

## OS ANTIOXIDANTES

*Segundo a ANVISA, antioxidante é a substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa no alimento. Do ponto de vista químico, os antioxidantes são compostos aromáticos que contêm, no mínimo, uma hidroxila, podendo ser sintéticos, como o butilhidroxianisol (BHA) e o butilhidroxitolueno (BHT), amplamente utilizados pela indústria alimentícia, ou naturais, substâncias bioativas, tais como organosulfurados, fenólicos e terpenos, que fazem parte da constituição de diversos alimentos. Segundo a FDA, antioxidantes são substâncias utilizadas para preservar alimentos através do retardamento da deterioração, rancidez e descoloração decorrentes da autoxidação.*

**O**s antioxidantes são um conjunto heterogêneo de substâncias formadas por vitaminas, minerais, pigmentos naturais e outros compostos vegetais e, ainda, enzimas, que bloqueiam o efeito danoso dos radicais livres. O termo antioxidante significa “que impede a oxida-

ção de outras substâncias químicas”, que ocorrem nas reações metabólicas ou por fatores exógenos, como as radiações ionizantes. São obtidos pelos alimentos, sendo encontrados na sua maioria nos vegetais, o que explica parte das ações saudáveis que as frutas, legumes, hortaliças e cereais integrais exercem sobre o organismo.

O uso de antioxidantes na indústria de alimentos e seus mecanismos funcionais têm sido amplamente estudados.

O retardamento das reações oxidativas por determinados compostos foi primeiramente registrado por Claude Berthollet, em 1797, e depois esclarecido por Humphry Davy, em 1817.

O curso da rancificação de gorduras permaneceu desconhecido até Duclaux demonstrar que o oxigênio atmosférico era o maior agente causador de oxidação do ácido graxo livre. Vários anos mais tarde, Tsujimoto descobriu que a oxidação de triglicerídios altamente

## Os antioxidantes são um conjunto heterogêneo de substâncias formadas por vitaminas, minerais, pigmentos naturais e outros compostos vegetais e, ainda, enzimas, que bloqueiam o efeito danoso dos radicais livres.

insaturados poderia provocar odor de ranço em óleo de peixe.

Wright, em 1852, observou que índios americanos do Vale de Ohio preservavam gordura de urso usando casca de omeiro. Esse produto foi patenteado como antioxidante 30 anos mais tarde.

O conhecimento atual das propriedades de vários produtos químicos para prevenir a oxidação de gorduras e alimentos gordurosos começou com estudos clássicos de Moureu e Dufraise. Durante a I Guerra Mundial e pouco depois, estes pesquisadores testaram a atividade antioxidante de mais de 500 compostos. Essa pesquisa básica, combinada com a vasta importância da oxidação em praticamente todas as operações de manufatura, desencadeou uma busca por aditivos químicos para controlar a oxidação.

Das centenas de compostos que têm sido propostos para inibir a deterioração oxidativa das substâncias oxidáveis, somente alguns podem ser usados em produtos para consumo humano.

Na seleção de antioxidantes, são desejáveis as seguintes propriedades: eficácia em baixas concentrações (0,001% a 0,01%); ausência de efeitos indesejáveis na cor, no odor, no sabor e em outras características do alimento; compatibilidade com o alimento e fácil aplicação; estabilidade nas condições de processo e armazenamento, e o composto e seus produtos de oxidação não podem ser tóxicos, mesmo em doses muito maiores das que normalmente seriam ingeridas no alimento.

Além disso, na escolha de um antioxidante deve-se considerar também outros fatores, incluindo

legislação, custo e preferência do consumidor por antioxidantes naturais.

### CLASSIFICAÇÃO E MECANISMO DE AÇÃO

Os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinérgicos, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. O mecanismo de ação deste tipo de antioxidante está representado pela Figura 1.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres  $R^{\bullet}$  e  $ROO^{\bullet}$  com maior facilidade do que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim, formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte ( $A^{\bullet}$ ) procedente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas.

Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxi-tolueno (BHT),

terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que são sintéticos, e os tocoferóis, que são naturais. Estes últimos também podem ser classificados como antioxidantes biológicos.

Os sinérgicos são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada. Alguns antioxidantes primários quando usados em combinação podem atuar sinérgicamente.

Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis, tornando-os, conseqüentemente, indisponíveis para atuarem como propagadores da autooxidação. Ácido ascórbico, seus isômeros e seus derivados são os melhores exemplos deste grupo. O ácido ascórbico pode atuar também como sinérgico na regeneração de antioxidantes primários.

Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismutase e catalases. Estas substâncias podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema alimentício.

Os agentes quelantes/seqüestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre

FIGURA 1 - MECANISMO DE AÇÃO DE ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS



onde:  $ROO^{\bullet}$  e  $R^{\bullet}$  - radicais livres; AH - antioxidante com um átomo de hidrogênio e  $A^{\bullet}$  - radical inerte

# Dossiê antioxidantes

e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Um par de elétrons não compartilhado na sua estrutura molecular promove a ação de complexação. Os mais comuns são ácido cítrico e seus sais, fosfatos e sais de ácido etileno diamino tetra acético (EDTA).

Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais que têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos. Entre eles estão várias proteínas hidrolisadas, flavonóides e derivados de ácido cinâmico (ácido caféico).

## OS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são o BHA, BHT, PG e TBHQ. A estrutura fenólica destes compostos (veja Figura 2) permite a doação de um próton a um radical livre, regenerando, assim, a molécula do acilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres. Dessa maneira, os derivados fenólicos transformam-se em radicais livres. Entretanto, estes radicais podem se estabilizar sem promover ou propagar reações de oxidação.

O BHA é um antioxidante mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais do que em óleos vegetais. Como a maior parte dos antioxidantes fenólicos, sua eficiência é limitada em óleos insaturados de vegetais ou sementes. Apresenta pouca estabilidade frente a elevadas temperaturas, mas é particularmente efetivo no controle de oxidação de ácidos graxos de cadeia curta, como aqueles contidos em óleo de coco e palma.

O BHT possui propriedades similares ao BHA, porém, enquanto o BHA é um sinergista para propilgalatos, o BHT não é. O BHA e o BHT podem conferir odor em alimentos quando aplicados em altas temperaturas em condição de fritura, por longo período.

O BHA e o BHT são sinergistas entre si. O BHA age como seqüestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinergista, ou regenerador de radicais BHA.

O PG é um éster do 3,4,5 ácido triidroxibenzóico. Possui concentração ótima de atividade como antioxidante e quando usado em níveis elevados pode atuar como pró-oxidante. Seu poder para estabilizar alimentos fritos, massas assadas e biscoitos preparados com gorduras é baixo.

O TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, moderadamente solúvel em óleos e gorduras e não se complexa com íons de cobre e ferro, como o galato. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais do que o BHA ou o BHT; em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo do que o BHT ou o PG. O TBHQ é considerado também o melhor antioxidante para óleos de fritura, pois resiste ao calor e proporciona uma excelente estabilidade para os produtos acabados. O ácido cítrico e o TBHQ apresentam excelente sinergia em óleos vegetais.

O uso destes antioxidantes em alimentos é limitado. O TBHQ não é permitido no Canadá e na Comunidade Econômica Européia. No Brasil, o uso destes antioxidantes é controlado pelo Ministério da Saúde que limita 200mg/kg para o BHA e o TBHQ, e 100mg/g para o BHT, como concentrações máximas permitidas.

## OS ANTIOXIDANTES NATURAIS

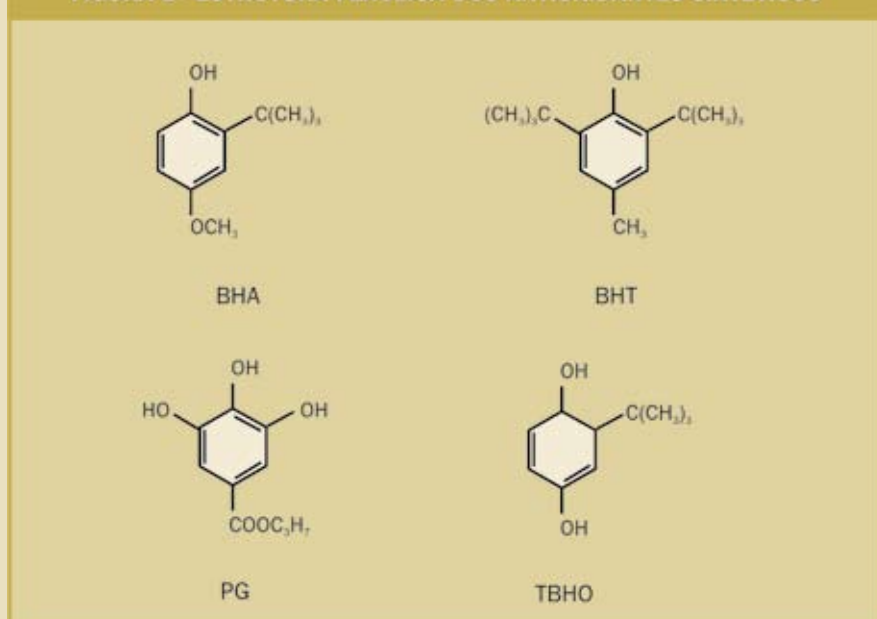
Entre os antioxidantes naturais mais utilizados na indústria alimentícia podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como alecrim e sálvia.

Os tocoferóis, por serem um dos melhores antioxidantes naturais são amplamente aplicados como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados.

A legislação brasileira permite a adição de 300mg/kg de tocoferóis em óleos e gorduras, como aditivos intencionais, com função de antioxidante.

Os tocoferóis estão presentes de forma natural na maioria dos óleos vegetais, em alguns tipos de pescado e atualmente são fabricados por síntese. Existem quatro tipos segundo a localização dos grupos metila no anel:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  (veja Figura 3). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida a capacidade de doar seus hidrogênios

FIGURA 2 - ESTRUTURA FENÓLICA DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS



fenólicos aos radicais livres lipídicos, interrompendo a propagação em cadeia.

A atividade antioxidante relativa dos tocoferóis depende de vários parâmetros, incluindo temperatura, composição e forma da gordura (líquida, emulsão) e concentração de tocoferóis.

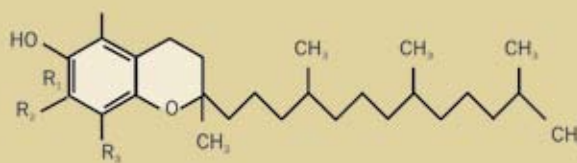
Com relação à temperatura, pesquisas revelaram que essa variável pode ter um efeito significativo no resultado de estudos de oxidação usando esses compostos. A atividade antioxidante relativa dos tocoferóis é  $\delta > \gamma > \beta > \alpha$  em gordura de porco acima de 60 °C, mas essa ordem é alterada para  $\alpha > \gamma > \beta > \delta$  entre 20°C e 40°C. Verifica-se também, que a atividade antioxidante relativa dos tocoferóis em diferentes gorduras armazenadas a 37 °C é  $\gamma = \delta > \alpha$ , o que mostra o efeito do tipo de substrato.

O  $\alpha$ -tocoferol pode atuar como antioxidante ou pró-oxidante, dependendo do sistema testado, da concentração, do tempo de oxidação e do método usado para acompanhar a oxidação; a concentração de tocoferol para otimizar a estabilidade oxidativa de óleo de soja é entre 400 e 600mg/kg.

Tendo como base a formação de hidroperóxidos em óleo de milho o  $\alpha$ -tocoferol exibiu ótima atividade antioxidante em concentrações menores (100mg/kg) do que na correspondente emulsão óleo/água (250 a 500mg/kg). Entretanto, baseando-se na decomposição de hidroperóxidos, medida pela formação de hexanal, a atividade do  $\alpha$ -tocoferol aumentou com a concentração, tanto no óleo quanto na emulsão.

Por outro lado, foram definidas concentrações ótimas de 100mg/kg para  $\alpha$ , 250mg/kg para  $\gamma$  e 500mg/kg para  $\delta$  tocoferóis para aumentar a estabilidade oxidativa de óleos de soja purificados e armazenados no escuro, à temperatura de 55°C. Os tocoferóis apresentaram significantes efeitos pró-oxidantes em concentrações acima destes níveis.

FIGURA 3 - MOLÉCULA DOS TOCOFERÓIS



$\alpha$  - tocoferol:  $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$   
 $\beta$  - tocoferol:  $R_1 = R_3 = CH_3$ ;  $R_2 = H$   
 $\gamma$  - tocoferol:  $R_1 = H$ ;  $R_2 = R_3 = CH_3$   
 $\delta$  - tocoferol:  $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_3 = CH_3$

Os ácidos fenólicos caracterizam-se pela presença de um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, que conferem propriedades antioxidantes. São divididos em três grupos; o primeiro é composto pelos ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono ( $C_6 - C_1$ ). Suas fórmulas gerais e denominações estão representadas na Figura 4. O segundo grupo é formado pelos ácidos cinâmicos, que possuem nove átomos de carbono ( $C_6 - C_3$ ), sendo sete os mais comumente encontrados no reino vegetal (veja Figura 5). As cumarinas são derivadas do ácido cinâmico por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico (veja Figura 6).

Os antioxidantes fenólicos funcionam como seqüestradores de radicais e, algumas vezes, como quelantes de metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na

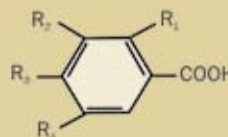
propagação do processo oxidativo. Os produtos intermediários formados pela ação destes antioxidantes são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias.

Diversos estudos foram realizados para verificar o potencial antioxidante dos ácidos fenólicos, com o objetivo de substituir os antioxidantes sintéticos, largamente utilizados na conservação de alimentos lipídicos por aumentarem a vida útil de muitos produtos.

Em um estudo para avaliação do potencial dos ácidos caféico, protocatequínico, *p*-hidroxibenzoico, ferúlico e *p*-cumárico em banha, na concentração de 200mg/kg, utilizando o método Rancimat à temperatura de 90°C, os ácidos caféico e protocatequínico apresentaram atividade antioxidante maior do que o  $\alpha$ -tocoferol e o BHT na mesma concentração.

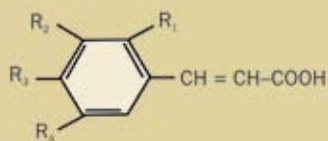
A atividade antioxidante da fração

FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ÁCIDOS BENZÓICOS



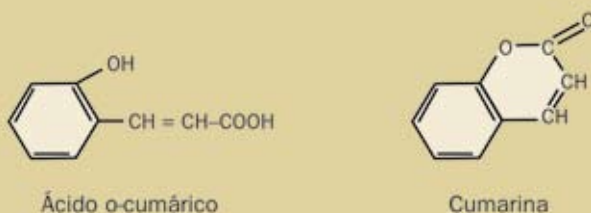
Ácido salicílico:  $R_1 = OH$ ;  $R_2 = R_3 = R_4 = H$   
 Ácido gentísico:  $R_1 = R_4 = OH$ ;  $R_2 = R_3 = H$   
 Ácido *p*-hidroxibenzoico:  $R_1 = R_2 = R_4 = H$ ;  $R_3 = OH$   
 Ácido protocatequínico:  $R_1 = R_4 = H$ ;  $R_3 = OH$   
 Ácido vanílico:  $R_1 = R_4 = H$ ;  $R_3 = OCH_3$ ;  $R_2 = OH$   
 Ácido gálico:  $R_1 = H$ ;  $R_2 = R_3 = R_4 = OH$   
 Ácido síringico:  $R_1 = H$ ;  $R_2 = R_4 = OCH_3$ ;  $R_3 = OH$

FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS CINÂMICOS



Ácido cinâmico:  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$   
Ácido *o*-cumárico:  $R_1 = OH$ ;  $R_2 = R_3 = R_4 = H$   
Ácido *m*-cumárico:  $R_1 = R_2 = R_4 = H$ ;  $R_3 = OH$   
Ácido *p*-cumárico:  $R_1 = R_2 = R_4 = H$ ;  $R_3 = OH$   
Ácido caféico:  $R_1 = R_4 = H$ ;  $R_2 = R_3 = OH$   
Ácido ferúlico:  $R_1 = R_4 = H$ ;  $R_2 = OCH_3$ ;  $R_3 = OH$   
Ácido sinápico:  $R_1 = H$ ;  $R_2 = R_4 = OCH_3$ ;  $R_3 = OH$

FIGURA 6 - ESTUTURA QUÍMICA DAS CUMARINAS



Ácido *o*-cumárico

Cumarina

polar contida em óleo de oliva refinado foi testada nele mesmo através do método de Shall (estufa a 60°C, na ausência de luz), determinando-se o índice de peróxido como indicador do processo oxidativo. O extrato contendo a fração polar era constituído praticamente por compostos fenólicos, em particular por ácidos fenólicos. Os resultados mostraram uma certa ação por parte da fração polar do óleo de oliva, mas esta foi inferior à do BHT, ambos utilizados na dosagem de 200mg/kg. Foi testada também a atividade antioxidante de cada ácido fenólico contido na fração polar, individualmente, utilizando a mesma metodologia. O ácido caféico mostrou uma atuação maior do que a do BHT, enquanto os ácidos protocatequínico e siríngico, apesar de terem apresentado atividade, foram inferiores ao BHT. Por outro lado, os ácidos *o*-cumárico, *p*-cumárico, *p*-hidroxibenzóico e vanílico demonstraram pouca ou nenhuma propriedade antioxidante.

Na tentativa de elucidar as diferenças de potencial existentes entre os ácidos fenólicos, foi realizada uma comparação quantitativa do comportamento cinético da inibição da oxidação de alguns ácidos benzóicos (ácidos *p*-hidroxibenzóico, vanílico, siríngico, e 3,4-diidroxibenzóico) e cinâmicos (ácidos *p*-cumárico, ferúlico, sinápico e caféico) quando aplicados em banha aquecida a 100 °C, com retirada de amostras em intervalos de tempo definidos para análise. Concluiu-se que, no caso dos ácidos benzóicos, a hidroxila presente na molécula do ácido *p*-hidroxibenzóico não conferiu a este nenhuma propriedade antioxidante. Já a metoxila presente com a hidroxila no ácido vanílico conferiu a ele uma pequena atividade antioxidante. No caso do ácido siríngico, que possui dois grupamentos de metoxila, a ação foi ainda maior. Com referência aos ácidos cinâmicos, a presença de metoxila adjacente à hidroxila, como ocorre no ácido ferúlico, aumentou o período de indução da oxidação

duas vezes em relação ao controle. O período de indução foi ainda maior com a presença de duas metoxilas, como ocorre no ácido sinápico. Entretanto, o maior potencial antioxidante foi encontrado quando havia duas hidroxilas nas posições 3 e 4, estrutura apresentada pelos ácidos caféico e 3,4-diidroxibenzóico. Portanto, a atividade antioxidante dos compostos estudados apresentou a seguinte ordem: ácido caféico > 3,4-diidroxibenzóico > sinápico > siríngico > ferúlico > *p*-cumárico > vanílico.

Em estudos de ácidos fenólicos presentes em grãos de soja, quatro ácidos apresentaram atividade oxidante significativa quando aplicados em óleo de soja: ácidos clorogênico, caféico, *p*-cumárico e ferúlico, tendo este último a maior atividade antioxidante. A oxidação foi acompanhada através da determinação do índice de peróxido.

Muitas especiarias têm sido estudadas e tem-se observado que o alecrim e o orégano possuem forte atividade antioxidante<sup>49</sup>. Vários compostos fenólicos têm sido isolados do alecrim (carnosol, rosmanol, rosmaridifenol e rosmariquinona) e do orégano (glucosídeos, ácidos fenólicos e derivados terpenos).

## OS TIPOS DE ANTIOXIDANTES

Como o próprio nome diz, antioxidantes são substâncias capazes de agir contra os danos normais causados pelos efeitos do processo fisiológico de oxidação no tecido animal. Nutrientes (vitaminas e minerais) e enzimas (proteínas no corpo que ajudam as reações químicas) são antioxidantes. Acredita-se que os antioxidantes ajudam na prevenção do desenvolvimento de doenças crônicas como o câncer, doenças cardíacas, derrame, Mal de Alzheimer, artrite reumatóide e catarata.

O estresse oxidativo ocorre quando a produção de moléculas prejudiciais, chamadas de radicais livres, está além da capacidade

protetora das defesas antioxidantes. Os radicais livres são átomos quimicamente ativos ou moléculas que apresentam um número ímpar de elétrons na sua órbita externa. Exemplos de radicais livres são o ânion superóxido, o radical hidroxila, os metais de transição, como o ferro e o cobre, o ácido nítrico e o ozônio. Os radicais livres contêm oxigênio conhecido como espécies reativas de oxigênio (ROS), que são os radicais livres biologicamente mais importantes. Os ROS incluem os radicais superóxidos e o radical hidroxila mais os derivados do oxigênio que não contêm elétrons ímpares, como o peróxido de hidrogênio e o oxigênio singleto.

Como têm um ou mais elétrons ímpares, os radicais livres são altamente instáveis. Eles vasculham o seu corpo para se apropriar ou doar elétrons e, por esta razão, prejudicam as células, proteínas e DNA (material genético). O mesmo processo oxidativo também causa o ranço no óleo, a cor marrom em maçãs descascadas e a ferrugem no ferro.

#### NUTRIENTES ANTIOXIDANTES

Cada nutriente é único em termos de estrutura e função antioxidante.

A **vitamina E** é um nome genérico para todos os elementos (até o momento, foram identificados oito deles) que apresentam atividade biológica do isômero  $\alpha$ -tocoferol. Um isômero tem duas ou mais moléculas com a mesma fórmula química e arranjos atômicos diferentes. O  $\alpha$ -tocoferol, o mais conhecido e disponível isômero do mercado, tem maior biopotência (maior efeito no corpo). Por ser solúvel em gorduras, está em uma posição única para proteger as membranas das células, que são em sua grande maioria compostas de ácidos gordurosos, dos danos causados pelos radicais livres. Também protege as gorduras em lipoproteínas de baixa densidade (LDLs ou colesterol “ruim”) da oxidação.

A **vitamina C**, também conhecida

como ácido ascórbico, é solúvel em água. Sendo assim, procura por radicais livres que estão em um meio aquoso (líquido), como o que está dentro das células. A vitamina C funciona sinergicamente com a vitamina E para eliminar os radicais livres. A vitamina C também regenera a forma reduzida (estável) da vitamina E.

O **beta-caroteno** também é uma vitamina solúvel em água e é amplamente estudada entre os 600 carotenóides identificados até o momento. Ela é encarada como a melhor eliminadora do oxigênio singleto, que é uma forma energizada, mas sem carga do oxigênio, que é tóxica para as células. O beta-caroteno é excelente para procurar por radicais livres em uma concentração de oxigênio baixa.

O **selênio** é um elemento essencial. É um mineral que precisamos consumir em pequenas quantidades e sem o qual não poderíamos sobreviver. Ele forma o centro ativo de várias

enzimas antioxidantes incluindo a glutatona peroxidase.

Similar ao selênio, os minerais manganês e zinco são microelementos que formam uma parte essencial das várias enzimas antioxidantes.

#### ENZIMAS ANTIOXIDANTES

As enzimas antioxidantes superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e glutatona peroxidase (GPx) servem como linha primária de defesa na destruição dos radicais livres.

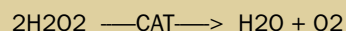
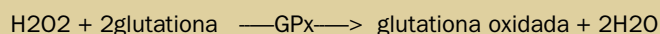
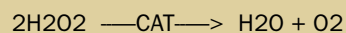
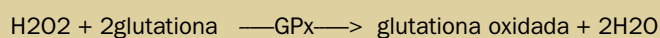
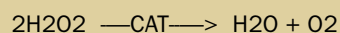
O SOD primeiro reduz (adiciona um elétron), o radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), para formar peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>).

A catalase e a GPx então trabalham simultaneamente com a proteína glutatona para reduzir o peróxido de hidrogênio e por fim produzir água (veja Quadro I).

A glutatona oxidada é então reduzida por uma outra enzima oxidante - a glutatona redutase.

Juntas, elas consertam o DNA oxidado, reduzem a proteína oxidada

#### QUADRO I - CATALASE E GPX TRABALHANDO SIMULTANEAMENTE COM A PROTEÍNA GLUTATONA



# Dossiê antioxidantes

e destroem os lipídios oxidados, substâncias parecidas com gordura que são componentes das membranas das células. Várias outras enzimas agem como um mecanismo de defesa antioxidante secundário para proteger você de futuros danos.

## FLAVONÓIDES ANTIOXIDANTES

Entre os antioxidantes presentes nos vegetais, os mais ativos e freqüentemente encontrados são os compostos fenólicos, tais como os flavonóides. As propriedades benéficas desses compostos podem ser atribuídas à sua capacidade de seqüestrar os radicais livres. Os compostos fenólicos mais estudados são: o ácido caféico, o ácido gálico e o ácido elágico. Esses compostos de considerável importância na dieta podem inibir o processo de peroxidação lipídica.

O ácido elágico, encontrado

controvérsia sobre o mecanismo de ação dos flavonóides. Os flavonóides atuam como antioxidantes na inativação dos radicais livres, em ambos os compartimentos celulares lipofílico e hidrofílico. Esses compostos têm a capacidade de doar átomos de hidrogênio e portanto, inibir as reações em cadeia provocadas pelos radicais livres. Os flavonóides mais investigados são: a quercetina, a miricetina, a rutina e a naringenina.

A quercetina está presente nas frutas e vegetais, e é o flavonóide mais abundante encontrado no vinho tinto. Entretanto, esse antioxidante pode reagir com ferro e tornar-se um pró-oxidante.

Os flavonóides miricetina, quercetina e rutina foram mais efetivos do que a vitamina C na inibição dos danos oxidativos induzidos pelo

## MINERAIS ANTIOXIDANTES

O estresse oxidativo tem sido freqüentemente relacionado às fases de iniciação e promoção do processo de carcinogênese. As enzimas antioxidantes, dependentes de selênio e zinco, que antagonizam esse processo estão em níveis baixos nas células tumorais.

Tem sido demonstrado que os tumores apresentam menores concentrações da enzima superóxido dismutase dependente de zinco e cobre em comparação aos tecidos normais. Além do selênio, o zinco é freqüentemente mencionado na literatura como um mineral “antioxidante” envolvido nos mecanismos celulares de defesa contra os radicais livres.

Níveis reduzidos de selênio, um elemento traço essencial para os seres humanos e animais, nas células

**Como o próprio nome diz, antioxidantes são substâncias capazes de agir contra os danos normais causados pelos efeitos do processo fisiológico de oxidação no tecido animal.**

principalmente na uva, morango e nozes, tem sido efetivo na prevenção do desenvolvimento do câncer induzido pelas substâncias do cigarro.

A curcumina, um composto fenólico usado como corante de alimentos, é um antioxidante natural derivado da cúrcuma (*Curcuma longa*) que tem sido extensivamente investigado. A curcumina seqüestra os radicais livres e inibe a peroxidação lipídica, agindo na proteção celular das macromoléculas celulares, incluindo o DNA, dos danos oxidativos.

Os compostos fenólicos podem inibir os processos da oxidação em certos sistemas, mas isso não significa que eles possam proteger as células e os tecidos de todos os tipos de danos oxidativos. Esses compostos podem apresentar atividade pró-oxidante em determinadas condições.

Existe na literatura muita

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no DNA de linfócitos humanos (Noroozi et al., 1998).

(-)-epicatequina e rutina apresentaram atividade antioxidante sobre o OH· superior ao antioxidante manitol, um conhecido seqüestrador de radicais hidroxila.

Outros flavonóides naturais, (-)-epicatequina e (-)-epigallocatequina, com propriedades antioxidantes e inibidores do processo de carcinogênese, são encontrados no chá verde e em menores concentrações no chá preto.

Foi encontrada uma relação inversa entre o consumo de flavonóides na dieta e o desenvolvimento de tumores em indivíduos na faixa etária de 50 anos e não-fumantes. Observou-se que entre as muitas fontes de flavonóides da dieta, o consumo de maçãs apresentou os melhores resultados na prevenção do desenvolvimento de tumores no pulmão.

e tecidos tem como consequência concentrações menores da enzima antioxidante glutathione peroxidase, resultando em maior suscetibilidade das células e do organismo aos danos oxidativos induzidos pelos radicais livres. Há na literatura evidências de que a deficiência de selênio é um fator importante de predisposição no desenvolvimento de tumores.

Os estudos epidemiológicos mostram a relação inversa entre os níveis de selênio no plasma e a incidência de câncer. Dados epidemiológicos também mostraram que o selênio pode interagir com as vitaminas A e E na prevenção do desenvolvimento de tumores e na terapia da Síndrome de Imunodeficiência Adquirida (AIDS). Entretanto, outros resultados mostraram que a suplementação com esse mineral “antioxidante”

**QUADRO II - INGESTÃO DIETÉTICA DE REFERÊNCIA PARA A VITAMINA C, VITAMINA E, SELÊNIO E CAROTENÓIDES**

Antioxidante	RDA (adultos)	Nível máximo (adultos)	Comentário
<b>Vitamina E</b>	15 mg	1,070 mg de vitamina E natural 785 mg de vitamina E sintética	Quantidades maiores prejudicam a coagulação do sangue, aumentando a probabilidade de hemorragia.
<b>Vitamina C</b>	Mulheres: 75 mg Homens: 90 mg	2 mil mg	Quantidades maiores podem levar à diarreia e outros distúrbios gastrointestinais. Superdosagens podem levar ao câncer, arteriosclerose e pedras nos rins.
<b>Beta-caroteno</b>	Nenhum	Nenhum	Altas dosagens tornam a pele laranja-amarelada (hiperbetacarotemia), mas não há toxicidade. Entretanto, as pesquisas indicam que não é recomendável o consumo de doses de beta-caroteno além do que já existe em uma multivitamina e na sua dieta regular.
<b>Selênio</b>	55 mcg	400 mcg	Doses maiores podem causar a perda de cabelos, rachaduras na pele, fadiga, distúrbios gastrointestinais e anormalidades no sistema nervoso.

pode aumentar os processos de carcinogênese, recomendando cautela na administração de selênio para os seres humanos.

**OUTROS ANTIOXIDANTES**

Além das enzimas, vitaminas e minerais, existem outros nutrientes e compostos que têm propriedades antioxidantes. Entre eles está a coenzima Q10 (CoQ10 ou ubiquinona), que é essencial para a produção de energia e proteção do corpo contra radicais livres destrutivos. O ácido úrico, um produto do metabolismo do DNA, é reconhecido como um importante antioxidante. Além disso, as substâncias em plantas chamadas fitoquímicos estão sendo estudadas por suas atividades antioxidantes e o potencial de estímulo à saúde.

**DOSAGEM CERTA**

A *American Heart Association* (Associação Americana do Coração), por exemplo, não recomenda o uso dos suplementos antioxidantes “até que mais informações sejam compiladas”, mas ao invés disto, sugere que as pessoas “comam diariamente uma variedade de

alimentos de todos os grupos básicos”. Mais do que isso, em abril de 2000, a *Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine* (Comitê de Nutrição e Alimentos do Instituto de Medicina), um conselho que é parte da *National Academy of Sciences* (Academia Nacional de Ciências), relatou que a vitamina C, a vitamina E, o selênio e os carotenóides como o beta-caroteno, deveriam vir dos alimentos e não dos suplementos. Depois de examinar os dados disponíveis sobre os efeitos benéficos e prejudiciais dos antioxidantes na saúde, a diretoria concluiu que não existe evidência para dar suporte ao uso de altas doses destes nutrientes para combater as doenças crônicas. Na realidade, o conselho advertiu que altas doses de antioxidantes podem conduzir a problemas de saúde, incluindo a diarreia, sangramento e o risco de reações tóxicas.

Desde 1941, a *Food and Nutrition Board* tem determinado os tipos e quantidades de nutrientes que são necessários para uma dieta saudável, analisando a literatura científica, considerando como os nutrientes protegem contra as

doenças e interpretando dados do consumo de nutrientes. Para cada tipo de nutriente, a Diretoria estabelece uma Quantidade Dietética Recomendada (RDA) que é um objetivo de ingestão diário para quase todos (98%) indivíduos saudáveis e um “nível de ingestão máximo tolerável” (UL) que é a quantidade máxima de um nutriente que um indivíduo saudável pode ingerir a cada dia sem o risco de efeitos adversos a saúde. Em alguns casos, a Diretoria decide que não existe evidência suficiente para determinar qual a quantidade de um nutriente específico é essencial ou prejudicial a saúde.

Ao longo dos últimos anos, a Diretoria tem atualizado e expandido o sistema para determinar os valores do RDA e o do UL que são agora coletivamente chamados de Ingestão Dietética de Referência ou DRIs. As seguintes recomendações foram feitas para o consumo de antioxidantes no relatório de 2000 chamado de “Ingestão Dietética de Referência para a vitamina C, vitamina E, selênio e carotenóides”, conforme mostra o Quadro 2.



# ANTIOXIDANTES NATURAIS: A NATUREZA FORTALECIDA COM A CIÊNCIA

## EXTRATO DE ALECRIM

O alecrim é utilizado há mais de mil anos como condimento e é conhecido por suas propriedades terapêuticas. As propriedades antioxidantes do extrato de alecrim foram amplamente estudadas e sua eficácia tem sido comprovada na conservação da vida útil dos alimentos. Na indústria alimentícia, o extrato de alecrim é uma excelente alternativa de antioxidante natural.

O extrato de alecrim é um produto natural, seguro do ponto de vista alimentício e sem limites de uso, característica importante para a aplicação em novos desenvolvimentos de alimentos industrializados.

Atualmente, o extrato de alecrim tem grande aceitação na indústria de produtos cárneos como ingrediente para controlar a oxidação dos lipídios. Um dos fatores limitantes para sua utilização em outros segmentos da indústria alimentícia

é a mudança de sabor que produz nos alimentos.

Novas tecnologias na extração e a padronização do extrato com baixa intensidade de sabor permitem que hoje este seja aplicado em qualquer segmento da indústria alimentícia.

Por tratar-se de um produto natural, o grande desafio da indústria processadora de extratos é a padronização da atividade antioxidante, fator que garante o desempenho do produto.

Os diterpenos fenólicos, principalmente o carnosol e o ácido carnósico, são responsáveis por 90% da atividade protetora do extrato de

alecrim. Na busca de uma melhor qualidade do produto, a Danisco tem investido no desenvolvimento de um método eficiente para sua quantificação. Isso lhe permite uma padronização dos componentes ativos do extrato de alecrim.

Além da padronização do extrato, a Danisco também melhorou a qualidade e versatilidade de seus produtos. Hoje está disponível no mercado extratos de alecrim em pó, lipossolúveis e hidrossolúveis (veja Tabela 1).

O segundo grande desafio da indústria é o controle dos componentes aromáticos responsáveis pelo sabor.

TABELA 1 - LINHA DE PRODUTOS DANISCO - EXTRATO DE ALECRIM

Produto	Forma e Solubilidade
Extrato de alecrim Guardian™ 40	Líquido - lipossolúvel
Extrato de alecrim Guardian™ 09	Líquido - hidrossolúvel
Extrato de alecrim Guardian™ 10	Em pó - hidrossolúvel

**TABELA 2 - LINHA DE PRODUTOS DANISCO -  
EXTRATO DE ALECRIM COM BAIXA INTENSIDADE DE SABOR**

Produto	Forma e Solubilidade
Extrato de alecrim Guardian™ 201	Líquido lipossolúvel Baixa intensidade de sabor
Extrato de alecrim Guardian™ 202	Líquido hidrossolúvel Baixa intensidade de sabor

A diminuição da intensidade do sabor amplia o uso do extrato em alimentos industrializados. A Danisco desenvolveu uma tecnologia que permite padronizar e controlar os componentes aromáticos do extrato. Dois novos produtos contendo menos componentes aromáticos e sem diminuição da atividade antioxidante foram lançados no mercado (veja Tabela 2).

Os veículos da linha de produtos de extrato de alecrim Guardian™ facilitam o uso e garantem uma melhor distribuição do antioxidante no produto final. A Danisco constantemente investe em pesquisa para melhorar as atividades antioxidantes, solubilidade e controle do aroma do extrato de alecrim.

A linha de extratos de alecrim Guardian™ possibilita a aplicação do produto em qualquer segmento da indústria alimentícia, como produtos forneados, margarinas, maioneses, pratos prontos, além dos produtos de carne.

#### VANTAGENS

- Alternativa natural para os antioxidantes sintéticos;
- Padronização da atividade antioxidante;
- Controle de intensidade de aroma;
- Extensão da vida útil.

#### EXTRATO DE CHÁ VERDE

A planta original do chá (*Camellia sinensis* L.) é um loureiro perene que cresce nas regiões tropical e temperada da Ásia. É cultivado em mais de 20 países da Ásia, África e América do Sul. Duas variedades principais de *C. sinensis* são cultivadas: *sinensis* (folhas largas, tronco alto) e *assamica* (folhas pequenas, tronco em forma de arbusto). Os chás verdes, preto e *oolong* são originários de *C. sinensis*. Contudo, os diferentes tipos de chá são classificados de acordo com o grau de fermentação que ocorre durante o processo: o chá verde não é fermentado; o chá *oolong* é semi-fermentado e o chá preto é totalmente fermentado. Para o chá verde, folhas recém colhidas são colocadas no vapor para desativar a oxidase do polifenol e, como resultado, prevenir a oxidação de catequinas. Além disso, para prevenir a degradação do polifenol, o processo a vapor também protege contra a degradação enzimática das vitaminas. Através dos processos de separação, purificação, concentração e secagem é produzido um extrato de chá verde altamente concentrado, com baixa intensidade de sabor.

O extrato de chá verde contém diversos componentes polifenólicos com atividade antioxidante,

## As propriedades antioxidantes do extrato de alecrim foram amplamente estudadas.

contudo, o mais importante são as catequinas, onde a epigallocatequina-3-galato (EGCG), e a epicatequina-3-galato (ECG) são os componentes antioxidantes mais efetivos. Outros componentes antioxidantes ativos de chá verde incluem outras catequinas, como a epicatequina e a epigallocatequina.

O extrato de chá verde Guardian™ é orientado para o segmento de carnes.

As áreas de aplicação onde podem ser utilizadas para retardar a oxidação e conseqüentemente, prolongar o tempo de armazenamento dos alimentos prontos, como: nuggets de frango, corte de carnes pré-assadas, hambúrguer e seus derivados, tiras de frango, salsicha tipo Frankfurt, mortadela entre outros.

A Tabela 3 mostra a linha de produtos Danisco - chá verde Guardian™.

#### VANTAGENS

- Alternativa natural para os antioxidantes sintéticos;
- Padronização da atividade antioxidante;
- Extensão da vida útil.

O desenvolvimento de ingredientes seguros e naturais é uma necessidade da indústria para satisfazer as novas exigências do consumidor moderno. Seguindo esta tendência, a Danisco trabalha ativamente na busca de novas tecnologias de extratos naturais para os alimentos.

**TABELA 3 - LINHA DE PRODUTOS DANISCO -  
EXTRATO DE CHÁ VERDE GUARDIAN™**

Produto	Forma e Solubilidade	Veículo
Extrato de chá verde Guardian™ 20 M	Em pó - hidrossolúvel	Maltodextrina
Extrato de chá verde Guardian™ 20 S	Em pó - hidrossolúvel	Sal

**DANISCO**

First you add knowledge...

Danisco do Brasil Ltda.

[daniscocare4u.com](http://daniscocare4u.com)

## ANTIOXIDANTES NA NATUREZA

Torna-se cada vez mais popular a importância do consumo de frutas e verduras para a manutenção da saúde do nosso organismo, pois além de estarem fornecendo componentes essenciais da nossa dieta, como vitaminas, minerais, fibras e carboidratos, também nos fornecem outros componentes biologicamente ativos, conhecidos como fitoquímicos.

Muitos destes fitoquímicos atuam como poderosos antioxidantes, protegendo as células e órgãos da ação destrutiva dos radicais livres. Esses perigosos compostos são moléculas oxigenadas tóxicas produzidas no organismo por diversos fatores, tais como consumo de cigarro, exposição a luz solar e raios X e ar poluído; sua produção é ativada de forma freqüente através das funções normais do nosso metabolismo. Os radicais livres são capazes de oxidar moléculas em nosso organismo causando a destruição e envelhecimento de nossas células. No decorrer da idade, os radicais livres estão envolvidos em uma série de problemas que vão desde a catarata, problemas cardiovasculares até o câncer. Neste contexto de alimentos ricos em antioxidantes, o Brasil, devido a sua rica biodiversidade, é um país privilegiado e vem se destacando no cenário mundial devido a existência de diversas espécies de frutas e plantas, cada uma delas com diferentes atrativos, como cor, aroma e formato,

mas, principalmente, devido ao seu valor nutricional e riqueza em ativos antioxidantes (veja Tabela abaixo).

Por estas características, produtos que apresentem este apelo nutricional são bem aceitos pelos consumidores que buscam alimentos saudáveis. Em seu portfólio, a Duas Rodas Industrial apresenta alguns produtos como extratos naturais e desidratados de frutas padronizados em ativos antioxidantes. Dentre as frutas e plantas mais exploradas com esta ação antioxidante estão o açaí, a acerola, a pitanga, o mate verde, o café verde e o guaraná, entre outros.

No fim da década de 90, o açaí (*Euterpe oleracea*) deixou de ser mais uma fruta exótica da Amazônia e conquistou adeptos em todas as regiões do Brasil, sendo considerada a fruta símbolo pela “geração saúde”. Por

ser uma excelente fonte de energia, a polpa ou suco de açaí misturado com guaraná é parte do cardápio de esportistas, e esta mistura está cada vez mais difundida pelo mundo.

Dentre as frutas da Amazônia, o açaí é uma das mais nutritivas. Contém alta concentração de fibras (que contribuem para o bom funcionamento do aparelho digestivo), de antocianinas (compostos fenólicos também encontrados no vinho tinto com propriedades antioxidantes), de minerais cálcio e potássio, além de vitamina E. Na Ilha de Marajó, Norte do Brasil, o açaí é oferecido como substituto do leite, devido a sua alta concentração de cálcio.

Mundialmente, o açaí é conhecido como uma superfruta ou superalimento por motivos, como:

Contém considerável concentração

TABELA - FRUTAS E PLANTAS COM ATIVOS ANTIOXIDANTES

Alimento ou derivado	Componente com ação antioxidante
Açaí, Cacau, Guaraná, Chá verde, Chá branco, Chá vermelho	Polifenóis (catequinas, taninos)
Café verde, Mate, Alecrim	Ácidos fenólicos (ácidos clorogênico, ácido rosmarínico)
Açaí, uva, morango, Hibisco	Antocianinas
Tomate, pitanga, buriti	Carotenóides (licopeno, $\beta$ -caroteno)
Acerola, camu-camu, frutas cítricas	

de antioxidantes que ajudam a combater o envelhecimento precoce, com 10 vezes mais antioxidantes do que a uva e 10 a 30 vezes mais antocianinas do que o vinho tinto;

Possui sinergia de gorduras monoinsaturadas, fibras e fitoesteróis que auxiliam na proteção cardiovascular e saúde do sistema digestivo;

Complexo de aminoácidos essenciais em conjunto com minerais, vitais para contração e regeneração muscular.

Outra fruta bastante consumida em nosso País e muito nutritiva é a acerola (*Malpighia glabra*), a qual contém concentrações consideráveis de ácido ascórbico (vitamina C) em sua composição. Ela é originária do Mar das Antilhas, Norte da América do Sul e América Central e vem sendo amplamente cultivada e consumida no Brasil e em outros países. Além da vitamina C, esta fruta também é rica em caroteno (vitamina A), tiamina (vitamina B1), riboflavina (vitamina B2), niacina, cálcio, fósforo e ferro, além dos açúcares.

Sabe-se hoje que, pela concentração de ácido ascórbico que contém, o qual age principalmente como antioxidante, a acerola não é apenas indicada na manutenção da saúde, como também evita a debilidade, a irritabilidade, a fadiga, a perda de apetite, além de diminuir a ocorrência de doenças infecciosas, dores musculares e articulares.

O guaraná (*Paullinia cupana*), planta nativa do Brasil e cultivada em toda região amazônica, é conhecido por sua ação estimulante devido aos altos teores de cafeína encontrados em suas sementes.

Mas também é importante salientar a presença de compostos fenólicos nas sementes de guaraná, principalmente as catequinas e os taninos, os quais são também ingredientes funcionais importantes, pois atuam como antioxidantes, protegendo o organismo contra os efeitos dos radicais livres, auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares, diabetes e envelhecimento acelerado.



As principais aplicações do extrato de guaraná na indústria de bebidas são refrescos, refrigerantes e bebidas energéticas. Também pode ser aplicado em suplementos alimentares, *snacks*, barras de cereais, gomas de mascar e balas.

Ainda considerando-se a ação antioxidante, atuante sobre radicais livres tão devastadores sobre o organismo humano, cabe citar a ação do extrato de café verde (*Coffea arabica*). O café, antes de passar pelo processo de torrefação, é rico em compostos fenólicos, principalmente ácidos, dentre os quais podemos citar o ácido clorogênico, ácido caféico e ácido ferúlico, além das catequinas.



Em um estudo realizado na Suécia, a atividade antioxidante do chá verde, cacau, chás diversos e café foram avaliados. Cientistas analisaram o efeito antioxidante destas plantas sobre o LDL (colesterol de baixa densidade) e confirmaram o efeito antioxidante do café, concluindo ser esta planta quatro vezes mais ativa do que o chá verde.

Outra planta brasileira que apresenta altas concentrações de componentes polifenólicos e, conseqüentemente, atividade antioxidante é o mate (*Ilex paraguariensis*). Além de proporcionar aos alimentos um sabor diferenciado, os extratos de mate contém componentes, como catequinas e ácidos fenólicos,

principalmente os ácidos clorogênicos, os quais são compostos naturais conhecidos por sua capacidade de combater os temidos radicais livres.

A Duas Rodas Industrial, uma das principais indústrias produtoras de matérias-primas para alimentos e bebidas da América Latina, atenta às necessidades do consumidor atual, oferece uma ampla linha de extratos naturais, na forma pó e líquida, e desidratados, padronizados em fitoquímicos. Na linha de produtos derivados de açaí e acerola, os extratos, sucos concentrados e desidratados passam por rigorosos controles de processo e análises para padronização de seus ativos. Nos produtos de açaí há a avaliação do teor de cianidinas totais através de CLAE ou HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência -, que é uma metodologia reconhecida internacionalmente para a quantificação de substâncias fitoquímicas. Outro diferencial dos produtos de açaí Duas Rodas, é a disponibilidade de informações, pois já foram estudadas algumas aplicações destes produtos em bebidas que passam por processo UHT (*Ultra High Temperature*), demonstrando a manutenção de seu poder antioxidante. Nos produtos derivados de acerola, quantifica-se a vitamina C, podendo-se alcançar teores de 17,00 g/100g desta vitamina no desidratado da fruta, demonstrando um elevado poder antioxidante.

As linhas de extratos naturais e desidratados da Duas Rodas obedece a rigorosos padrões de produção, garantindo qualidade total aos ingredientes utilizados no produto final. Como consequência, a empresa é reconhecida por selos e certificados que atestam o cuidado e a preocupação com a preservação ambiental.

Karina L. da Silva Messias é do departamento de Inovação da Duas Rodas Industrial.



**Duas Rodas Industrial Ltda.**

[www.duasrodas.com.br](http://www.duasrodas.com.br)

# OS EFEITOS ANTIOXIDANTES DO CHÁ ROOIBOS

Atualmente, os antioxidantes chamam atenção quando o assunto é saúde; um dos temas do momento. E um chá de erva chamado rooibos está se tornando especialmente popular, porque está sendo introduzido no mercado como uma bebida saudável com elevado teor de antioxidantes. A planta rooibos (*Aspalathus linearis*) é um arbusto com flores de origem Sul-Africana usado para fazer um chá de sabor suave, que não tem cafeína, pouquíssimo tanino e uma quantidade significativa de antioxidantes polifenóis. Embora este chá seja novidade para os americanos, tem sido produzido há muitas gerações na região da montanha Cedaberg, localizada na África do Sul. Os distribuidores estão promovendo o chá pelos seus diversos benefícios à saúde, citando estudos recentes que mostram que alguns antioxidantes encontrados no chá rooibos podem prevenir câncer, doenças cardiovasculares e derrames. Quais são as evidências para a utilização destes *claims*?

## UM COMENTÁRIO SOBRE A TERMINOLOGIA DE CHÁS

Originalmente, a palavra chá foi denominada para as infusões feitas das folhas de *Camellia Sinensis*. Em relação às infusões feitas de ervas, tais como o rooibos, eram denominadas *tisanes*. Ao longo do tempo, entretanto, a utilização da palavra chá foi ampliada, incluindo infusões de ervas, sendo este o uso mais atualizado. Frequentemente, o rooibos é referido como chá vermelho, porque resulta em um chá vermelho-colorido vibrante, o que pode ser muito

confuso, porque o chá preto e o chá da erva *hibiscus* são também, às vezes, chamados de chá vermelho.

## ROOIBOS E OS ANTIOXIDANTES

Os radicais livres (moléculas instáveis que perderam um elétron) podem danificar o DNA nas células, desenvolvendo câncer, bem como podem oxidar o colesterol, obstruindo vasos sanguíneos e levando a um ataque cardíaco ou a um derrame. Os antioxidantes podem se ligar aos radicais livres antes que eles causem danos. Alguns antioxidantes são chamados de polifenóis porque estas substâncias contêm um anel fenólico em sua estrutura química. Os polifenóis são comuns nas plantas; atuam como pigmentos e protetor solar, como repelentes para insetos, como antimicrobianos e antioxidantes. O grupo dos polifenóis é dividido em subgrupos, que incluem os flavonóides e os ácidos fenólicos. Os polifenóis também podem ser classificados como monômeros (moléculas que contêm uma única unidade) ou polímeros (moléculas maiores que contêm mais de uma unidade). Como descrito anteriormente, estudos de laboratório mostram que o chá de rooibos contém polifenóis antioxidantes, incluindo os flavonóides e os ácidos fenólicos, que são poderosos neutralizadores dos radicais livres.

## FLAVONÓIDES

Os polifenóis antioxidantes identificados no chá de rooibos incluem os flavonóides monômeros aspalatina, notofagina, quercitrina, rutina,

isoquercitrina, orientina, isoorientina, luteolina, vitexina, isovitexina e o chrysoeriol. Atualmente, o rooibos é a única fonte natural conhecida de aspalatina. As notofaginas possuem estrutura similar às aspalatinas; foram também identificadas em somente uma outra fonte natural além do rooibos, o *heartwood* da *red beech tree*, que é originária da Nova Zelândia (veja Tabela na próxima página)

Análises recentes de rooibos fermentados mediram os níveis de todos os flavonóides listados acima, exceto da notofagina. Dos dez flavonóides analisados, os três que ocorreram em maiores quantidades foram a aspalatina, a rutina e a orientina, seguido pela isoorientina e pela isoquercitrina. A notofagina foi identificada através da espectrometria de massa, mas não foi determinada devido à inexistência de um valor padrão. Estima-se que a quantidade de notofagina em rooibos seja aproximadamente três vezes menor do que a da aspalatina. A aspalatina e a notofagina estão presentes relativamente em grandes quantidades no chá de rooibos não fermentados, mas algumas aspalatinas e notofaginas são oxidadas a outras substâncias durante a fermentação; assim, os rooibos fermentados contêm menos aspalatina e notofagina do que os rooibos não fermentados. A mudança na composição de polifenóis é a razão pela qual ocorre mudança de cor no chá com a fermentação.

## ÁCIDOS FENÓLICOS

Além dos flavonóides, os rooibos

também possuem ácidos fenólicos que apresentam atividade antioxidante. Da mesma forma que os flavonóides, os ácidos fenólicos são as substâncias do polifenol encontradas nas frutas, nos vegetais e nos grãos. Os ácidos fenólicos identificados no chá de rooibos, por ordem decrescente de atividade antioxidante, conforme medição em estudo com o tradicional ensaio de neutralização de 1.1 diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), incluem o ácido caféico, ácido protocatecuico, ácido siríngico, ácido ferúlico, ácido vanílico, ácido p-hidroxibenzóico, e ácido p-cumárico. Utilizando o ensaio DPPH, o ácido caféico apresentou tanta atividade antioxidante quanto os flavonóides testados que apresentaram maior potencial antioxidante (quercitrina, isoquercitrina e aspalatina).

## ÍNDICE TOTAL DE POLIFENOL

Apesar dos *claims* que têm sido veiculados, uma porção do chá de rooibos tem menos polifenóis totais do que a mesma porção do chá verde ou preto. O tamanho da porção varia, mas para finalidades de comparação a porção de 150ml a 200ml é geralmente utilizada. Elizabeth Joubert, Ph.D., pesquisadora especialista do *ARC Infruitec-Nietvoorbij* da África do Sul, perita em rooibos, afirma que o índice total de polifenol em uma porção média de 150ml a 200 ml de chá de rooibos pode atingir de 60mg a 80mg, dependendo de fatores como tempo de “molho” e quantidade de folhas utilizadas. Para a comparação, um estudo revelou que para folhas de chá preto que ficaram de “molho” por 1 a 3 minutos em uma concentração de folhas de 1g por 100ml de água, foram encontrados 128mg a 199mg de polifenóis por porção de 200 ml de chá. Os tipos de polifenóis presentes no chá de rooibos são diferentes dos encontrados em chás verdes e pretos, assim o potencial de funcionalidade dos chás não pode ser comparado unicamente considerando o índice total de polifenóis. O chá de rooibos não contém galato de epigallocatequina (EGCG), um polifenol presente no chá verde que mostrou capacidades anticarcinogênicas e antioxidantes, porém muitos dos polifenóis no chá de rooibos são fortes antioxidantes.

## FLAVONÓIDES EM EXTRATO AQUOSO DE ROOIBOS FERMENTADO (MG/G+/-SD)

Flavonóide	(mg/g ± SD)
isoorientina	0,833 ± 0,007
orientina	1,003 ± 0,010
aspalatina	1,234 ± 0,010
vitexina	0,330 ± 0,002
rutina	1,269 ± 0,006
isovitexina	0,265 ± 0,002
isoquercitrina e hiperoside	0,429 ± 0,002
luteolina	0,029 ± 0,001
quercetina	0,107 ± 0,002
chrisoeriol	0,022 ± 0,001
<b>total</b>	<b>5,521 ± 0,003</b>

Nota: Os extratos foram preparados usando 1g de rooibos em 60ml de água destilada quente, macerados durante 10 minutos. Após a remoção de parte do chá, a solução foi esfriada e filtrada. A tabela mostra as quantidades de flavonóides em mg por g de extrato.

## QUERCITINA E LUTEOLINA

Dois dos flavonóides presentes no chá de rooibos, a quercitina e a luteolina, são poderosos antioxidantes encontrados em muitas frutas e verduras. Os estudos *in vitro* mostraram que estes antioxidantes podem levar células cancerígenas a “cometer suicídio”, referido como a apoptose. A quercitina diminuiu o crescimento preliminar de tumor e impediu a metástase em um modelo de câncer no pâncreas. A luteolina e a quercitina inibiram a proliferação de células cancerígenas na tireóide e no cólon, respectivamente, *in vitro*. A quercitina inibiu a ciclooxigenase-2 (COX-2) nas células de câncer no cólon, o que possivelmente pode prevenir o câncer de cólon. A luteolina e a quercitina podem obstruir a formação do lipídio peróxido.

Embora estudos como este demonstrem que a quercitina e a luteolina são antioxidantes fortes, os pesquisadores ainda não determinaram se há quantidade suficiente de qualquer um destes dois flavonóides no chá de rooibos, e se esta é absorvida pelo corpo promovendo efeitos benéficos. Segundo os dados da Tabela 1, a análise recente de rooibos fermentados encontrou consideravelmente mais quercitina do que luteolina, mas mesmo a quercitina estava presente em quantidades muito

mais baixas do que a aspalatina, a orientina e a rutina.

Baseado nos dados da Tabela 1, uma porção de 150ml do chá de rooibos fermentado feito com 2,5g de folhas de chá tem aproximadamente 0,27mg de quercitina; para a comparação, um estudo descobriu que a *C. Sinensis* contém 1,5mg a 3,75mg de quercitina por porção de 150ml de chá. Um estudo mais antigo mostrou que 1,5g da quercitina por porção de 150ml de rooibos fermentados, provavelmente deve ser um limite superior. Joubert diz que a estimativa de 1,5mg é provavelmente elevada, mas enfatiza que estas estimativas variam sempre com parâmetros tais como o tempo de “molho”, a quantidade de folhas de chá e a quantidade de água utilizada. Em todo caso, a quantidade de quercitina por porção de rooibos é uma porcentagem pequena do índice total de polifenóis por porção de rooibos.

## ASPALATINA E NOTOFAGINA

Um polifenol único, que é um dos mais abundantes flavonóides monoméricos do chá de rooibos, a aspalatina, parece contribuir para a capacidade antioxidante do rooibos; mas a aspalatina não é tão bem estudada como quercitina e a luteolina. A notofagina é semelhante em estrutura a aspalatina

# Dossiê antioxidantes

e pode ter capacidades antioxidantes semelhantes.

Segundo Joubert, o tecnólogo chefe da investigação, Petra Snijman, do Programa de Micotoxinas e Carcinogênese Experimental (PROME) do Conselho de Investigação Médica da África do Sul, desenvolveu recentemente uma forma de isolar a aspalatina pura e a notofagina de rooibos. De acordo com Joubert: *“De acordo com estudos in vitro inéditos feitos pelo ARC Infruitec-Nietvoorbij, a aspalatina é bem comparada com a quercitina em termos de atividade antioxidante, exceto em caso de meio de gordura onde a quercitina demonstrou potência muito maior do que a aspalatina. O que é importante nestes estudos comparativos é o ambiente de teste. A eficácia relativa dependerá do sistema de ensaio utilizado (a polaridade do meio, o tipo de radical livre que tem que ser neutralizado etc.)”*.

Joubert é co-autor de um estudo que comparou aspalatina a outros antioxidantes através de ensaio DPPH. O estudo mediu a capacidade antioxidante de muitos dos ácidos fenólicos e flavonóides encontrados no chá de rooibos e comparou-os a vários padrões de referência, tais como alfa-tocoferol (vitamina E). A porcentagem de inibição do radical DPPH por quercitina, isoquercitina, aspalatina, rutina, luteolína e alfa-tocoferol foi de 98,27, 91,99, 91,74, 91,18, 90,85 e 75,10, respectivamente (utilizando a relação de 0,25 mol de antioxidante para DPPH). Todos os flavonóides testados apresentaram grande habilidade de doar hidrogênio em DPPH, exceto a vitexina, que tinha uma inibição de apenas 7,26% em uma relação de 0,5 mol DPPH.

De acordo com os dados da Tabela 1, uma porção de 150 ml rooibos fermentado feito com 2,5g de chá em folhas tem cerca de 3mg de aspalatina, uma vez que a quantidade de notofagina foi determinada experimentalmente para ser três vezes menor do que a aspalatina; assim, nem a porção de 150 ml de rooibos fermentado está presente na ordem de 1mg de notofagina. Uma porção de rooibos não fermentados têm consideravelmente mais aspalatina e notofagina do que uma porção igual de

rooibos fermentados, porque uma parte desses flavonóides é oxidada a outras substâncias durante a fermentação.

## CAPACIDADE ANTIOXIDANTE TOTAL

Embora os dez flavonóides apresentados na Tabela 1 sejam importantes porque possuem propriedades antioxidantes conhecidas, eles representam somente uma pequena porcentagem do índice total de polifenóis presentes em uma porção do chá de rooibos fermentado. Uma porção de 150ml a 200ml de rooibos pode ter de 60mg a 80mg de polifenóis totais, e a Tabela 1 mostra que uma porção de 150ml de rooibos fermentados feitos com 2,5g de folhas, tem aproximadamente 14mg, somados os dez flavonóides da Tabela 1. Muitos outros polifenóis estão presentes, mas nem todos foram identificados e quantificados.

Para avaliar a capacidade antioxidante do chá de rooibos de uma forma geral, pesquisadores compararam a atividade antioxidante de extratos do chá de rooibos com extratos de chá verde e preto através dos ensaios DPPH, assim como o método de perda de cor do beta-carotina. Todos os chás mostraram atividade antioxidante forte com ambos os métodos. Usando o método de DPPH, a classificação da maior atividade antioxidante para a menor foi: chá verde (90,8% de inibição), rooibos não fermentados (86,6%), rooibos fermentados (83,4%), e chá preto (81,7%). O chá verde foi significativamente mais elevado do que os outros ( $P < 0,05$ ); porém outros três chás não diferiram entre si significativamente no que diz respeito à inibição de DPPH. Usando o método do descoramento da beta-carotina, a classificação foi chá verde, chá preto, rooibos fermentados e rooibos não fermentados. A classificação relativa varia com o tipo de teste, porque a substância a ser testada terá a reatividade diferente aos diferentes agentes oxidantes utilizados. Estes testes medem somente a capacidade antioxidante das substâncias fora do corpo e não fornecem dados se os antioxidantes estão sendo absorvidos pelo corpo de forma eficaz depois que o alimento é consumido. Neste estudo, todos os extratos de chá foram

diluídos na mesma quantidade de sólidos solúveis, um pouco menos do que às quantidades de sólidos encontrados nos chás. Este método permite uma comparação da capacidade antioxidante em uma base equivalente maciça, mas não reflete uma comparação da força antioxidante de porções iguais do volume dos chás. Embora o índice de solubilidade varie com o método da preparação do chá, este valor geralmente diminui nesta ordem: chá verde, chá preto, rooibos não fermentados, rooibos fermentados. O percentual de sólidos solúveis representados por polifenóis é similar para os quatro chás e a atividade antioxidante de DPPH é similar em uma base equivalente de massa, assim a capacidade antioxidante de DPPH de porções padronizadas diminuirá na ordem da quantidade de sólidos solúveis. Chás pretos e chás verdes possuem duas vezes mais sólidos solúveis do que o chá de rooibos, quando preparados de forma convencional, assim duas porções de 200ml de chá de rooibos precisariam ser consumidos para que se obtenha o mesmo benefício antioxidante (medido por DPPH) de uma porção de 200ml de chá preto ou verde (ou os rooibos precisariam ser preparados com duas vezes a concentração padrão). Este resultado reforça os dados previamente fornecidos de que 60mg a 80mg de polifenóis estão presentes em uma porção de 150ml a 200ml de chás de rooibos, em comparação a 128mg a 199mg de polifenóis para uma porção de 200ml de chá preto.

Texto original da Finlays Tea Solutions, traduzido pela Tovani Benzaquen Ingredientes, representante da empresa no Brasil



**Tovani Benzaquem Comércio,  
Importação, Exportação  
e Representações Ltda.**

[www.tovani.com.br](http://www.tovani.com.br)



**Fi** SOUTH AMERICA

**8 - 10**  
**JUNHO 2010**

**EXPO CENTER NORTE**  
**SP - BRASIL**

**15<sup>a</sup>**  
EDIÇÃO



**O maior e mais completo**  
**evento de ingredientes**  
**alimentícios da América Latina**

- **MAIS DE 250 EXPOSITORES INTERNACIONAIS E NACIONAIS**
- **EVENTO BIENAL EXCLUSIVO DE TECNOLOGIA EM INGREDIENTES**
- **TENDÊNCIAS MUNDIAIS, INOVAÇÃO, FÓRUMS, DEBATES E PROGRAMA DE CONFERÊNCIAS**

**WWW.FI-EVENTS.COM.BR**

**Para mais informações:**  
Tel: 11 4689-1935  
Fax: 11 4689-1926  
E-mail: fisa@cmpi.com.br

Organização

  
**CMP**  
United Business Media

  
**ufi**  
Member