OXIDAÇÃO LIPÍDICA E COMPOSTOS FENÓLICOS COMO ANTIOXIDANTES EM EMBALAGENS ATIVAS PARA ALIMENTOS

VIVIANE PATRÍCIA ROMANI[1], VILÁSIA GUIMARÃES MARTINS[2], LEONOR ALMEIDA DE SOUZA SOARES[3]

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo fazer uma revisão da literatura sobre a oxidação lipídica, os principais mecanismos pelos quais ocorre e ainda formas de evitar este fenômeno indesejável em alimentos, através da utilização de compostos antioxidantes e seus mecanismos de ação. As necessidades do mercado consumidor por alimentos mais saudáveis e seguros vem incentivando a utilização de antioxidantes naturais, principalmente devido as preocupações em relação a toxicidade dos compostos sintéticos. Outra tendência na indústria de alimentos é a utilização de embalagens ativas, responsáveis por maior proteção dos produtos. Estas embalagens podem ser obtidas pela incorporação dos compostos ativos no material de embalagem, prolongando a vida útil do alimento. Diante disso, a utilização de compostos naturais incorporados em embalagens é promissora na proteção dos alimentos contra os danos provocados pela oxidação lipídica.

PALAVRAS-CHAVE: ANTIOXIDANTES NATURAIS. EMBALAGENS DE ALIMENTOS. DEGRADAÇÃO LIPÍDICA.

LIPID OXIDATION AND PHENOLIC COMPOUNDS AS ANTIOXIDANTS IN ACTIVE PACKAGING FOR FOOD

ABSTRACT

The present work was aimed to review the literature about lipid oxidation, the main mechanisms by which it occurs and even ways to avoid this undesirable phenomenon in food, through the use of antioxidant compounds and their mechanisms of action. The needs of the consumer market for healthier and safer foods have been encouraging the use of natural antioxidants, mainly due to concerns about the toxicity of synthetic compounds. Another trend in the food industry is the use of active packaging, responsible for greater product protection. Such packaging can be obtained by incorporation of active compounds into the packaging material, extending the shelf life of the food. In view of this, the use of natural compounds incorporated in packaging is promising in the protection of foods against damage caused by lipid oxidation.

KEYWORDS: FOOD PACKAGING. LIPID DEGRADATION. NATURAL ANTIOXIDANTS.

1. INTRODUÇÃO

[1]Discente – Universidade Federal do Rio Grande (FURG)/EQA/PPG-ECA – e-mail: vivi.patricia@hotmail.com
[2]Docente – Universidade Federal do Rio Grande (FURG)/EQA/PPG-ECA – e-mail: vilasiamartins@gmail.com
[3]Docente – Universidade Federal do Rio Grande (FURG)/EQA/PPG-ECA – e-mail: leonor.souzasoares@gmail.com

Os óleos e gorduras fazem parte de um grupo de compostos denominados lipídios, sendo que os triacilgliceróis são os tipos mais comumente encontrados em alimentos. O triacilgliceróis são compostos por ácidos graxos, os quais desempenham importante papel na qualidade sensorial dos alimentos e no seu valor nutritivo, pois são fontes de energia, ácidos graxos essenciais e vitaminas lipossolúveis [40]. A complexidade do processamento dos alimentos, associada à necessidade de aumentar o período de armazenamento torna o produto vulnerável à deterioração oxidativa. A oxidação é responsável por várias alterações que provocam a perda do valor nutricional, alteração das características sensoriais, formação de compostos tóxicos e, consequentemente, a rejeição do produto pelo consumidor [4].

A utilização de substâncias, tais como antioxidantes, é necessária para a proteção dos alimentos contra a oxidação lipídica. Antioxidantes sintéticos têm sido utilizados pelas indústrias de alimentos para evitar ou minimizar as reações de oxidação dos produtos. No entanto, devido às preocupações sobre os riscos potenciais a saúde devido ao consumo de antioxidantes sintéticos, tais como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) e propil galato (PG), vem aumentando o interesse na utilização de antioxidantes naturais [58]. Entre estes compostos podem ser citados os flavonóides, ácidos fenólicos, ácidos orgânicos e carotenóides, que podem reduzir a oxidação de lipídios pelo sequestro de radicais livres, quelando íons metálicos ou eliminando radicais oxigênio [69].

Uma das alternativas mais dinâmicas para a conservação de alimentos são as embalagens ativas, que atuam através da liberação de compostos ativos a partir do filme da embalagem. A liberação de agentes ativos pode ser controlada ao longo de um prolongado período de tempo para manter a qualidade dos produtos e aumentar sua vida útil, sem a necessidade da adição direta de substâncias no alimento [36, 70]. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo revisar a literatura quanto a oxidação lipídica, incluindo os principais mecanismos pelos quais ocorre, e ainda formas de evitar este fenômeno indesejável em alimentos através da utilização de compostos antioxidantes em embalagens ativas e seus mecanismos de ação.

2. LIPÍDIOS EM ALIMENTOS E REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

Os lipídios em alimentos são responsáveis por diversas propriedades sensoriais, tais como, aroma, coloração, textura, estabilidade das proteínas, vida útil sob congelamento e conteúdo calórico [2]. Além disso, os lipídios conferem valor

nutritivo aos alimentos, constituindo uma fonte de energia metabólica, ácidos graxos essenciais (ácido linoléico, linolênico e araquidônico) e de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) [64]. A ocorrência de lipídios em animais e vegetais pode ser dividida em duas classes: triglicerídeos (depósito), utilizados como fonte de energia, e membranas (fosfolipídios, esteróis, esfingolipídios e glicolipídios). Ambas classes participam da deterioração dos alimentos [4].

A oxidação é um fenômeno natural que ocorre em alimentos e bebidas, sendo responsável por uma série de alterações que levam à perda do valor nutricional, alteração das características sensoriais, e eventualmente a formação de compostos tóxicos nos alimentos e, consequentemente, a rejeição do produto. Nas reações de oxidação de lipídios, as principais alterações sensoriais envolvem o desenvolvimento de aromas desagradáveis, denominados de forma genérica de ranço [4]. Os principais substratos da reação de oxidação lipídica são os ácidos graxos insaturados, pois as ligações duplas são centros ativos que podem reagir com o oxigênio. Os ácidos graxos insaturados oxidam-se mais facilmente quando estão livres e o grau de instauração também influencia na velocidade da reação [28].

Existem diferentes fatores capazes de romper a barreira eletroquímica entre o oxigênio e as moléculas de ácido graxo insaturado, os quais constituem iniciadores da oxidação lipídica [33]. Este fenômeno pode ser causado pela radiação ultravioleta, temperatura, peróxidos, metais e outros agentes oxidantes. As reações de oxidação ocorrem quando elétrons são removidos de um átomo ou grupos de átomos, e para cada reação de oxidação há uma reação de redução, que envolve a adição de elétrons a um átomo ou grupos de átomos [4].

3. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO

A oxidação dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por diferentes vias, uma vez que varia em função do meio e dos agentes catalisadores, sendo estas: a fotoxidação, a oxidação enzimática e a autoxidação.

A fotoxidação é promovida essencialmente pela radiação ultravioleta em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros). Estes absorvem energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ($^3O_2$), gerando o estado singlete ($^1O_2$) [10]. O processo envolve reações radicalares, formando hidroperóxidos diferentes dos observados na ausência

da luz e de sensibilizadores, e que por degradação originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos [27, 30].

A oxidação enzimática ocorre pela ação de enzimas lipoxigenases que atuam sobre os ácidos graxos poli-insaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poli-insaturada. Como resultado, tem-se a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem se envolver em diferentes reações degradativas [60].

A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação de óleos e gorduras, e é constituída de três fases principais: a iniciação, a propagação e a terminação [56]. Como pode ser observado no processo de autoxidação dos lipídios apresentado na Figura 1, ocorre uma sequência de reações inter-relacionadas em três etapas:

1. Iniciação: ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido a retirada do carbono alélico na molécula do ácido graxo [66].
2. Propagação: os radicais livres que estão susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos). Estes radicais atuam como propagadores da reação em um processo autocatalítico [66].
3. Término: radicais se combinam formando produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) [10, 60].

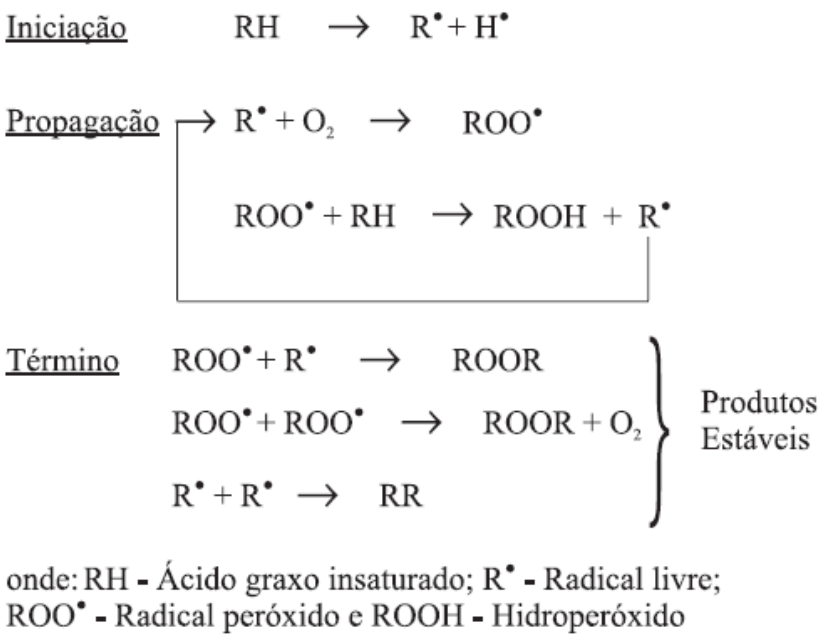


FIGURA 1: Esquema geral do mecanismo da oxidação lipídica

Fonte: RAMALHO e JORGE [50]

4. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM ALIMENTOS

O conhecimento das técnicas de detecção do estado oxidativo dos lipídios em alimentos é de fundamental importância, uma vez que a oxidação representa um dos principais parâmetros de controle físico-químico para definir o prazo de validade de alguns alimentos processados. Entre os diferentes testes de avaliação do estado oxidativo das frações lipídicas em alimentos os mais utilizados são: índice de peróxido, índice de acidez e determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) [22, 61].

O índice de peróxido é um indicador muito sensível no início da oxidação. A presença de peróxidos é indício de que a deterioração do sabor e do odor está por acontecer. Quando sua concentração atinge níveis maiores ocorrem mudanças complexas, formando compostos de baixa massa molar em decorrência da sua degradação. Os peróxidos podem ser determinados com base na sua habilidade de liberar o iodo do iodeto de potássio. Seu teor é geralmente expresso em miliequivalentes (mEq) de peróxido por grama de lipídio [4, 65].

O índice de acidez determina a presença de ácidos graxos livres em lipídios. O valor do índice aumenta com a incidência dos processos oxidativos, pois durante a oxidação lipídica maior quantidade de ácidos graxos livres é formada. A medida do índice de acidez corresponde a quantidade em mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra [4, 47]

O teste do TBARS fundamenta-se na reação do ácido tiobarbitúrico com os produtos de decomposição dos hidroperóxidos. Um dos principais produtos formados no processo oxidativo é o malonaldeído. Neste teste ocorre a condensação de uma molécula de malonaldeído com duas moléculas de TBA formando um complexo de coloração vermelha. Embora este método seja empírico, é amplamente utilizado para detectar a oxidação de lipídios [11, 60].

5. ANTIOXIDANTES

A utilização de substâncias que oferecem proteção contra a oxidação é necessária em alimentos. Os compostos antioxidantes são responsáveis pela inativação dos radicais livres, na complexação de íons metálicos ou na redução dos

hidroperóxidos para produtos incapazes de formar estes radicais e produtos de composição rançosos [4].

De acordo com BAILEY [7], os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, 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 à essas moléculas, interrompendo a reação em cadeia.

Os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, que podem aumentar a atividade dos antioxidantes primários quando usados em combinação adequada com estes. Os removedores de oxigênio são compostos que atuam capturando o oxigênio presente no meio, através de reações químicas estáveis tornando-os indisponíveis para atuarem como propagadores da autoxidação [7, 9].

Os antioxidantes biológicos incluem várias enzimas, como glucose oxidase, superóxido dismutase e catalases. Estas substâncias podem remover oxigênio ou compostos altamente reativos dos alimentos. Os agentes quelantes ou sequestrantes complexam íons metálicos, principalmente cobre e ferro, que catalisam a oxidação lipídica. Os antioxidantes mistos incluem compostos de plantas e animais e têm sido amplamente estudados como antioxidantes em alimentos [7, 34, 35].

Os principais antioxidantes sintéticos mais utilizados em alimentos são o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que fazem parte dos antioxidantes primários. Estes antioxidantes são eficientes em diminuir a propagação da reação de oxidação, porém são voláteis e decompostos em altas temperaturas [3]. Além disso, estes antioxidantes podem apresentar risco à saúde dos consumidores, uma vez que estudos toxicológicos têm demonstrado que estes compostos possuem efeito carcinogênico. Por isso, o interesse na utilização de antioxidantes naturais tais como tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas vem aumentando significativamente.

6. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são originados do metabolismo secundário das plantas, sendo essenciais para o seu crescimento e reprodução. Além disso, se formam em condições de estresse como infecções, ferimentos, radiações UV, dentre

outros. Estes compostos podem ser encontrados nos vegetais na forma livre ou ligados a açúcares e proteínas [43].

Os fenóis estão divididos em dois grandes grupos: os flavonóides e derivados e os ácidos fenólicos (ácidos benzóico, cinâmico e seus derivados) e cumarinas. Os flavonóides são os compostos mais diversificados, estando neste grupo as antocianidinas, flavonas, flavonóis e, com menor frequência, as auronas, calçonas e isoflavonas. Os ácidos fenólicos caracterizam-se por terem um anel benzênico, um grupamento carboxílico e um ou mais grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula, conferindo propriedades antioxidantes aos vegetais [63].

Os ácidos fenólicos são divididos em três grupos. O primeiro é composto pelos ácidos benzóicos, que possuem sete átomos de carbono, sendo estes, os ácidos salicílico, gentísico, hidroxibenzóico, protocatequínico, vanílico, gálico e siríngico. O segundo é formado pelos ácidos cinâmicos, que possuem nove átomos de carbono, sendo estes, os ácidos cinâmico, cumárico, cafeico, ferúlico e sinápico. E as cumarinas são derivadas do ácido cinâmico por ciclização da cadeia lateral do ácido *o*-cumárico [63].

Os compostos fenólicos exibem grande quantidade de propriedades fisiológicas, como antialergênica, antiarteriogênica, anti-inflamatória, antimicrobiana, antitrombótica, cardioprotetora e vasodilatadora, mas o principal efeito destes compostos tem sido atribuído à sua ação antioxidante em alimentos [8]. Os antioxidantes fenólicos funcionam como sequestradores de radicais e, algumas vezes, como quelantes de metais e agem tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os produtos intermediários formados pela ação dos fenóis são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias [45, 57].

Os antioxidantes fenólicos interagem preferencialmente com o radical peroxil, por ser este mais prevalente na etapa da autoxidação e por possuir menor energia do que outros radicais, fato que favorece a abstração do seu hidrogênio [21]. O radical fenoxil resultante, embora relativamente estável, pode interferir na reação de propagação ao reagir com um radical peroxil, via interação entre radicais. O composto formado, por ação da luz ultravioleta e temperaturas elevadas, poderá originar novos radicais, comprometendo a eficiência do antioxidante, que é determinada pelos grupos funcionais presentes e pela posição que ocupam no anel aromático, bem como, pelo tamanho da cadeia desses grupos [30, 57]. Este mecanismo de ação dos antioxidantes presentes em extratos de plantas possui um papel importante na

redução da oxidação lipídica em tecidos vegetal e animal, e não conserva apenas a qualidade do alimento; quando incorporado na alimentação humana também reduz o risco de desenvolvimento de patologias, como arteriosclerose e câncer [44, 51].

Alguns óleos essenciais de especiarias em geral, que possuem compostos fenólicos em sua composição, são capazes de minimizar a oxidação lipídica, tendo o alecrim, a semente de mostarda, a manjerona, o tomilho, o cravo da Índia, a pimenta, a casca de noz moscada e a canela mostrado efeitos satisfatórios [18].

7. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DE ANTIOXIDANTES NATURAIS

A extração de compostos antioxidantes naturais pode ser realizada com solventes de diferentes polaridades [3]. No entanto, para facilitar o processo de extração e conservar os compostos antioxidantes que são sensíveis a ação da luz, temperatura e oxigênio algumas etapas preliminares devem ser realizadas [67]. Em geral, as matérias-primas (vegetais) são desidratadas, liofilizadas ou congeladas e moídas ou peneiradas, permitindo maior superfície de contato dos substratos com o solvente de extração [32].

A extração por solvente orgânico é a técnica mais comumente utilizada para extrair lipídios do óleo de sementes. Porém, ao realizar este processo pode ocorrer a degradação térmica dos ácidos graxos poli-insaturados dependendo das condições utilizadas na extração convencional. Além disso, há a necessidade de eliminação dos resíduos de solvente orgânico do óleo [12]. O rendimento da extração e a determinação da atividade antioxidante dos extratos dependem do tipo de solvente, das diferenças nos potenciais antioxidantes e da polaridade dos compostos [31, 39]. Além do solvente utilizado, o tempo e a temperatura influenciam no processo de extração. A decomposição térmica é apontada como a maior causadora da redução do conteúdo de polifenóis, pois durante o aquecimento os fenóis podem reagir com outros componentes e impedir sua extração [42]. Em relação ao tempo de extração, longos períodos aumentam a possibilidade de oxidação dos fenólicos exigindo que agentes redutores sejam adicionados ao solvente do sistema [59].

A obtenção de compostos antioxidantes através da extração com gases, como o dióxido de carbono, sob condições críticas de pressão e temperatura constitui um método moderno e eficiente. Algumas substâncias, tais como, metanol e etanol, podem ser utilizadas como co-solventes, melhorando o rendimento e a seletividade dos extratos [49]. Devido à sua baixa viscosidade e alta capacidade de difusão, os

fluidos supercríticos apresentam propriedades de transporte melhores quando comparadas aos líquidos. Os fluidos supercríticos se difundem facilmente através de materiais sólidos, resultando em melhores rendimentos nas extrações [23, 52].

A extração com fluidos pressurizados vem sendo aplicada para a obtenção de diversos óleos essenciais, com a vantagem da obtenção de produtos livres de solvente. A separação entre soluto e solvente ocorre pela alteração das condições de pressão e/ou temperatura, de modo que o solvente utilizado esteja gasoso nessas condições. Além disso, seu controle operacional possibilita a utilização de temperaturas moderadas constituindo uma vantagem quando existe perigo de degradação térmica dos extratos [26]. O inconveniente da extração supercrítica reside na alta pressão utilizada para a operação, sendo necessário equipamentos excessivamente caros, elevando o custo do produto. Porém, vantagens como a alta pureza dos extratos e a grande eficiência do processo podem torná-la viável para aplicação em alimentos [29].

8. EMBALAGENS ATIVAS PARA ALIMENTOS

As embalagens de alimentos possuem diferentes funções, sendo as principais de contenção, proteção, conveniência e comunicação [55]. As embalagens exercem papel importante na manutenção da qualidade dos alimentos, sendo responsáveis principalmente pelo suporte mecânico e proteção contra influências externas, como micro-organismos, mau odor, luz, entre outros. Desta forma garantem a conveniência durante o manuseio do alimento e preservam sua integridade por um longo período de tempo [19]. A tecnologia de embalagens de alimentos está constantemente em evolução, em resposta aos desafios da sociedade moderna. Os principais desafios atuais e futuros no setor de embalagens são a legislação, os mercados globais, maior durabilidade, conforto, alimentos mais seguros e saudáveis, preocupações ambientais e desperdício de alimentos [53].

A utilização de compostos ativos é indispensável nas indústrias de alimentos. Estes compostos são responsáveis pela melhoria e manutenção da qualidade dos produtos. Na Figura 2 estão apresentadas algumas formas de incorporação de compostos ativos nos alimentos (por imersão ou pulverização diretamente no alimento e no material da embalagem).

A escolha do método de incorporação do composto no alimento irá depender do produto a ser conservado e da conveniência do processo. Atualmente, os

compostos ativos vêm sendo incorporados diretamente nas embalagens à base de macromoléculas naturais e utilizadas para embalar grande variedade de produtos. As embalagens de plásticos tradicionais apresentam a vantagem de possuir boa performance em relação as propriedades mecânicas e de barreira, porém a sua utilização vem causando sérios problemas ambientais uma vez que não são facilmente degradados no ambiente [54]. Diante disso, os polímeros biodegradáveis, obtidos a partir de recursos agroindustriais como polissacarídeos, proteínas e lipídios, compõem parte importante do cenário de pesquisa nacional e internacional [24].

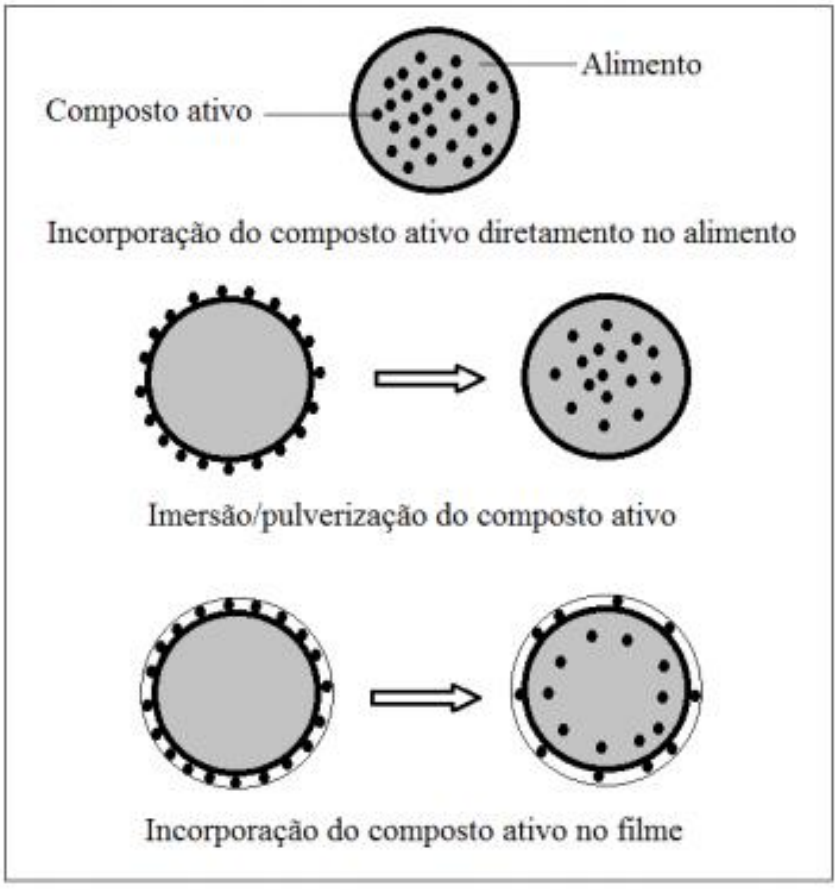


FIGURA 2 – Métodos de incorporação de substâncias ativas nos alimentos
Fonte: COMA [16]

O emprego de compostos ativos diretamente no material de embalagem está relacionado com o conceito de embalagem ativa [16]. As embalagens tradicionais

requerem melhorias para prolongar a vida útil dos produtos alimentícios e atender a demanda dos consumidores por produtos saudáveis, seguros, e com menos conservantes sintéticos. Por isso, novas tecnologias vêm surgindo no setor de desenvolvimento de embalagens para alimentos [62].

Um dos desenvolvimentos mais inovadores na área de embalagens para alimentos são as embalagens ativas e inteligentes, baseadas nas interações com o alimento e o ambiente da embalagem. Além das funções básicas desempenhadas pelas embalagens de alimentos, as embalagens ativas também atuam na manutenção da qualidade e no aumento da vida útil do alimento através da adição de diferentes aditivos, tais como, antioxidantes, antimicrobianos, corantes e outros nutrientes [54]. As embalagens ativas são designadas à aumentar a vida útil dos alimentos, enquanto as embalagens inteligentes, que também constituem inovações no segmento de embalagens, são utilizadas para indicar e monitorar o frescor do alimento embalado [19], conforme apresentado na FIGURA 3.

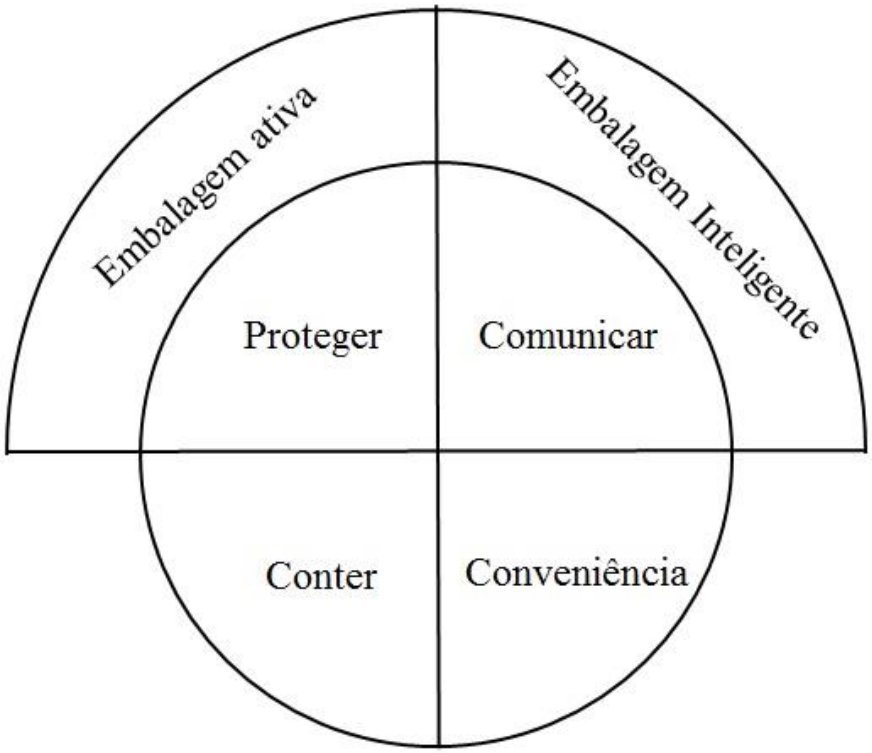


FIGURA 3 – Funções básicas das embalagens e interfaces de atuação das embalagens ativas e inteligentes

Fonte: BRIZIO [14] adaptado de YAM et al. [68]

Visto que cada alimento tem seu próprio mecanismo de degradação, que varia em função da sua composição e processamento, diversos mecanismos de embalagens ativas podem ser utilizados [13]. Entre estes estão os absorvedores de umidade, atmosfera modificada, filmes com permeabilidade sensíveis à temperatura, embalagens antimicrobianas, emissores de gás carbônico, captadores de oxigênio, embalagens antioxidantes, entre outros [53]. A natureza dos agentes ativos que podem ser utilizados é muito ampla (ácidos orgânicos, enzimas, fungicidas, bactericidas, extratos naturais, entre outros) bem como a natureza dos materiais nos quais estes podem ser inclusos, como papéis, plásticos, metais ou suas combinações [19].

Os extratos à base de plantas constituem uma alternativa para substituir os conservantes químicos, e sua utilização em alimentos atende as expectativas dos consumidores por produtos naturais, proporcionando benefícios para o alimento e para o consumidor [15]. O uso de compostos fenólicos em embalagens tem sido incentivado devido a sua capacidade de evitar a deterioração oxidativa e microbiana dos alimentos. Estes compostos fenólicos entre os compostos ativos mais potentes e abundantes, os quais podem ser obtidos de plantas e resíduos agroindustriais [4, 20]. Os óleos essenciais (OEs) de plantas também são agentes naturais interessantes a serem incorporados em materiais de embalagem, pois possuem efeito antimicrobiano e antioxidante devido à presença de compostos fenólicos [46].

Uma vez que a oxidação lipídica é indesejável em produtos alimentícios, a utilização de embalagens incorporadas de compostos naturais antioxidantes constitui uma alternativa promissora a ser utilizada contra a degradação de óleos e gorduras. LÓPEZ-DE-DICASTILLO et al. [38] incorporaram ácido ascórbico, ácido ferúlico, quercetina e extrato de chá verde em embalagens de copolímero de etileno-vinil álcool (EVOH) para verificar seu efeito na aplicação em sardinhas durante 13 dias. Através do índice de peróxidos e malonaldeído, esses autores observaram que o extrato de chá verde apresentou os melhores resultados e tal fato ocorreu devido a presença de compostos fenólicos. PEREIRA et al. [48] observaram uma redução de 80% na oxidação lipídica de bifes embalados em polietileno de baixa densidade (PEBD) com adição de um extrato natural de resíduo de cervejaria. Ao comparar com um extrato natural de alecrim comercial e dois antioxidantes sintéticos (BHT e propil galato), esses autores observaram que o extrato de resíduo de cervejaria apresentou resultados superiores. CONTINI et al. [17] recobriram badejas de polietileno tereftalato

(PET) com extrato cítrico composto de uma mistura de ácidos carboxílicos e flavonóides para aplicação em carne de peru cozida e observaram redução na oxidação lipídica, sugerindo que estas embalagens possuem potencial para prolongar a vida útil do produto.

No contexto de embalagens biodegradáveis, filmes de proteínas e polissacarídeos vem sendo incorporados com compostos ativos e aplicados em alimentos para inibir a oxidação lipídica. AKCAN, ESTÉVEZ e SERDAROGLU [1] desenvolveram filmes à base de proteínas do soro de leite incorporados com compostos fitoquímicos de louro (*Laurus nobilis* L.) e sálvia (*Salvia officinali*). Estes compostos foram responsáveis pelo aumento da estabilidade oxidativa de almôndegas cozidas estocadas a -18ºC durante 60 dias, sendo que o extrato de louro mostrou maior atividade antioxidante. Filmes de amido incorporados com cravo (*Syzygium aromaticum*) e canela (*Cinnamomum cassia*) foram aplicados em camarões brancos por MEENATCHISUNDARAM et al. [41]. Esses autores observaram a diminuição da oxidação lipídica pela determinação de TBARS e valores de peróxidos nos camarões embalados com os filmes ativos, tendo sua vida útil estimada em até 21 dias (10 ºC) e 29 dias (4 ºC). LEE, YANG, e SONG [37] ao incorporar extrato das folhas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em filmes de gelatina de pele de pescado (*Lagocephalus gloveri*) e aplicar em queijo Gouda, observaram menores valores de peróxidos ao final do armazenamento (16 dias) nas amostras embaladas com os filmes em comparação as amostras controle. A mesma tendência foi observada no teste de TBARS, indicando que os filmes foram efetivos em inibir a produção de produtos da oxidação lipídica nos queijos. As propriedades ativas do extrato das folhas de moringa são atribuídas a presença de flavonóides como kaempferol, quercetina e outros fitoquímicos na sua composição. ARFAT et al. [6] aplicaram blendas de isolado proteico/gelatina de pescado incorporados com óleo essencial de folha de manjericão em pescado (*Dicentrarchus labrax*). Os filmes ativos foram capazes de retardar a formação de compostos da oxidação lipídica conforme demonstrado pelos autores, a qual foi atribuída a capacidade redutora dos óleos essenciais, bem como a habilidade de eliminar uma variedade de espécies reativas, como superóxidos, radicais hidroxilas e peróxidos, quelação de íons metálicos, entre outros.

9. CONCLUSÃO

A oxidação lipídica é um fenômeno importante devido a sua relação com a redução da vida útil dos alimentos. Por isso, o entendimento de como estes processos ocorrem e as formas de controle são muito importantes. Entre as formas de proteção dos produtos susceptíveis a oxidação lipídica está a utilização de compostos com propriedades antioxidantes. Estes compostos, quando de origem natural, podem substituir os sintéticos, já que estes últimos podem ser tóxicos para a saúde humana.

Existem diferentes formas de emprego dos compostos ativos pela indústria de alimentos. A utilização de antioxidantes diretamente no material de embalagem constitui um importante mecanismo de embalagem ativa. Esta tecnologia de embalagens vem sendo estudada, e tem demostrado resultados promissores no aumento da vida útil de produtos susceptíveis a oxidação lipídica, como produtos cárneos, lácteos e pescados. Desta forma, as embalagens com propriedades antioxidantes obtidas pela incorporação de compostos naturais constituem uma alternativa com potencial para aplicação nas indústrias de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AKCAN, T.; ESTÉVEZ, M.; SERDAROGLU, M. Antioxidant protection of cooked meatballs during frozen storage by whey protein edible films with phytochemicals from *Laurus Nobilis* L. and *Salvia Officinalis*. **LWT – Food Science and Technology**, v. 77, p. 323-31, 2017.

[2] ALLEN, E.; FOEGEDING, E.A. Some lipid characteristics and interactions with muscle foods: a review. **Food Technology**, v. 35, p. 253-257, 1981.

[3] ANDREO, D.; JORGE. N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim do CEPPA**, v. 24, p. 319-336, 2006.

[4] ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: teoria e prática**, 5. ed. Viçosa, Brasil. Editora UFV, 2011.

[5] ARCAN, I.; YEMENICIOGLU, A. Incorporating phenolic compounds opens a new perspective to use zein films as flexible bioactive packaging materials. **Food Research International**, v. 44, p. 550-556, 2011.

[6] ARFAT, Y.A.; SOOTTAWAT B.; KITIYA V.; PUNNANEE S.; SUTHASINEE Y. Shelf-life extension of refrigerated sea bass slices wrapped with fish protein isolate/fish skin gelatin-ZnO nanocomposite film incorporated with basil leaf essential oil. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 6182-93, 2015.

[7] BAILEY, A.E. **Bailey's industrial oil and fat products,** 5th ed. New York, USA. John Wiley, 1996.

[8] BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, p. 191-203, 2006.

[9] BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Quimica de los Alimentos**, 2. ed. Zaragoza, España. Acribia, 1988.

[10] BERGER, K.G.; HAMILTON, R.J. **Developments in oils and fats**. London, UK. Chapman & Hall, 1995.

[11] BERSET, C.; CUVELIER, M.E. Méthodes devaluation du degré d'oxydation des lípides et de mesure du pouvoir antyoxidant. **Sciences des Aliments**, v. 16, p. 219-245, 1996.

[12] BOZAN, B.; TEMELLI, F. Supercritical CO_2 extraction of flaxseed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 231-235, 2002.

[13] BRAGA, R.L.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **Boletim do CEPPA**, v. 28, p. 69-84, 2010.

[14] BRIZIO, A.P. **Embalagens ativas e inteligentes: Tecnologias emergentes para o controle dinâmico da qualidade de alimentos.** 1. ed. Rio Grande, Brasil. Editora da FURG, 2014.

[15] BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods – A review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, p. 223-253, 2004.

[16] COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Barking**, v. 78, p. 90-103, 2008.

[17] CONTINI, C.; ÁLVAREZ, R.; O'SULLIVAN, M.; DOWLING, D.P.; GARGAN, S.Ó.; MONAHAN, F.J. Effect of an active packaging with citrus extract on lipid oxidation and sensory quality of cooked turkey meat. **Meat Science**, v. 96, p. 1171-1176, 2014.

[18] CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCOPIO, J. **Entendendo a gordura: os ácidos graxos.** Barueri, Brasil, Editora Manole, 2002.

[19] DAINELLI, D.; GONTARD, N.; SPYROPOULOSC, D.; BEUKEND, E.Z.; TOBBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, p. 103-112, 2008.

[20] DAMODARAN, S. Aminoacids, peptides and proteins. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food chemistry**. New York, USA. Marcel Dekker, 1996.

[21] DECKER, E.A. Strategies for manipulantig the prooxidative/antioxidative balance of food to maximize oxidative stability. **Trends in Food Science and Technology**, v. 9, p. 241-248, 1998.

[22] DEGÁSPARI, C.H.; WASZCZYNSKYJ, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. **Visão Acadêmica**, v. 5, p. 33-40, 2004.

[23] DEL VALLE, J.M.; AGUILLERA, J.M. Review: high pressure CO_2 extraction. Fundamentals and applications in the food industry. **Food Science and Technology International**, v. 5, p. 1-24, 1999.

[24] FARIA, F.O.; VERCELHEZE, A.E.S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, p. 487-492, 2012.

[25] FERRARI, C.K.B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicas. **Revista de Nutrição**, v. 11, p. 3-14, 1998.

[26] GALVÃO, E.L.; SILVA, D.C. F.; SILVA, J.O.; MOREIRA, A.V.B.; SOUSA, E.M. B.D. Avaliação do potencial antioxidante e extração subcrítica do óleo de linhaça. **Ciência e Tecnologia e Alimentos**, v. 8, p. 551-557, 2008.

[27] HAMILTON, R.J.; ROSSELL, J.B.; HUDSON, B.J.F.; LÖLIGER, J. **Rancidity in foods**. London, UK. Applied Science Publishers LTD, 1983.

[28] HAMILTON, R.J. The chemistry of rancidity in foods. In: HAMILTON, R.J.; ALLEN, J.C. **Rancidity in foods,** 3th ed. London, UK. Blackie Academic & Professional, 1994.

[29] HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. Sub and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by-products, algae and microalgae: a review. **Food Chemistry**, v. 98, p. 136-148, 2006.

[30] JADHAV, S.J.; NIMBALKAR, S.S.; KULKARNI, A.D.; MADHAVI, D.L.; RAJALAKSHMI, D.; NARASIMHAN, S. **Food antioxidants: technological, toxicological, and health perspectives**. New York, USA. Marcel Dekker, 1996.

[31] JULKUNEM-TIITO, R. Phenolic constituents in the leaves of northern willows, methods for the analysis of certain phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 33, p. 213-217, 1985.

[32] JUNTACHOTE, T.; BERGHOFER, E. Antioxidant properties and stability of ethanolic extracts of Holy basil and Galangal. **Food Chemistry**, v. 92, p. 193-202, 2005.

[33] KANNER, J. Oxidative processes in meat and meat products: quality implications. **Meat Science**, v. 36, p. 169-189, 1994.

[34] KEHRER, J.P.; SMITH, C.V. **Natural antioxidants in human health and disease**. San Diego, USA. Academic Press, 1992.

[35] LABUZA, T.P. Kinetics of lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 2, p. 355-405, 1971.

[36] LEE, K.T. Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials. **Meat Science**, v. 86, p. 138-150, 2010.

[37] LEE, K.Y.; YANG, H.J.; SONG, B.K. Application of a puffer fish skin gelatin film containing moringa oleifera lam. leaf extract to the packaging of gouda cheese. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, p. 3876-83, 2016.

[38] LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; GÓMEZ-ESTACA, J.; CATALÁ, R.; GAVARA, R.; PILAR HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1376-1384, 2012.

[39] MARINOVA, E.M.; YANISHLIEVA, N.V.I. Antioxidant activity of extracts from selected species of the family *Lamiaceae* in sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 58, p. 245- 248, 1997.

[40] MASUCHI, M.H.; CELEGHINI, M.S.; GONÇAVES, L.A.G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (terc butil hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química Nova**, v. 31, p. 1053-1057, 2008.

[41] MEENATCHISUNDARAM, S.; CHANDRASEKAR, C.M.; UDAYASOORIAN, L.P.; RAJASEKARAN, R.K.; KESAVAN, R.K.; SRINIVASAND, B.; MUTHUSAMY, S. Effect of spice-incorporated starch edible film wrapping on shelf life of white shrimps stored at different temperatures. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, p. 4268-75, 2016.

[42] MOURE, A.; CRUZ, J.M.; FRANCO, D.; DOMÍNGUEZ, J.M.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; NÚÑEZ, M.J.; PARAJÓ, J.C. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chemistry**, v. 72, p. 145-171, 2001.

[43] NACZK, M; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

[44] NAMIKI, M. Antioxidants/antimutagens in food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 29, p. 273-300, 1990.

[45] NAWAR, W.W. Lipids. In: Fennema, O. R. **Food chemistry**, 2. ed. New York, USA. Marcel Dekker, 1985.

[46] OJAGH, S.M.; REZAEI, M.; RAZAVI, S.H.; HOSSEINI, S.M.H. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, v. 122, p. 161-16, 2010.

[47] OSAWA, C.C.; GONÇALVES, L.A.G.; RAGAZZI, S. Titulação potenciométrica aplicada na determinação de ácidos graxos livres de óleos e gorduras comestíveis. **Quimica Nova**, v. 29, p. 593-599, 2006.

[48] PEREIRA, L.B.; AURREKOETXEA, G.P., ÂNGULO, I.; LOSADA, P.P.; CRUZ, J.M. Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science**, v. 97, 249-254, 2014.

[49] POKORNY, J.; KORCZAK, J. Preparation of natural antioxidants. In: POKORNY, J.; YANISHLIEVA, N.; GORDON, M. **Antioxidants in food: practical applications**. New York, USA. CRC Press, 2001.

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

[51] RAMARATHNAM, N.; OSAWA, T.; OCHI, H.; KAWAKISHI, S. The contribution of plant food antioxidants to humans health. **Trends in Food Science and Nutrition**, v. 6, p. 75-82, 1995.

[52] RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. Application and possibilities of supercritical CO_2 extraction in food processing industry: an overview. **Food Science and Technology International**, v. 8, p. 269-284, 2002.

[53] REALINI, C.E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, v. 98, p. 404-419, 2014.

[54] RHIM, J.W.; PARK, H.M.; HA, C.S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

[55] ROBERTSON, G.L. **Food packaging: principles and practice**. Boca Raton. CRC Press, 2013.

[56] SEVANIAN, A.; HOCHSTEIN, P. Mechanisms and consequences of lipid peroxidation in biological systems. **Annual Reviews of Nutrition**, v.5, p. 365-390, 1985.

[57] SHAHIDI, F.; JANITHA, P.K.; WANASUNDARA, P.D. Phenolic antioxidants. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 32, p. 67-103, 1992.

[58] SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Novel antioxidants in food quality preservation and health promotion. **European Journal of Lipid Science & Technology**, v. 112, p. 930-940, 2010.

[59] SHAIDI, F; NACZK, M. **Food phenolics: sources, chemistry, effects and applications**. Lancaster, USA. Technomic Publishing, 1995.

[60] SILVA, F.A.M.; BORGES, M.F.M.; FERREIRA, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, p. 94-103, 1999.

[61] SOARES, D.J.; TAVARES, T.M.; BRASIL, I.M.; FIGUEIREDO, R.W.; SOUSA, P.H.M. Processos oxidativos na fração lipídica de alimentos. **Boletim do CEPPA**, v. 30, n. 2, p. 263-272, 2012.

[62] SOARES, N.F.F.; SILVA, W.A.; PIRES, A.C.S.; CAMILLOTO, G.P.; SILVA, P.S. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Revista Ceres**, v. 56, p. 370-378, 2009.

[63] SOARES, S. . Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, p. 71-81, 2002.

[64] St. ANGELO, A.J. Lipid oxidation in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 36, p. 175-224, 1996.

[65] TIRITAN, M.G.; BEUX, S. Controle da qualidade do óleo de soja degomado. **Synerg Scyent**, v. 1, p. 306-316, 2006.

[66] TOLEDO, M.C.F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, V.E.M. Eficiência de antioxidantes em óleo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 5, p. 1-11, 1985.

[67] VEKIARI, S.A.; OREOPOULOU, V.; TZIA, C.; THOMOPOULOS, C.D. Oregano flavonoids as lipid antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 70, p. 483-487, 1993.

[68] YAM, K.L.; TAKHISTOV, P.T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: concepts and applications. **Journal of Food Science**, v. 70, p. R1-R10, 2005.

[69] YANISHLIEVA, N.V.; MARINOVA, E.; POKORNÝ, J. Natural antioxidants from herbs and spices. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 776-793, 2006.

[70] ZHOU, G.H.; XU, X.L.; LIU, Y. Preservation technologies for fresh meat - A review. **Meat Science**, v. 86, p. 119-128, 2010.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) do Brasil.