante, verificando que o mesmo foi mais eficaz que BHT e BHA e menos do que o TBHQ, quando incorporado ao óleo em concentração de 200 ppm nas condições estudadas (estufa 70°C/3 dias) e com relação ao DC e TC. O TBHQ destacou-se em relação aos demais em função dos dois grupamentos hidroxila na posição “para” que possui, sendo estes responsáveis pela doação de átomos de hidrogênio para os radicais livres ativos, interrompendo com maior eficiência a reação em cadeia da oxidação lipídica (menor IP, DC e TC do que todas as amostras).

Estudo realizado por ANWAR *et al.*, (2010) demonstra que a variedade da semente de cevada utilizada para extração de compostos antioxidantes possui influencia na eficácia do extrato quando aplicado em óleo de girassol contra a oxidação lipídica. O estudo também confirma a diferença na eficiência da estabilização do óleo em função da concentração de solvente utilizado (AE M80% e M100%), sendo que o uso de metanol 80% foi mais eficaz, com base nos resultados de IP, DC e TC.

Extrato aquoso de coentro foi adicionado ao óleo de girassol, juntamente com o emulsificante mono-diglicerídio (1%) para avaliação da atividade antioxidante do extrato, afim de conferir estabilidade oxidativa ao óleo. O extrato de coentro com concentração igual a 1.600mg/kg foi o que promoveu a maior estabilidade oxidativa ao óleo, demonstrado pelo maior período de indução em relação ao controle (Quadro 3). Já o extrato com maior concentração testado (2.000mg/kg) apresentou efeito pró-oxidante, ou seja, contribuiu com os processos oxidativos do óleo (período de indução menor do que o extrato com 1.600mg/kg), indicando que o extrato possui um limite máximo de aplicação para aumentar a estabilidade do óleo. O extrato aquoso de coentro mostrou-se como uma alternativa natural de baixo custo para ser utilizada como antioxidante em óleos vegetais, principalmente por não envolver o uso de solventes tóxicos (ANGELO *et al.*, 2008).

Segundo o levantamento de dados bibliográficos, as pesquisas vêm se mostrando satisfatórias quanto ao emprego de extratos vegetais naturais como antioxidantes em óleos vegetais comestíveis. Porém, ainda há desafios para os pesquisadores quanto à melhor forma de extração dos componentes, visto que a mesma é influenciada pelo método empregado, tipo e concentração de solvente utilizado, bem como em relação à concentração segura do extrato para adição no óleo.

É importante ressaltar que é necessário conhecer melhor os fatores envolvidos no metabolismo humano e estudar profundamente os potenciais efeitos adversos que compostos fitoquímicos dietéticos podem causar no organismo humano (GRANATO *et al.*, 2020), visto que diversos são os estudos sobre esses compostos *in vitro*, mas pouco se sabe a respeito da atuação dessas substâncias *in vivo*. Deve-se avaliar a potencial toxicidade do alto consumo de ácidos fenólicos, por exemplo, visto que os estudos atuais não representam o real efeito biológico em humanos. Nesse sentido, é de extrema importância o estudo a respeito da biodisponibilidade e absorção desses compostos em condições fisiológicas (SOARES, 2002). Assim, enquanto não houver estudos sobre o efeito da alta dosagem, o uso desses compostos deve ser questionável e justificado em cada caso, com base medicinal, dados nutricionais e toxicológicos (GRANATO *et al.*, 2020).

## **5 EXTRATOS VEGETAIS APLICADOS COMO ANTIOXIDANTES EM ÓLEOS VEGETAIS NA PERSPECTIVA DE DOCUMENTOS DE PATENTES**

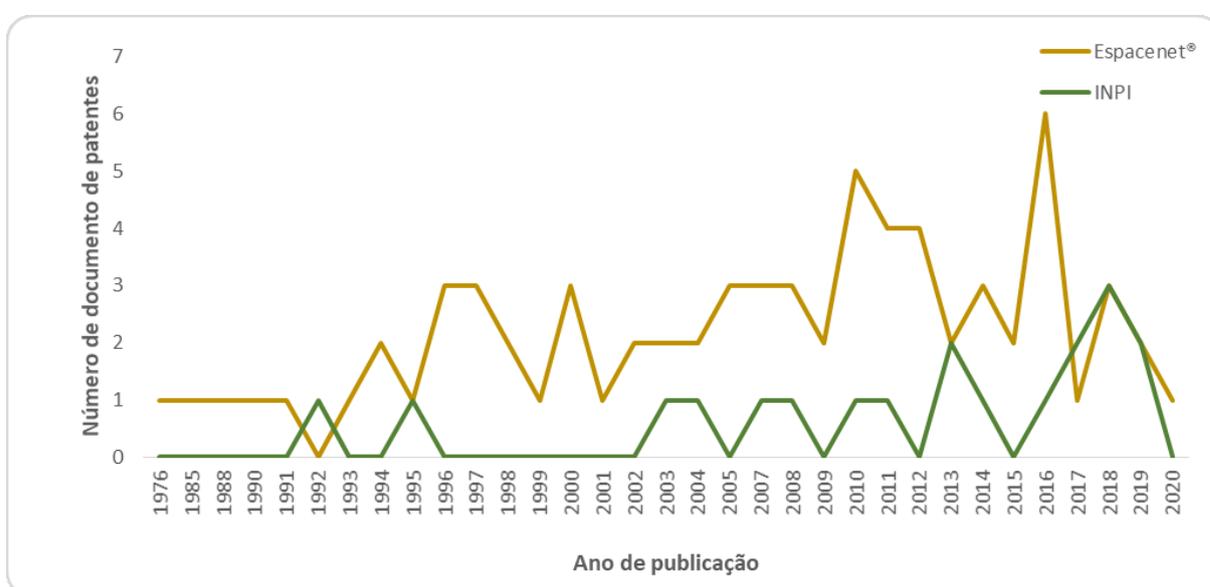
Com o uso dos termos *antioxidant\**, *plant\**, *extract\**, e *oil\** associado aos códigos CIP C11B 5/00 e A23D 9/06 foram encontrados 72 documentos de patente na base de dados *Espacenet*<sup>®</sup>. Enquanto a expressão “Antioxidante” foi associada ao código CIP C11B 5/00 na busca de dados do Brasil – INPI, sendo resgatados 19 documentos de patente.

Nota-se um aumento no número de depósitos de patentes com o passar dos anos, chegando ao máximo de 6 depósitos em 2016 no *Espacenet* e 3 em 2018 no INPI (Figura 4). O maior número de invenções sobre esse tema está relacionado ao odor e sabor característico e indesejável associados aos antioxidantes naturais, dos quais possuem excelente atividade antioxidante e melhoram a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. O  $\alpha$ -tocoferol, por exemplo, é amplamente utilizado com aditivo antioxidante, por que é seguro e possui boa eficácia na estabilidade de óleos, no entanto possui odor e sabor característico nas quantidades utilizadas para tal função. Outro antioxidante natural amplamente empregado é o ácido

ascórbico, porém é extremamente insolúvel em gordura, o que dificulta seu uso nesse tipo de matriz alimentícia (FUKAYA *et al.*, 2013).

Considerando que o número de depósitos de patentes relacionados com os descritores e códigos descritos na Tabela 1 foi de 91 (Figura 4), e que o Brasil tem apenas 19 depósitos na área de alimentos, fica evidente que há pouco investimento tecnológico nacional nessa área, a qual demonstra ser uma tendência mundial devido à preocupação com os efeitos adversos do uso de antioxidantes sintéticos.

Figura 4 - Número de patentes relacionadas a antioxidantes naturais em óleos depositadas por ano.



Fonte: Autoria própria (2021).

Com a crescente conscientização sobre aspectos relacionados à segurança dos alimentos e os potenciais malefícios causados pelo uso em excesso de antioxidantes sintéticos, como BHA e BHT, DOUJIYOU *et al.*, (1995) prepararam um hidrolisado de extrato de folhas de oliveira, utilizando metanol como solvente, que passa por diversos tratamentos para ser purificado. Os inventores sugerem o uso do extrato como ingrediente natural antioxidante para ser incorporado em produtos alimentícios, rações, cosméticos e medicamentos.

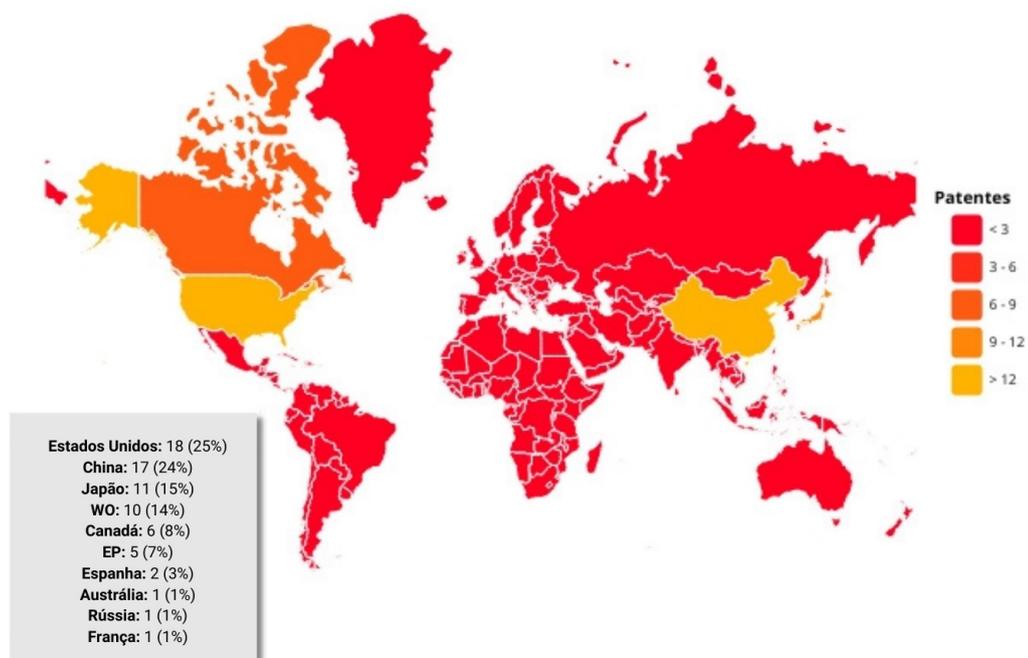
A patente depositada por Pitenis (2012) apresenta três extrações distintas de açafrão (*Crocus sativus L*) utilizando metanol, etanol e água, e incorporação dos extratos desidratados em diferentes tipos de azeite de oliva (virgem e extra virgem) como aditivo antioxidante. A partir de análises específicas, foi constatado que a presença do extrato aumentou

significativamente as propriedades antioxidantes dos diferentes tipos de azeite testados, além de contribuir com alterações desejáveis na coloração do óleo.

O método de extração dos compostos antioxidantes de vegetais está diretamente relacionado com o solvente empregado. Para melhorar a atividade antioxidante do extrato de alecrim, BRINKHAUS *et al.* (1998) utilizaram uma mistura de tetrafluoroetano e acetona no processo de extração, aumentando a eficácia da extração dos compostos antioxidantes; entretanto, se utilizar metanol há uma melhora no rendimento. Com esse método de extração foi possível obter um líquido oleoso com ação antioxidante para ser incorporado em produtos como óleo de soja ou rações.

A Figura 5 demonstra a distribuição dos documentos de patentes recuperados no *Espacenet*, depositados por país. Os maiores depositantes para essa tecnologia são os Estados Unidos e a China, os quais representam 25% e 24% do total de tecnologias patenteadas nessa base de dados. Esse dado corrobora com os dados de produção mundial de óleo de soja de 2020, em que a China produziu 17,2 milhões de toneladas e Estados Unidos 11,5, por exemplo (USDA, 2021).

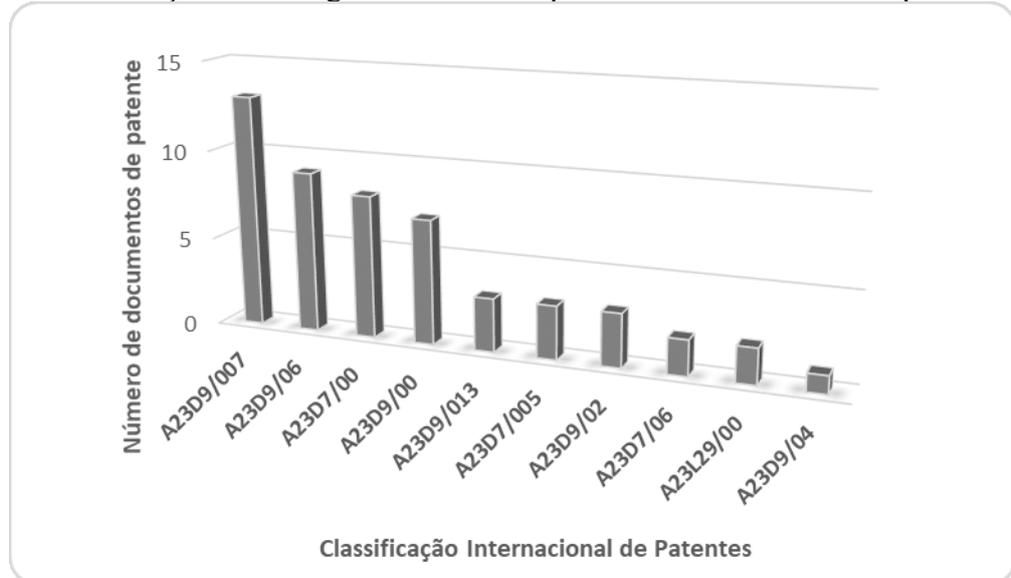
Figura 5 - Distribuição do número de depósitos de patentes por país.



EP: *European Patent Organization* (OPE/EPO); WO: *World Intellectual Property Organization* (WIPO/WIPO). Fonte: Autoria própria (2021).

Os Códigos da Classificação Internacional que mais apareceram nos documentos de patente recuperados no *Espacenet*, estão associados à Seção A (Necessidades humanas: agricultura, produtos alimentícios; tabaco, artigos pessoais ou domésticos, saúde; salvamento; recreação) (Figura 6). O maior número de documentos está associado ao código A23D9/007, que se refere a óleos e gorduras comestíveis e sua composição contendo uma fase aquosa.

Figura 6 – Distribuição dos códigos CIP mais frequentes nos documentos de patente.

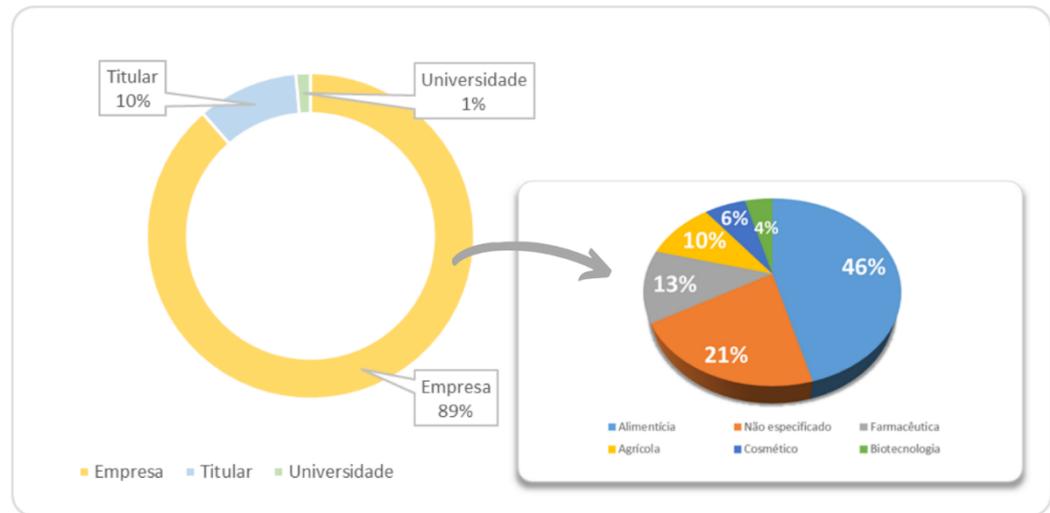


Fonte: Autoria própria (2021).

Outro método para aumentar a estabilidade oxidativa de óleos comestíveis, como de soja e de peixe, foi estudado e protegido por Li *et al.*, (2015). Uma parte do estudo incorporou galato de epigallocatequina, composto proveniente de chás, em óleo de soja e avaliou o mesmo por 7 dias, indicando que se manteve estável quando armazenado em temperatura de 30°C.

A Figura 7 expressa os setores da sociedade que mais se sobressaíram em depósitos de documentos de patente sobre a aplicação de antioxidantes naturais em produtos alimentícios, sendo o setor empresarial o primeiro, seguido de titulares independentes e por último o acadêmico, com apenas 1%, demonstrando uma imensa lacuna na proteção da propriedade intelectual relacionada a essa tecnologia nas Universidades. Após leitura dos documentos, foi possível determinar as principais áreas de aplicação dessa tecnologia, com destaque para a indústria de alimentos (46%).

Figura 7 – Distribuição de detentores das tecnologias associadas a antioxidantes naturais por área.



Fonte: Autoria própria (2021).

Considerando os documentos de patente depositados nas duas bases de dados avaliadas, verifica-se que o emprego de extratos vegetais antioxidantes vem se tornando crescente ao longo dos anos, aumentando as possibilidades do emprego desses compostos naturais por parte das indústrias, a fim de evitar ou reduzir o uso de antioxidantes sintéticos. Entretanto, é evidente a necessidade de aumento nos investimentos científicos e tecnológicos para o emprego dessa tecnologia em países como o Brasil.

Estão apresentados no Quadro 4 os 8 documentos recuperados dessas bases de dados, que citam extratos vegetais aplicados com função antioxidante em óleos vegetais.

Quadro 4 – Documentos de patentes recuperados das bases de dados *Espacenet* e INPI que aplicam extratos vegetais como antioxidantes em óleos vegetais.

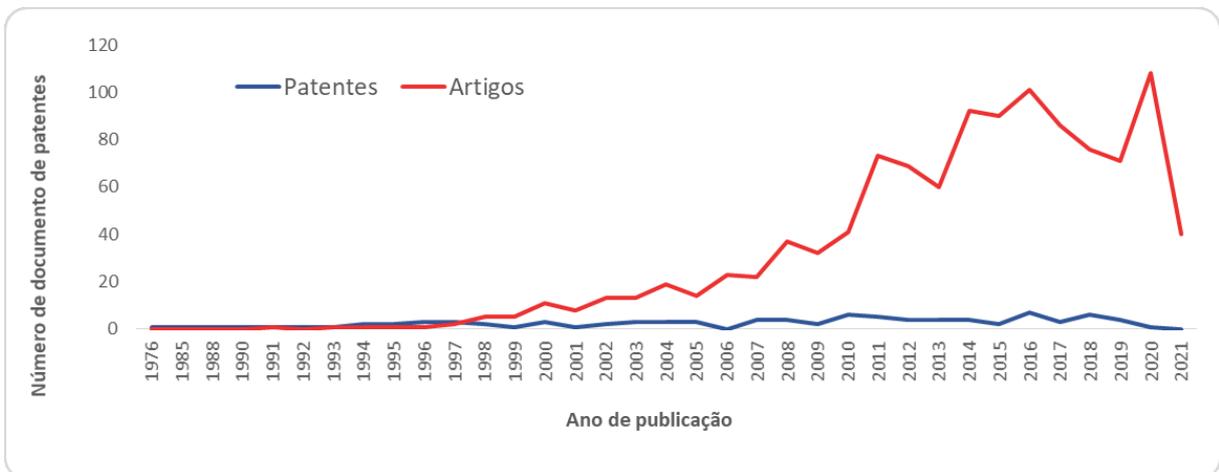
Título	Documento de patente	Fonte vegetal	Aplicação	Base de dados
Óleo de canola estabilizado e método de preparação de um óleo estabilizado	BR 11 2018 068059 1 A2 Saberri (2017)	Extrato de alecrim e extrato de chá verde	Óleo de canola	INPI
Método de processamento de óleo comestível	US10501705B2 Li <i>et al.</i> (2015)	Galato de epigalocatequina e ácido carnósico, proveniente de chás e alecrim, respectivamente.	Óleo de soja e óleo de peixe	<i>Espacenet</i>
Aplicação de óleo essencial de tomilho ( <i>Thymus Vulgaris L.</i> ) Como agente antioxidante e inibidor de escurecimento para óleos e gorduras vegetais	BR 10 2014 028035 9 A2 Oliveira <i>et al.</i> (2014)	Óleo essencial de tomilho	Óleos e gorduras vegetais	INPI
Extrato natural de alecrim ( <i>rosmarinus officinallis</i> ) antioxidante para óleos e gorduras vegetais	BR 10 2013 029693 7 A2 Oliveira <i>et al.</i> (2013)	Alecrim liofilizado	Óleos e gorduras vegetais	INPI
Produção de azeite de oliva com adição de propriedades antioxidantes, enriquecido com extrato de açafrão ( <i>crocus sativus l.</i> )	WO2012114133A1 Pitenis (2012)	Açafrão	Azeite de oliva	<i>Espacenet</i>
Inibidor de degradação para óleo ou gordura sob aquecimento	JP2001003080A Ishibashi <i>et al.</i> (1999)	Açafrão	Óleo de cártamo, algodão, colza, milho, soja, palma e azeite de oliva.	<i>Espacenet</i>
Método de extração de antioxidantes de <i>Lamiaceae</i> e seus produtos.	CA2336469A1 Brinkhaus <i>et al.</i> (1998)	Alecrim	Óleo de soja e outros	<i>Espacenet</i>
Método de retardar a oxidação de gordura ou óleo comestível em alimentos armazenados	US4022921A Kimura <i>et al.</i> (1976)	Coentro	Óleos comestíveis	<i>Espacenet</i>

Fonte: Autoria própria (2021).

Atualmente, produtos com apelo natural tem se tornado preferência para os consumidores. O alecrim, por exemplo, é um vegetal amplamente conhecido por suas propriedades antioxidantes, porém, possui odor forte e característico, o que pode limitar seu uso. Nesse sentido, estudam-se técnicas para remover ou minimizar os compostos responsáveis pelo cheiro característico, como destilação a vapor, porém, implicam em custo elevado. Honma *et al.*, (2012) apresentaram em seu documento de patente uma nova composição antioxidante com alecrim, em que os componentes odoríferos do mesmo são reduzidos, devido à combinação de alecrim (*Rosmarinus officinalis L*) e endro (*Anethum graveolens L*). Cabe ressaltar que o alecrim foi utilizado de forma individual em duas patentes e combinado com outras matérias-primas em outras duas.

A partir da comparação dos dados obtidos nos levantamentos científico nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science*, e tecnológico no INPI e *Espacenet*® (Figura 8) foi verificado que há mais publicações científicas (1081) do que documentos de patentes (91) relacionados à tecnologia de aplicação de antioxidantes naturais em óleos vegetais, sem considerar os tipos de óleo vegetal em que os extratos foram aplicados, incluindo-se *blends* e óleos destinados a fritura ou aplicação não especificada. Tal fato pode estar relacionado com as inúmeras variáveis relacionadas aos vegetais, como as diversas técnicas de extração que podem ser empregadas, tipo e concentração de solvente, falta de estudos que investiguem os reais efeitos *in vivo* do consumo desses compostos, bem como os aspectos toxicológicos que necessitam ser apurados antes que as doses máximas seguras sejam objeto de regulamentação pelos órgãos competentes, e efetivamente passem a fazer parte da lista de antioxidantes permitidos para uso em óleos e/ou outros alimentos ricos em lipídios.

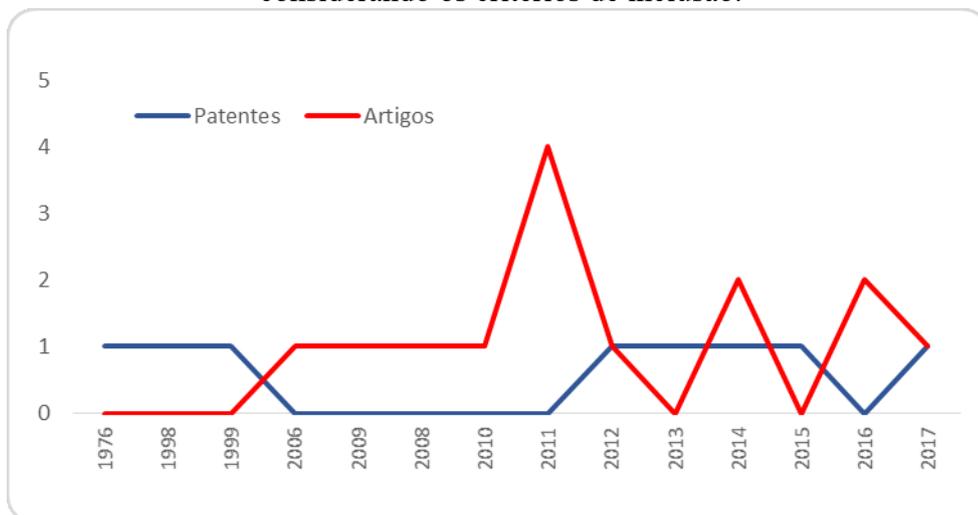
Figura 8 – Comparação do número de documentos de patentes com estudos científicos.



Fonte: Autoria própria (2021).

Entretanto, quando se compara a produção científica e tecnológica após a aplicação dos critérios de seleção (Figura 9), descritos na metodologia, considerando apenas os artigos e patentes que aplicam extratos vegetais em óleos vegetais com predomínio de ácidos graxos insaturados em sua composição, o panorama é similar, sendo encontradas 14 publicações científicas (Quadro 1, 2 e 3) e 8 documentos de patentes (Quadro 4).

Figura 9 - Comparação do número de documentos de patentes com estudos científicos considerando os critérios de inclusão.



Fonte: Autoria própria (2021).

É importante ressaltar ainda que diversos são os estudos publicados por Universidades e Instituições de pesquisa, mas poucas são as tecnologias que estão protegidas. Este fato pode estar relacionado com questões culturais, onde pouco se explora as questões patentárias, devido aos diversos obstáculos relacionados a proteção de invenções com potencial de inovação, como falta de subsídios e altas taxas, períodos longos entre depósito e concessão para exploração da tecnologia.

## 6 CONCLUSÃO

Com base na prospecção científica realizada foi possível concluir que os extratos de diferentes fontes vegetais, em especial aqueles ricos em compostos fenólicos, como alecrim, folha de oliveira, gergelim e tomilho e que são extraídos com solventes polares, tem potencial para aplicação como antioxidantes naturais em óleos vegetais comestíveis, pois de modo geral demonstraram eficácia no aumento da estabilidade oxidativa dos óleos de soja, de canola e de girassol, nas maiores concentrações aplicadas.

Considerando a prospecção tecnológica concluiu-se que já existem depósitos de patentes com o intuito de proteger a tecnologia associada a aplicação de extratos vegetais como antioxidantes naturais em óleos comestíveis, com destaque para o extrato de alecrim.

Comparando o panorama científico com o tecnológico no sentido mais amplo, ou seja, considerando o número total de artigos e de patentes recuperados neste trabalho conclui-se que as pesquisas científicas estão muito mais avançadas do que a efetiva proteção da tecnologia relacionada aos antioxidantes naturais, no entanto, quando foram aplicados os critérios de inclusão e comparados apenas os estudos e depósitos de patentes com a aplicação de extratos vegetais como antioxidantes em óleos vegetais comestíveis essa diferença é bem menor, indicando que nesse caso específico ciência e tecnologia tiveram investimentos mais próximos.

Com base nos dados levantados nesse trabalho é possível concluir também que apesar do potencial que os extratos vegetais ricos em fenólicos apresentaram como antioxidantes naturais, entre outros fatores, os mesmos foram extraídos na maioria dos estudos com metanol, o que torna necessário a realização de ensaios toxicológicos para a definição das doses máximas seguras para consumo, visto que em sua maioria foram empregados em altas concentrações nos óleos estudados, para que tivessem efeito similar ou superior aos antioxidantes sintéticos. Somente assim será possível que essa tecnologia seja efetivamente aprovada e transferida para a indústria de alimentos.

## REFERÊNCIAS

ABDELAZIM, Adel A.; MAHMOUD, Awad; RAMADAN-HASSANIEN, Mohamed Fawzy. Oxidative stability of vegetable oils as affected by sesame extracts during accelerated oxidative storage. **Journal Of Food Science And Technology**, [S.L.], v. 50, n. 5, p. 868-878, 10 jun. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-011-0419-8>.

ADITIVOS & INGREDIENTES. Antioxidantes Sintéticos e Naturais. **Rev. Aditivos e Ingredientes**, p. 3-10, 2016. Disponível em: <[https://aditivosingredientes.com/upload\\_arquivos/201605/2016050147433001463933303.pdf](https://aditivosingredientes.com/upload_arquivos/201605/2016050147433001463933303.pdf)>. Acesso em: 11 de agosto de 2021.

ALI, Sajjad; CHATHA, Shahzad Ali Shahid; ALI, Qasim; HUSSAIN, Abdullah Ijaz; HUSSAIN, Syed Makhdoom; PERVEEN, Rashida. Oxidative Stability of Cooking Oil Blend Stabilized with Leaf Extract of Eucalyptus citriodora. **International Journal Of Food Properties**, [S.L.], v. 19, n. 7, p. 1556-1565, jul. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10942912.2015.1047514>.

ANDREO, Denise; JORGE, Neuza. Capacidade antioxidante e estabilidade oxidativa de *Gengiber officinale*. **UNOPAR Científica**. Ciências Biológicas e da Saúde, v. 13, n. 1, p. 33-37, 2011. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/122386>. Acesso em 10 de jun. 2021.

ANGELO, Priscila Milene; JORGE, Neuza. Compostos fenólicos em alimentos - uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz** (Impr.) [online]. 2007, vol.66, n.1, pp. 01-09. ISSN 0073-9855.

ANGELO, Priscila Milene; JORGE, Neuza. Efeito antioxidante do extrato de coentro e do palmitato de ascorbila na estabilidade oxidativa do óleo de girassol. **Rev. Inst. Adolfo Lutz** (Impr.) [online]. 2008, vol.67, n.1, pp. 34-38. ISSN 0073-9855.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aditivos Alimentares. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/alimentos/aditivos-alimentares> Acesso em 08 jun. 2021

ANWAR, Farooq; QAYYUM, Hafiz Muhammad Abdul; HUSSAIN, Abdullah Ijaz; IQBAL, Shahid. Antioxidant activity of 100% and 80% methanol extracts from barley seeds (*Hordeum vulgare* L.): stabilization of sunflower oil. **Grasas y Aceites**, [S.L.], v. 61, n. 3, p. 237-243, 28 abr. 2010. Editorial CSIC. <http://dx.doi.org/10.3989/gya.087409>

AUN, M. V.; MAFRA, C.; PHILIPPI, J. C.; KALIL, J.; AGONDI, R. C.; MOTTA, A. A. Aditivos em alimentos. **Rev. bras. alerg. imunopatol**, vol. 34, n° 5, p. 177-186, 2011.

BARBOSA, Kiriaque Barra Ferreira; COSTA, Neuza Maria Brunoro; ALFENAS, Rita de Cássia Gonçalves; PAULA, Sérgio Oliveira de; MINIM, Valéria Paula Rodrigues; BRESSAN, Josefina. Estresse oxidativo: conceito, implicações e fatores modulatórios. **Revista de Nutrição**, [S.L.], v. 23, n. 4, p. 629-643, ago. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-52732010000400013>.

BLOCK, Jane Mara; BARRERA-ARELLANO, Daniel. **Temas selectos en Aceites y Grasas**. [S.I]: Blucher, 2013. 402 p. 2 v.

BERTHOLET, Raymond; COLAROW , Ladislas; KUSY, Andrej; RIVIER, Vincent. Composição anti-oxidante,e processo para a preparação da mesma. CN Patent: PI 9503405-6 B1, 1995.

BRASIL. Resolução RDC nº. 281, de 29 de abril de 2019. Autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 maio. 2019. Edição 83. Seção 1. Disponível em <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolu%C3%87%C3%83o-rdc-n%C2%BA-281-de-29-de-abril-de-2019-86234909>Acesso em 16 de jun. 2021.

BRASIL. Resolução RDC nº. 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras vegetais e Creme Vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1. Disponível em [http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270\\_22\\_09\\_2005.html](http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0270_22_09_2005.html). Acesso em 10 de jun. 2021.

BRASIL. Resolução RDC nº. 4, de 24 de novembro de 1988. Aprovação de substâncias relacionadas na forma do Anexo VII, passam a ser consideradas, também, como coadjuvantes da tecnologia de fabricação. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 dez. 1988. Seção 1. Disponível em [https://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cns/1988/res0004\\_24\\_11\\_1988.html](https://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cns/1988/res0004_24_11_1988.html) Acesso em 08 de jul. 2021.

BREWER, M.s.. Natural Antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 221-247, 14 jun. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x>.

BREWER, M. S; SPROULS, GK; RUSSON, C. Consumer attitudes toward food safety issues. **Journal Of Food Safety**, v. 14, n. -, p. 63-76, mar. 1994. <http://dx.doi.org/10.1111%20%20j.1745-4565.1994.tb00584.x>

BRINKHAUS, Friedhelm; GREAVES, John A .; HAWORTH, James E. **Method of extracting antioxidants from labiate species and the extract products thereof**. CN Patent CA2336469A1, 1998.

BUNACIU, Andrei A.; DANET, Andrei Florin; FLESCHEIN, Șerban; ABOUL-ENEIN, Hassan Y.. Recent Applications for in Vitro Antioxidant Activity Assay. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 46, n. 5, p. 389-399, 9 jun. 2016. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2015.1101369>.

CAROCHO, Márcio; FERREIRA, Isabel C.F.R.. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food And Chemical Toxicology**, [S.L.], v. 51, p. 15-25, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2012.09.021>.

CHATHA, Shahzad Ali Shahid; HUSSAIN, Abdullah Ijaz; BAJWA, Jawad-Ur-Rehman; SHERAZI, Syed Tufail Hussain; SHAUKAT, Aiza. Wheat bran extracts: a potent source of natural antioxidants for the stabilization of canola oil. **Grasas y Aceites**, [S.L.], v. 62, n. 2, p. 190-197, 14 mar. 2011. Editorial CSIC. <http://dx.doi.org/10.3989/gya.089310>.

CHOE, Eunok; MIN, David B.. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 169-186, set. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk; FENNEMA, Owen. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed Editora Ltda, 2010. 890 p.

DIAS, Liara s; MENIS, Michele e C; JORGE, Neuza. Effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) extracts on the oxidative stability and sensory acceptability of soybean oil. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 95, n. 10, p. 2021-2027, 14 out. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.6914>.

DIFONZO, Graziana; SQUEO, Giacomo; PASQUALONE, Antonella; SUMMO, Carmine; PARADISO, Vito M; CAPONIO, Francesco. The challenge of exploiting polyphenols from olive leaves: addition to foods to improve their shelf :life and nutritional value. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [S.L.], v. 101, n. 8, p. 3099-3116, 22 dez. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.10986>.

DOUJIYOU, Kazue; KIYOU, Seika; YAMAMOTO, Akira. **Antioxidant**. CN Patent: JPH0978061A, 1995.

FDA. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Food additives permitted for direct addition to food for human consumption. **Code of Federal Regulations**. Title 21, Vol. 3, Revised as of April 1, 2020.

FERREIRA, A.L.A.; MATSUBARA, L.s.. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. **Revista da Associação Médica Brasileira**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 61-68, mar. 1997. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-42301997000100014>

FUKAYA Setsu; HIRAMOTO Radahiro; HIROSE Eiichi; SAIKI Kenji. **Antioxidative composition**. CN Patent: JP2011017002A, 2003.

GAH, Carmen Isabella; VOLKER, Jonas/ SPRAUL, Martin Helmut. **Composição, composição alimentícia, método para preparar um sistema antioxidante e uso de um sistema antioxidante**. CN Patent: BR 11 2020 018320 2 A2, 2019.

GRANATO, Daniel; MOCAN, Andrei; CÂMARA, José S.. Is a higher ingestion of phenolic compounds the best dietary strategy? A scientific opinion on the deleterious effects of polyphenols in vivo. **Trends In Food Science & Technology**, [S.L.], v. 98, p. 162-166, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.010>.

HONMA, Rika; MATSUDA, Masayoshi. **Antioxidant Composition**. CN Patent JP2013209436A, 2012.

INDRASENA, Weerasinghe M. **Refinement of oils using green tea extract antioxidants**. CN Patent: US2015175934A1, 2012.

ISHIBASHI Minoru; KOBORI Jun; SAKAI Hideaki. **Degradation inhibitor for oil or fat under heating**. CN Patent: JP2001003080A, 1999.

JORGE, Neuza. **Química e Tecnologia de Óleos Vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica Editora, 2009. 165 p.

KIM, Jae-Min; CHOI, Seung-Hyun; SHIN, Gi-Hae; LEE, Jin-Ha; KANG, Seong-Ran; LEE, Kyun-Young; LIM, Ho-Soo; KANG, Tae Seok; LEE, Ok-Hwan. Method validation and measurement uncertainty for the simultaneous determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils commonly consumed in Korea. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 213, p. 19-25, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.053>.

KIMURA Takashi; SAKAKIBARA Sakuichi; SEKIGUCHI Kazuya; SUGISAWA Ko; YAMAMOTO Masanori. **Method of retarding oxidation of edible fat or oil in stored food**. CN Patent: US4022921A, 1976.

LI, Shiming; LIU, Dehe; REN, Xueyin; ZHU, Jieyu. **Method of processing edible oil**. CN Patent: US10501705B2, 2015.

LIU, Runzeng; MABURY, Scott A.. Unexpectedly high concentrations of 2,4-di-tert-butylphenol in human urine. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 252, p. 1423-1428, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.077>.

LIU, Runzeng; RUAN, Ting; SONG, Shanjun; LIN, Yongfeng; JIANG, Guibin. Determination of synthetic phenolic antioxidants and relative metabolites in sewage treatment plant and recipient river by high performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1381, p. 13-21, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.11.042>.

LUZIA, Débora Maria Moreno; JORGE, Neuza. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (Citrus limon) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000400022>.

MOHAMMADI, Adeleh; JAFARI, Seid Mahdi; ESFANJANI, Afshin Faridi; AKHAVAN, Sahar. Application of nano-encapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 190, p. 513-519, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.115>.

NIEVA-ECHEVARRÍA, Bárbara; MANZANOS, María J.; GOICOECHEA, Encarnación; GUILLÉN, María D.. 2,6-Di-Tert-Butyl-Hydroxytoluene and Its Metabolites in Foods. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 67-80, 12 dez. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12121>.

NIU, Bing; ZHANG, Hui; ZHOU, Guangya; ZHANG, Shuwen; YANG, Yunfeng; DENG, Xiaojun; CHEN, Qin. Safety risk assessment and early warning of chemical contamination in vegetable oil. **Food Control**, [S.L.], v. 125, p. 107970, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107970>.

OETTERER, M.; DÁRCE, M.; SPOTO, M. Antioxidantes. In: OETTERER, Marília ; DÁRCE, Marisa; SPOTO, Marta. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri-SP: Manole, 2006.

OLIVEIRA, Maurício; ZIEGLER, Valmor; FERREIRA, Cristiano Dietrich; PARAGINSKI, Ricardo Tadeu; ALVES, Gabriela Hörnke; ELIAS Moacir Cardoso; THIEL, Suslin Raatz; FREITAG, Rogério Antonio; PEREIRA Cláudio Martins Pereira de. **Aplicação de óleo essencial de tomilho (*Thymus Vulgaris L.*) Como agente antioxidante e inibidor de escurecimento para óleos e gorduras vegetais**. CN Patent: BR 10 2014 028035 9 A2, 2014.

OLIVEIRA, Simone Köbe de. Lipídeos. In: NELSON, David; COX, Michael. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed Editora Ltda, 2014. p. 1-1250.

OLIVEIRA, Maurício de; ALVES, Gabriela Hörnke; FERREIRA, Cristiano Dietrich; ZIEGLER, Valmor; ROCKEMBACH, Caroline Tuchtenhagen; PEREIRA , Cláudio Martins Pereira de; ELIAS, Moacir Cardoso; FREITAG, Rogério Antonio. **Extrato natural de alecrim (*Rosmarinus Officinallis*) antioxidante para óleos e gorduras vegetais**. CN PARENT: BR 10 2013 029693 7 A2, 2013.

PITENIS Nikolaos. **Production of an olive oil with increased antioxidants properties, enriched with the extraction of saffron (*crocus sativus L.*)**. CN Patent: WO2012114133A1, 2012.

POLÔNIO, Maria Lúcia Teixeira; PERES, Frederico. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde: desafios para a saúde pública brasileira. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 25(8):1653-1666, ago, 2009.

RACANICCI, Aline Mondini Calil; MENTEN, José Fernando Machado; REGITANO-D'ARCE, Marisa Aparecida Bismara; GAIOTTO, Juliano Benedito; LONGO, Flávio Alves; PEDROSO, Adriana Ayres; SORBARA, José Otávio Berti. Oxidação lipídica do óleo de vísceras de aves para redução de seu conteúdo de energia metabolizável para frangos de corte na fase de crescimento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 919-923, ago. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-35982004000400012>.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z.. The Chemistry of Oils and Fats and their Extraction and Refining Processes. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 2-15, 9 nov. 2012. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130002>.

RAMALHO, Valéria; JORGE, Neuza. Atividade antioxidante do  $\alpha$ -tocoferol e do extrato de alecrim em óleo de soja purificado. **Rev Inst Adolfo Lutz**, 65(1):15-20, 2006a.

RAMALHO, Valéria Cristina; JORGE, Neuza. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, [S.L.], v. 29, n. 4, p. 755-760, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400023>.

ROBLES-RAMIREZ, María del Carmen; MONTEERRUBIO-LÓPEZ, Ricardo; MORA-ESCOBEDO Rosalva; BELTRÁN-OROZCO, María del Carmen. Evaluation of extracts from potato and tomato wastes as natural antioxidant additives. **ALAN**, Caracas, v. 66, n. 1, p. 066-073, 2016.

ROBY, Mohamed Hussein Hamdy; SARHAN, Mohamed Atef; SELIM, Khaled Abdel-Hamed; KHALEL, Khalel Ibrahim. Evaluation of antioxidant activity, total phenols and phenolic compounds in thyme (*Thymus vulgaris* L.), sage (*Salvia officinalis* L.), and marjoram (*Origanum majorana* L.) extracts. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 43, p. 827-831, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.029>.

SAAD, B; SING, Y; NAWI, M; HASHIM, N; A MOHAMEDALI,; SALEH, M; SULAIMAN, S; TALIB, K; AHMAD, K. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food items using reversed-phase HPLC. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 105, n. 1, p. 389-394, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.025>.

SABERI, Amir Hossein. **Óleo de canola estabilizado e método de preparação de um óleo estabilizado**. CN Patent: BR 11 2018 068059 1 A2, 2017.

SHEN, Chia-Yu; ANKOLEKAR, Chandra; BAN, Lan. Comparison of Oil Soluble Green Tea Extract with Common Antioxidantive Ingredients in Bulk Oil under Different Storage Conditions. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 98, n. 1, p. 65-72, 18 nov. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aocs.12444>.

SOARES, Marcia; WELTER, Lucas; KUSKOSKI, Eugenia Marta; GONZAGA, Luciano; FETT, Roseane. Compostos fenólicos e atividade antioxidante da casca de uvas Niágara e Isabel. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 59-64, mar. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-29452008000100013>.

SOARES, Sergio Eduardo. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 71-81, jan. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1415-52732002000100008>.

SILVA, Luanna Ferreira.; SILVA, Mairon Moura; RIBEIRO, Daniele Silva. Avaliação da estabilidade oxidativa do óleo de soja adicionado de extratos de bagaço de uvas tintas. **Revista Brasileira De Agrotecnologia**, 7(2), 254-259, 2017. Disponível em: <https://editoraverde.org/gvaa.com.br/revista/index.php/REBAGRO/article/view/5185>. Acesso em: 20 jun. 2021.

TAGHVAEI, Mostafa; JAFARI, Seid Mahdi; MAHOONAK, Alireza Sadeghi; NIKOO, Alireza Mehregan; RAHMANIAN, Neda; HAJITABAR, Javad; MESHGINFAR, Nasim. The effect of natural antioxidants extracted from plant and animal resources on the oxidative stability of soybean oil. **Lwt - Food Science And Technology**, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 124-130, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.11.009>.

TURAN, Semra. Effects of Some Plant Extracts on the Oxidative Stability of Canola Oil and Its Purified Triacylglycerols. **Journal Of Food Quality**, [S.L.], v. 37, n. 4, p. 247-258, 15 maio 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jfq.12086>.

UNIÃO EUROPEIA (UE). **Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu e do Conselho mediante o estabelecimento de uma lista da União de aditivos alimentares**. Capítulo 13. 045:131–307, 2011.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Foreign Agricultural Service - USDA/FAS**. Oilseeds: world markets and trade. Washington: USDA/FAS, 2021. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>>. Acesso em: 13 mar. 2021.

XU, Xiaoqing; LIU, Aimei; HU, Siyi; ARES, Irma; MARTÍNEZ-LARRAÑAGA, María-Rosa; WANG, Xu; MARTÍNEZ, Marta; ANADÓN, Arturo; MARTÍNEZ, María-Aránzazu. Synthetic phenolic antioxidants: metabolism, hazards and mechanism of action. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 353, p. 129488, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129488>.

WANG, Wei; KANNAN, Kurunthachalam. Quantitative identification of and exposure to synthetic phenolic antioxidants, including butylated hydroxytoluene, in urine. **Environment International**, [S.L.], v. 128, p. 24-29, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.028>.

WETTASINGHE, Mahinda; SHAHIDI, Fereidoon. Evening Primrose Meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 47, n. 5, p. 1801-1812, maio 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf9810416>.

YANG, Xiaoxi; SUN, Zhendong; WANG, Wanyi; ZHOU, Qunfang; SHI, Guoqing; WEI, Fusheng; JIANG, Guibin. Developmental toxicity of synthetic phenolic antioxidants to the early life stage of zebrafish. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 643, p. 559-568, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.213>.

ZABOROWSKA Zofia; PRZYGONSKI Krzyszof; BILSKA Agnieszka. Antioxidative effect of thyme (*Thymus vulgaris*) in sunflower oil. **Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.** 11(3), 283-291, 2012.