

ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS E NATURAIS



Antioxidantes são substâncias utilizadas para preservar alimentos através do retardamento da deterioração, rancidez e descoloração decorrentes da autoxidação. Os antioxidantes disponíveis incluem os sintéticos e os naturais, sendo que todos eles atuam da mesma forma em diferentes condições. Existem antioxidantes apropriados para cada tipo de aplicação.

OS ANTIOXIDANTES

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. O termo antioxidante significa “que impede a oxidação 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 em 1797 e depois esclarecido em 1817.

O curso da rancificação de gorduras permaneceu desconhecido até ser demonstrado que o oxigênio atmosférico era o maior agente causador de oxidação do ácido graxo livre. Vários anos mais tarde, descobriu-se que a oxidação de triglicerídios altamente insaturados poderia provocar odor de ranço em óleo de peixe.

Em 1852, observou-se 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. Durante a I Guerra Mundial e pouco depois, 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 muitos maiores das que normalmente seriam ingeridas no alimento.

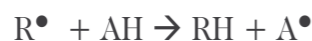
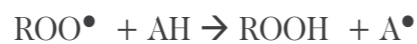
Além disso, na escolha de um antioxidante deve-se considerar também outros fatores, incluindo legislação, custo e preferência do consumidor por antioxidantes naturais.

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.

FIGURA 1 – MECANISMO DE AÇÃO DE ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS



onde: ROO[•] e R[•] - radicais livres; AH - antioxidantes com um átomo de hidrogênio ativo e A[•] - radical inerte

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é abstraído pelos radicais livres R[•] e ROO[•] 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[•]) 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 o 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/sequestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre 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 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 singlete.

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 α -tocoferol. Um isômero tem duas ou mais moléculas com a mesma fórmula química e arranjos atômicos diferentes. O α -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 pro-



tege 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 sinérgicamente 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 “singlete”, 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.

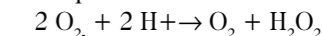
O **selênio** é um elemento essencial. É um mineral que precisamos consumir em pequenas quantidades e sem o qual não poderíamos sobreviver. Ele forma o centro ativo de várias enzimas antioxidantes incluindo a glutathione peroxidase.

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

Enzimas antioxidantes

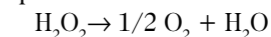
As enzimas antioxidantes superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e glutathione peroxidase (GPx) servem como linha primária de defesa na destruição dos radicais livres.

A superóxido dismutase (SOD) é uma enzima que catalisa a dismutação do ânion radical superóxido em oxigênio molecular e peróxido de hidrogênio, como apresentado abaixo:



A SOD é uma metaloproteína que possui isoformas que diferem tanto na composição quanto na localização celular. Uma das isoformas contém cobre e zinco, estando presente no citoplasma de células eucarióticas e no espaço intermembranas mitocondrial. Outras isoformas contêm manganês ou ferro, estando presentes na matriz mitocondrial e na maior parte dos procaríotos. Alterações no funcionamento da superóxido dismutase já foram relacionadas com diversas doenças degenerativas, tais como esclerose lateral amiotrófica, mal de Parkinson e Alzheimer.

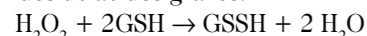
A catalase é uma hemoproteína que catalisa a decomposição de peróxido de hidrogênio a oxigênio e água, como representado abaixo:



Esta enzima contém quatro subunidades e cada uma possui um átomo de ferro em seu sítio ativo. Este átomo está relativamente bem protegido contra reações com outras espécies, por estar enterrado num canal formado por resíduos hidrofóbicos, no qual o trânsito de H₂O₂ para seu interior é facilitado, enquanto o trânsito das moléculas de água para o meio externo é favorecido devido ao microambiente hidrofóbico, no qual esta molécula é formada. A catalase, em animais, está presente em todos os tecidos e pode ser encontrada em grandes concentrações no fígado. Uma organela celular com altas concentrações de catalase é o peroxissomo, envolvido na degradação de cadeias longas de ácidos graxos, entre outros. Mutações no gene que codifica a catalase já foram associadas a diabetes mellitus, hipertensão e vitiligo.

Enzimas do tipo peroxidase removem espécies reativas utilizando-as na

oxidação de outros substratos. A glutatona peroxidase oxida a glutatona reduzida (GSH), um tripeptídeo, na redução acoplada de H_2O_2 a H_2O , como representado abaixo. Esta enzima também pode atuar na redução de hidroperóxidos de ácidos graxos.



As diferentes isoformas da glutatona peroxidase possuem em comum um átomo de selênio na forma de seleno cisteína em seu sítio ativo, podendo ser compostas por quatro subunidades protéicas ou apenas uma. Tipos distintos desta enzima possuem uma ampla distribuição em tecidos animais, sendo encontrados, entre outros no citosol, em fluidos extracelulares, como leite e fluidos pulmonares, e em células que revestem o trato gastrointestinal. Alguns estudos relacionam baixos níveis de glutatona peroxidase com maiores riscos cardiovasculares em casos de arterosclerose e problemas nas artérias coronárias.

Flavonóides antioxidantes

Entre os antioxidantes presentes nos vegetais, os mais ativos e frequentemente encontrados são os compostos fenólicos, tais como os flavonóides. As propriedades benéficas desses compostos podem ser atribuídas à sua capacidade

de sequestrar 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 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 (*Cúrcuma longa*) que tem sido extensivamente investigado. A curcumina sequestra 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 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 H_2O_2 no DNA de linfócitos.

A (-)-epicatequina e a rutina apresentaram atividade antioxidante sobre o $OH\cdot$ superior ao antioxidante manitol, um conhecido sequestrador 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.

Minerais antioxidantes

O estresse oxidativo tem sido frequentemente 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 frequentemente 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 e tecidos tem como consequência concentrações menores da enzima antioxidante glutatona 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" pode aumentar os processos de carcinogênese, recomendando cautela na administração de selênio para os seres humanos.

Outros antioxidantes

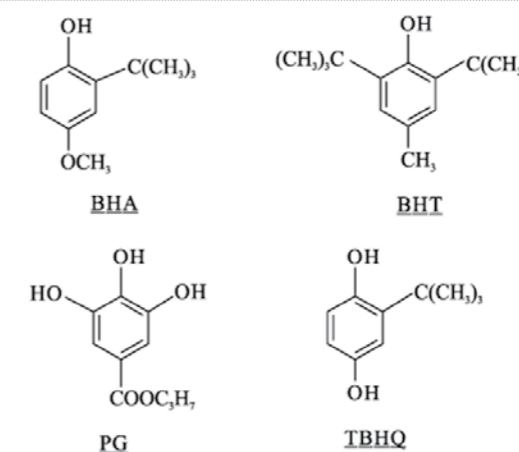
Além das enzimas, vitaminas e minerais, existem outros nutrientes e compostos que têm propriedades

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.

ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos são o BHA, BHT, PG e TBHQ. A estrutura fenólica destes compostos, conforme apresentado na 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.

FIGURA 2 - ESTRUTURA FENÓLICA DOS ANTIOXIDANTES SINTÉTICOS



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 sinérgista 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 sinérgistas entre si. O BHA age como sequestrante de radicais peróxidos, enquanto o BHT age como sinérgista, 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 con-



siderado, 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.

ANTIOXIDANTES NATURAIS

Os antioxidantes naturais são moléculas presentes nos alimentos, em pequenas quantidades, que possuem a capacidade de interromper a formação de radicais livres. Desse modo, são capazes de reduzir a velocidade das reações de oxidação dos compostos lipídicos presentes em determinado produto. Este artigo apresenta os resultados do processo de estabilização de alimentos contendo lipídios contra oxidação, tais como vegetais, frutas, ervas, especiarias e chás, mostrando a atividade antioxidante de diferentes extratos obtidos a partir de vegetais, bem como de antioxidantes individuais isolados a partir deles.

Estudos epidemiológicos têm demonstrado a relação do consumo de frutas e vegetais com a redução do risco de câncer e doenças cardiovasculares. Para a realização de tais estudos, vegetais, como raízes e culturas tuberosas (cenoura, batata, batata doce, beterraba, etc.), vegetais crucíferos (repolho, couve-de-bruxelas brócolis, etc.), vegetais de folhas verdes (alface, espinafre, etc.), cebola, tomate e outros, foram selecionados pela atividade antioxidante utilizando diferentes sistemas de oxidação.

Nos primeiros estudos descobriu-se que a cebola verde era duas vezes mais

potente como antioxidante do que a casca da batata e do pimentão, e quatro vezes mais potente do que as batatas em inibir a oxidação de β -caroteno e de ácido linoléico. Usando o mesmo sistema de oxidação, um novo estudo revelou que, quando preparado a 2°C, sucos da maioria das hortaliças possuem atividade inicial pró-oxidante. Essa atividade pró-oxidante foi muito alta na berinjela, no tomate e no pimentão amarelo. Nos casos da cenoura, aipo, alho, cogumelo, abobrinha, tomate e, particularmente, do suco de berinjela, a atividade antioxidante dos vegetais aumentou em ebulição. Isso sugere que a atividade pró-oxidante foi devido à peroxidase, inativada em temperatura elevada. Estudos sobre o efeito de extratos vegetais na oxidação de linoleato metílico puro a 40°C mostraram que, ao nível de 5.000ppm, com base no peso seco da planta, a ordem de atividade antioxidante foi a seguinte: ervilha, leguminosa (inibição de 37%) > pepino, folha (35%) > guandu (28%) > cebola (11%) > cenoura (10%). Em comparação com a fraca atividade desses vegetais, os extratos de cascas de beterraba e de batata apresentaram atividade antioxidante notável, variando de 86% a 99% de inibição. Ao medir a capacidade de absorção do radical de oxigênio (ORAC - *Oxygen Radical Absorbance Capacity*), a pontuação antioxidante diminuiu na seguinte ordem: couve > alho > espinafre > couve-de-bruxelas > alfafa, em flor > brócolis > beterraba > pimentão vermelho > cebola > milho > berinjela > batata > batata doce > couve > alface > feijão de corda > cenoura > aipo > pepino.

Resultados de plasma com extratos vegetais mostraram que o feijão, alho,



cebola, aspargo, beterraba, batata e brócolis inibem a oxidação de frações de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e lipoproteínas de densidade muito baixa (VLDL).

Apesar dos estudos, pouco ainda se sabe sobre a atividade antioxidante dos componentes isolados desses vegetais. As pesquisas concentram-se mais sobre a atividade comercial dos compostos antioxidantes que também estão presentes nesses vegetais, tais como flavonóides e ácidos fenólicos, tocoferóis, carotenóides, ácido ascórbico e compostos contendo enxofre. A Tabela 1 apresenta alguns compostos antioxidantes identificados em diferentes vegetais.

A atividade antioxidante de frutas e bagas, seus sucos e vinhos, varia muito devido à utilização de diferentes sistemas de oxidação e métodos para análise dos compostos antioxidantes.

A recente literatura tem se concentrado em grande parte no efeito antioxidante dos flavonóides e ácidos fenólicos isolados de frutos e bagas, embora o ácido ascórbico, carotenóides e tocoferóis também contribuam para a atividade antioxidante.

A inibição da oxidação do LDL em extratos de pêssego (*Prunus persica*), incluindo a matéria-prima e os enlatados, varia entre 56% a 87% de atividade

antioxidante, sobretudo, com a presença de ácidos hidroxicinâmicos, ácidos clorogênicos e neoclorogênicos, porém não para os carotenóides, tais como β -caroteno e β -criptoxantina presentes. Atividades menores são obtidas na casca do pêssego. Algumas pesquisas relatam que os ácidos hidroxicinâmicos não contribuem para a inibição da peroxidação lipídica do fígado e microsomas da célula, incluindo extratos de frutas, como ameixa e pêssego, embora esses frutos tenham a fraca capacidade de sequestrar radicais hidroxila.

Os compostos antioxidantes identificados nas frutas e bagas estão listados na Tabela 2.

Ervas, especiarias e chás são um dos alvos mais importantes na busca por antioxidantes naturais do ponto de vista da segurança. O homem tem usado estes produtos desde a época pré-histórica não somente para aromatizar os alimentos, mas também devido as suas propriedades antissépticas e medicinais.

Desde os primeiros estudos analíticos com mais de 70 especiarias, ervas e chás, o interesse pela atividade antioxidante das especiarias cresceu, levando a um aumento de informações sobre os compostos e mecanismos envolvidos.

Na avaliação das especiarias, algumas pesquisas foram realizadas de uma forma geral. A Tabela 3 ilustra a importância do substrato utilizado para a atividade antioxidante dos aditivos.

O alecrim e a sálvia foram os antioxidantes mais eficazes na gordura suína e ambos os temperos apresentaram baixo potencial redox de atividade antioxidante em salsichas. No entanto, na emulsão de óleo em água, o cravo foi a especiaria mais eficaz.

No geral, os fatores obtidos para a estabilização das especiarias nas emulsões foram várias vezes maiores do que os obtidos em gordura, indicando uma maior eficiência contra oxidação na emulsão. A atividade antioxidante de 17 especiarias diferentes foi pesquisada em maionese e em molho francês, onde o orégano apresentou a maior atividade.

A atividade antioxidante de lipídios do cravo, gengibre, orégano, sálvia e tomilho dependem da concentração, mais eficaz, seguido pela sálvia e pelo alecrim. O gengibre e o tomilho exer-

Frutas e bagas	Compostos antioxidantes
Suco de maçã	Ácido clorogênico, glicosídeo peonidina, ácido ascórbico
Polpa de maçã	Epicatequina, seu dímero (procianidina B2), trîmero, tetrâmero, oligômero, quercetina, glicosídeos, ácido clorogênico, floridzina, 3-hidroxifloridzina
Maçã	Ácido clorogênico
Toranja	narigenina (narigenina 7- β -neohesperidosida)
Uvas	Fenólicos totais, antocianinas, flavonols, malvidina 3-O-(6-p-comaroilglucosido)-5-glucosídeo
Uvas selvagens	Malvidina-3,5-diglicosídeo
Suco de uva vermelha	Fenólicos totais, antocianinas
Suco de uva branca	Hidroxicinnamates, flavan-3-ols
Sementes de uva	Procianidina B2 3'-O-galato
Vinho tinto	Antocianidinas, catequina, ácido gálico, resveratrol
Pêssego	Ácido clorogênico, ácido neoclorogênico
Pêra	Ácido clorogênico
Suco de laranja	Hesperidina, narirutina
Ameixas secas, suco de ameixa	Ácido clorogênico, ácido neoclorogênico
Cereja	Cianidina, 6,7-dimetoxi-5,8,4'-trihidroxi-flavona, genisteína, ácido clorogênico, naringenina, genistina, 2-hidroxi-3-(o-hidroxifenol), ácido propanóico, 1-(3',4'-dihidroxicinamoil)-ciclopenta-2,5-diol, 1-(3',4'-dihidroxicinamoil)-ciclopenta-2,3-diol
Bagas	antocianinas, hidroxicinnamates, flavonols

Especiarias, ervas, chás	Substrato	RAE
Manjerona, noz-moscada, pimenta branca, alecrim, sálvia, coentro, pimenta preto	gordura	alecrim > sálvia > noz-moscada > pimenta branca > manjerona
32 diferentes materiais vegetais	gordura	alecrim > sálvia > orégano > noz-moscada > tomilho
19 diferentes materiais vegetais	emulsão óleo em água	cravo > canela > sálvia > mace orégano
32 diferentes materiais vegetais	emulsão óleo em água	cravo > cúrcuma > pimenta da Jamaica > mace > alecrim
10 diferentes materiais vegetais	emulsão óleo em água	cravo > pimenta da Jamaica > canela > noz-moscada > gengibre
Pimenta da Jamaica, páprica vermelha, segurelha, manjerona, pimenta preta, pimenta branca, coentro	salsicha, água	pimenta da Jamaica > páprica vermelha > segurelha > manjerona > pimenta preta
15 diferentes materiais vegetais	salsicha, água	sálvia > alecrim > páprica > manjerona > anis
12 diferentes materiais vegetais	carne moída de frango	manjerona > cominho > pimenta > cravo

ceram efeito mais fraco.

Estudos com folhas secas de alecrim picadas e adicionadas a cozidos de carne de porco retardaram o desenvolvimento de sabor e flavour durante o armazenamento refrigerado. O alecrim pulverizado (0,05%) melhorou significativamente a estabilidade oxidativa; a carne suína cozida em dois sistemas modelo com alecrim mostraram atividade antioxidante um pouco maior. Pesquisas constataram que 1% de orégano equivale a 200ppm de butilhidroxianisol (BHA) no controle da oxidação do óleo

cavala. Para uma emulsão de óleo em água, 0,15% de folhas secas de alecrim, resultou em uma proteção antioxidante significativamente melhor do que a adição de 80ppm de galato de propilo.

PRINCIPAIS 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: α , β , γ , δ (veja Figura 3). A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente devida a capacidade de doar seus hidrogênios 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 $\gamma > \beta > \delta$ 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 α -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 α -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 α -tocoferol aumentou com a concentração, tanto no óleo quanto na emulsão.

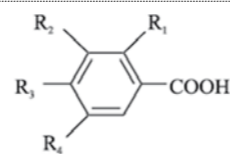
Por outro lado, foram definidas concentrações ótimas de 100mg/kg para α , 250mg/kg para γ e 500mg/kg para δ tocoferóis para aumentar a estabilidade oxidativa de óleos de soja purificados e armazenados no escuro, à temperatura de 55°C. Os tocoferóis apresentaram significantes efeitos pró-oxidantes em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

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 sequestradores de radicais e, algumas vezes, como quelantes de

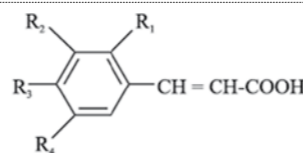
metais, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os produtos intermediários formados pela ação destes antioxidantes são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias.

FIGURA 4 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS ÁCIDOS BENZÓICOS



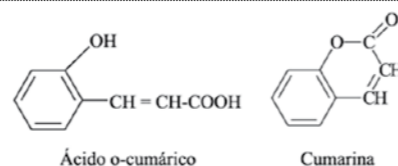
Ácido salicílico: $R_1 = OH; R_2 = R_3 = R_4 = H$
 Ácido gentísico: $R_1 = R_4 = OH; R_2 = R_3 = R_4 = R$
 Ácido *p*-hidróxibenzoico: $R_1 = R_2 = R_4 = H; R_3 = OH$
 Ácido protocatequínico: $R_1 = R_2 = H; R_3 = R_4 = OH$
 Ácido vanílico: $R_1 = R_2 = H; R_3 = OCH_3; R_4 = OH$
 Ácido gálico: $R_1 =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

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: $R_1 = R_3 = R_4 = H; R_2 = OH$
 Ácido *p*-cumárico: $R_1 = R_2 = R_4 = H; R_3 = OH$
 Ácido caféico: $R_1 = R_2 = H; R_3 = R_4 = OH$
 Ácido ferúlico: $R_1 = R_2 = H; R_3 = OCH_3; R_4 = OH$
 Ácido sináptico: $R_1 = H; R_2 = R_4 = OCH_3; R_3 = OH$

FIGURA 6 – ESTRUTURA QUÍMICA DAS CUMARINAS



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*-hidróxibenzoico, 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 α -tocoferol e o BHT na mesma concentração.

A atividade antioxidante da fração polar contida em óleo de oliva refinado foi testada nele mesmo através do mé-

todo 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 siringico, apesar de terem apresentado atividade, foram inferiores ao BHT. Por outro lado, os ácidos *o*-cumárico, *p*-cumárico, *p*-hidróxibenzoico 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*-hidróxibenzoico, vanílico, siringico, e 3,4-dihidróxibenzoico) e cinâmicos (ácidos *p*-cumárico, ferúlico, sináptico 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*-hidróxibenzoico 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 siringico, 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 sináptico. Entretanto, o maior po-

tencial antioxidante foi encontrado quando havia duas hidroxilas nas posições 3 e 4, estrutura apresentada pelos ácidos caféico e 3,4-dihidróxibenzoico. Portanto, a atividade antioxidante dos compostos estudados apresentou a seguinte ordem: ácido caféico > 3,4-dihidróxibenzoico > sináptico > siringico > 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. Vários compostos fenólicos têm sido isolados do alecrim (carnosol, rosmanol, rosmaridifenol e rosmariquinona) e do orégano (glucosídeos, ácidos fenólicos e derivados terpenos).

AÇÃO ANTIOXIDANTE DO LIOFRUIT AÇAÍ

Os radicais livres produzidos pelo organismo são resultantes do processo de respiração, metabolismo natural, se apresentando como espécies reativas de oxigênio. Nestes casos são controladas pelos antioxidantes endógenos, ou seja, produzidos no próprio corpo.

No entanto, existem os radicais livres que são produzidos pela ação de fatores externos relacionados ao estilo de vida, como o fumo; álcool; exercícios físicos em excesso; radiação UV decorrentes da superexposição ao sol; dietas com alto teor de gorduras saturadas e açúcares; substâncias presentes nos alimentos (aditivos químicos, conservantes, hormônios, resíduos de pesticidas) e stress.

Adicionalmente também estão presentes os compostos químicos da poluição ambiental que, no organismo, também elevam a produção de radicais livres. Como resultado tem-se um desequilíbrio entre as moléculas oxidantes e antioxidantes, provocando o estresse oxidativo, que leva ao dano ou à morte celular.

Estudos científicos demonstram a contribuição dos antioxidantes ingeridos através

da dieta, os quais se somam aos antioxidantes endógenos, possibilitando o equilíbrio entre os radicais livres e antioxidantes, de modo a conter o estresse oxidativo, minimizando os danos celulares e prevenindo as doenças decorrentes dos mesmos.

Os antioxidantes obtidos a partir da dieta ocorrem na natureza numa vasta gama de componentes. O destaque aqui é dado para os flavonóides, que são estruturas polifenólicas de baixo peso molecular, responsáveis pelo aspecto colorido dos vegetais. Segundo Beecher (2003), já se identificou na natureza mais de 8.000 compostos da família dos flavonóides, que surge da combinação de grupos metil, hidroxil e anéis aromáticos. Dentre estas substâncias estão as antocianinas, que conferem a coloração roxa característica do fruto e encontram-se presentes em grande proporção no açaí, sendo responsáveis pela maior parte de seu poder antioxidante.

O Liofruit Açaí em pó é um produto liofilizado a partir da polpa extraída do fruto do açaí, pasteurizada, contendo 86% de água, resultando num pó de intensa cor roxa, com no máximo 4% de umidade.

No processo de liofilização, a água é eli-

minada por sublimação, em condições de baixa pressão e baixa temperatura e por isso causa o menor dano possível aos nutrientes ativos da polpa.

O produto obtido é estável à temperatura ambiente e tem um shelf life de 18 meses. As características nutricionais do açaí são mantidas, destacando-se a concentração de Polifenóis Totais, Antocianinas e o nível de ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*) como sendo o mais elevado entre as frutas conhecidas e comercialmente disponíveis.

Para a obtenção destes níveis nutricionais, a temperatura durante todas as fases do processamento é rigorosamente controlada, possibilitando que o produto seco apresente valor de ORAC proporcional ao da polpa da fruta, garantindo a manutenção de toda a funcionalidade e benefícios originalmente presentes na fruta.



Liotécnica Tecnologia em Alimentos Ltda.