ANTIOXIDANTES NATURAIS E SINTÉTICOS: EVIDÊNCIAS CIENTÍFICAS DE SEGURANÇA E RISCOS.

RICARDO SOUZA VASCONCELLOS
ricardo.souza.vasconcellos@gmail.com

O processo de oxidação lipídica é a principal preocupação quando se utiliza fontes de gordura em *pet food*. São inúmeros os ingredientes passíveis de oxidação, devido ao seu elevado teor lipídico, porém, grande atenção é dada às farinhas de origem animal (FOAs), como a Farinha de carne e ossos bovina, Farinha de vísceras de frango, Farinha de peixes e Farinha de suínos, bem como os óleos também destas fontes. Estes ingredientes compõem aproximadamente entre 20-40% dos alimentos comerciais e a sua qualidade irá impactar diretamente na vida de prateleira (*shelf-life*) do produto acabado.

As fontes de gordura, além de fornecerem importante aporte energético aos animais, são importantes como fontes de ácidos graxos essenciais, os quais possuem papel fundamental na modulação da resposta imunológica, na formação do sistema nervoso e manutenção da sua atividade ao longo da vida e componentes principais da membrana plasmática de todas as células do organismo. Os ácidos graxos considerados essenciais possuem cadeia longa, entre 18-22 carbonos na cadeia e possuem no mínimo duas duplas ligações ao longo da cadeia. A presença das insaturações predispõe estes ácidos graxos aos ataques de radicais livres, tornando-os mais susceptíveis à oxidação. Em estudo recente, verificamos que os principais ácidos graxos essenciais (linoleico, alfa-linolênico, eicosapentaenoico e docosahexaenóico) sofrem uma redução em aproximadamente 30% nas suas concentrações no óleo de frango, quando os níveis de peróxido atingem aproximadamente 50 mEq/kg.

Os fatores que predispõem à oxidação lipídica nos alimentos são muitos, mas os principais são: a luminosidade; as altas temperaturas; muito baixas ou muito elevadas atividades de água; a presença de oxigênio e metais de transição (cobre, ferro e zinco); a atividade bacteriana; a presença de enzimas dos próprios alimentos (lipases e lipoxigenases) e elevadas pressões.

Os principais impactos da oxidação lipídica sobre os alimentos são a redução na digestibilidade da energia, redução nas concentrações de ácidos graxos essenciais, alterações no odor com redução na palatabilidade e possíveis efeitos oxidativos no organismo em longo prazo. Por estes motivos, os antioxidantes são amplamente empregados em *pet food*, à semelhança de alimentos para humanos, uma vez que a vida de prateleira destes alimentos é de no mínimo seis meses e a preservação da qualidade lipídica destes alimentos é fundamental na saúde do animal.

A oxidação dos ácidos graxos insaturados pode ocorrer por diferentes vias, em função do meio e dos agentes catalisadores. A auto-oxidação, é a principal reação na oxidação dos lipídios, e apresenta 3 fases: iniciação, propagação e terminação (Souza, 2013). Na tabela abaixo são demonstradas as principais modificações nos lipídeos que ocorrem em cada fase.

Tabela 1. Mecanismo geral da autoxidação lipídica.

INICIAÇÃO	$LH \rightarrow L\cdot + H\cdot$
PROPAGAÇÃO	$L\cdot + O_2 \rightarrow LOO\cdot$
	$LOO\cdot + LH \rightarrow LOOH + L\cdot$
TERMINAÇÃO	$LOO\cdot + L\cdot \rightarrow LOOL + O_2$
	$L\cdot + L\cdot \rightarrow LL$

Onde: LH = ácido graxo insaturado, $L\cdot$ = radical livre, $LOO\cdot$ = radical peróxido e LOOH = radical hidroperóxido. (Adaptado de Souza et al., 2013).

No processo de iniciação, ácidos graxos insaturados (LH) são convertidos em radicais livres (L) via Hidrogênio. Este processo é catalisado pela luz, calor e na presença de metais de transição como o cobre e ferro. Os radicais livres formados são oxidados por oxigênio molecular em radicais peroxido (LOO). Os hidroperóxidos (LOOH) são os produtos primários de peroxidação lipídica, os quais são medidos pela análise do índice de peróxido (IP). O tempo necessário para o aparecimento da segunda fase do processo oxidativo, a fase de propagação, é conhecido como período de indução. A fase de propagação é caracterizada pela perda de estabilidade e produção exponencial de peróxidos e desenvolvimento rápido do ranço, durante esta fase os LOO são capazes de se unir ao H e formar novas moléculas de LOOH. Nesta fase, parte dos hidroperóxidos se decompõem por reações secundárias para formar uma variedade de produtos mono ou poliméricos. Estes produtos possuem fragmentos voláteis, que são responsáveis pela a deterioração no sabor e odor de lípideos oxidados que surgem a partir de radicais alcoxil (LO.) formados na primeira etapa de decomposição. A instabilidade dos radicais livres formados faz com que estes mesmos se quebrem quando aquecidos ou por catálise com metais para produzir vários tipos de aldeídos, ésteres e radicais aquil. Os hidrocarbonetos de cadeia curta e álcoois são formados secundariamente. Todos estes compostos produzem a característica de ranço na gordura, afetando assim sua palatabilidade.

São vários os métodos para analisar o grau oxidação de uma amostra, entre eles os mais utilizados: índice de peróxido, índice de acidez, teste das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), valor de Anisidina e Dienos conjugados. O índice de peróxido atualmente é o método mais utilizado no Controle de Qualidade pela indústria de alimentos, embora tenha muitas limitações. Tem como principal objetivo a quantificação e estimação de hidroperóxidos em decomposição. O iodeto de potássio utilizado na análise libera ions de íodo oxidado, que são titulados com tiossulfato de sódio fornecendo dessa forma um valor de hidroperóxidos formados.

Há aproximadamente oito décadas atrás uma investigação sistemática revelou que a rancidez das gorduras poderia ser retardada ou evitada por muitos compostos naturais de origem vegetal. Mais tarde, a descoberta da natureza dos radicais livres e sua relação com a peroxidação lipídica forneceu a base científica para a síntese e seleção de compostos capazes de evitar as reações de autoxidação em gorduras de origem animal. Desde então, inúmeras substâncias naturais ou sintéticas foram avaliadas quanto ao uso comercial como preservadores da qualidade não somente das gorduras, mas também de proteínas e carboidratos presentes nos alimentos. Além da preservação da qualidade dos ácidos graxos insaturados, fundamental para a manutenção da saúde, os antioxidantes previnem reações que são responsáveis pela descoloração ou modificação no odor/sabor do alimento.

Os antioxidantes sintéticos como o BHA (2 ou 3-terc-butil-4-hidroxianisol), BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), TBHQ (tert-butil-hidroquinona) e Propil galato são largamente utilizados em alimentos comerciais para cães e gatos com o objetivo de preservar as características organolépticas dos produtos.

De uma maneira geral os antioxidantes sintéticos são compostos fenólicos que apresentam nesta estrutura um hidrogênio lábil, que pode ser doado ao radical livre. Diferentemente dos radicais livres, o íon fenólico oxidado a partir desta reação é relativamente estável e devido a esta característica as reações de oxidação lipídicas do alimento podem ser controladas com o uso destes compostos. Os antioxidantes sintéticos tiveram sua aprovação para o uso em alimentos para o consumo humano e animal desde 1948 e desde então a sua utilização se tornou fundamental para garantir a vida de prateleira de muitos produtos. Apesar disto, sabe-se que estes compostos, da mesma forma que ajudam a preservar os alimentos, podem também apresentar toxicidade aos animais se utilizados em dosagens excessivas. Por este motivo muitos proprietários e profissionais são contra o uso de antioxidantes sintéticos como aditivos preservativos nos alimentos. Os níveis máximos recomendados pelo FDA de uso destes compostos para preservar a

qualidade das gorduras é de 150 ppm ou 0,015% para o BHA e BHT e 75 ppm ou 0,0075% para o etoxiquim.

Existem poucos estudos recentes sobre o assunto, mas muitos estudos foram conduzidos, especialmente nas décadas de 60 e 70 utilizando cães e ratos como modelo experimental para a avaliação dos riscos a saúde frente à ingestão de dosagens excessivas de antioxidantes presentes nos alimentos. Apesar de a toxicidade ser possível, se utilizados racionalmente, os riscos são mínimos. Maior talvez seja o risco a saúde frente a ingestão crônica de lipídeos oxidados na alimentação.

Apesar da segurança do uso de antioxidantes sintéticos quando empregados nas doses recomendadas as sociedades atuais têm apresentado uma tendência à substituição de compostos sintéticos por produtos naturais. Neste contexto, a busca pelos antioxidantes naturais como preservativos em *pet food* também tem sido constante pelos proprietários de animais e profissionais da área clínica e nutricional. Os compostos naturais apresentam atividade antioxidante tão eficaz quanto os sintéticos. No entanto, alguns aspectos devem ser considerados com seu uso: a sua estabilidade térmica; mecanismos de ação; fotossensibilidade; efeitos sobre a palatabilidade dos alimentos; eficácia dos métodos para obtenção industrial e toxicidade. Outro aspecto relevante relativo aos extratos naturais como fonte de antioxidantes está relacionado às maiores dosagens necessárias para fazer efeito, quando comparadas aos antioxidantes sintéticos. Sebraneck et al. (2005) estudaram extrato de alecrim na estabilização de gordura suína e comparada à dosagem dos antioxidantes sintéticos (BHA/BHT), a dose necessária de extrato de alecrim foi aproximadamente 15 vezes mais elevada para fazer o mesmo efeito. Resultados semelhantes foram encontrado por McCarthy et al. (2005), os quais compararam as atividades antioxidantes da mostarda, extrato de alecrim, ginseng, feno grego, sálvia, catequinas do chá verde, tocoferóis, proteína de soja e proteínas do soro do

leite e verificaram a necessidade de maiores dosagens dos antioxidantes naturais para se obter resultados semelhantes aos sintéticos (BHA/BHT).

Vitamina E, vitamina C, carotenoides e compostos fenólicos (taninos, epicatequina, galocatequina, antocianinas, flavonas, xantonas) têm sido amplamente estudados pelas suas propriedades antioxidantes orgânicas e nos alimentos. Outros compostos menos estudados, porém, que também apresentam atividade antioxidante são proteínas, peptídeos menores e aminoácidos, fosfolipídeos, óleos essenciais e até mesmo ácidos graxos. Todos estes compostos apresentam atividade antioxidante comparável a dos antioxidantes sintéticos, porém, o maior desafio para a sua aplicação em escala industrial estão relacionados à sua estabilidade nos alimentos durante o processamento e armazenamento.

A vitamina E é o principal antioxidante natural atualmente empregado. O termo vitamina E abrange os derivados tocol e tocotrienol que exibem atividade biológica do alfa-tocoferol. Todos os oito isômeros do tocoferol são isolados de alimentos de origem vegetal. O alfa-tocoferol tem grupos metil nos carbonos 5, 7 e 8 dos anéis fenólicos do 6-cromanol e seu sítio biologicamente ativo da molécula é o grupo 6-hidroxil no anel fenólico, o qual é capaz de doar hidrogênio na reação com os radicais livres. Muitos subprodutos industriais, como bagaço de uva, palma, entre outros, se devidamente tratados apresentam elevadas concentrações de tocoferóis, os quais podem ser extraídos e utilizados na preservação de ingredientes. Apesar da potente atividade antioxidante dos tocoferóis, estes ainda devem ser melhor estudados como antioxidantes naturais, uma vez que sua baixa estabilidade térmica requer a utilização de formas mais estáveis para o emprego comercial.

Os compostos fenólicos estão entre os produtos secundários de plantas mais amplamente distribuídos e são encontradas em muitas plantas utilizadas como alimentos e rações. A capacidade de compostos fenólicos, incluindo

flavonóides, ácidos fenólicos e taninos para atuar como antioxidantes têm sido extensivamente investigados. Recentemente verificamos que os taninos, um composto fenólico presente naturalmente nos vegetais, quando empregados na mesma dosagem em relação ao BHT, para o teste de atividade antioxidante in vitro pelo método do DPPH, apresentaram atividade antioxidante mais de 3 vezes superior ao BHT. No entanto, a estabilidade térmica deste composto parece ser menor.

A temperatura e a luminosidade são os principais fatores que afetam a estabilidade dos antioxidantes naturais. Os compostos fenólicos extraídos da uva, por exemplo, apresentam maior resistência térmica do que os tocoferóis, porém, esta é inferior a dos antioxidantes sintéticos (BHA). Por outro lado, compostos fenólicos extraídos da pele da batata apresentam elevada estabilidade térmica, porém, alta instabilidade diante da exposição à luz (Moure et al., 2001). O conhecimento destas propriedades irá viabilizar o uso de compostos naturais como antioxidantes em *pet food*, principalmente pela associação de compostos, potencializando sua ação.

Allam e Mohamed (2002) avaliaram a estabilidade térmica de antioxidantes naturais quando comparados aos sintéticos e verificaram que o ascorbil palmitato, mix de tocoferóis e citrato de monoacilgliceróis apresentaram baixa estabilidade térmica, mas o mesmo ocorreu com o BHA e BHT. Dos antioxidantes sintéticos, parece que o propil galato e TBHQ são mais termoestáveis. Desta forma, independente da natureza do antioxidante, o importante é conhecer a sua estabilidade visando determinar a concentração mínima residual efetiva no produto acabado.

É conhecido que durante o aquecimento dos ácidos graxos, ocorre intensa oxidação, a qual possui velocidade diretamente proporcional a temperatura empregada. No entanto, detectar esta decomposição apenas pela análise de índice de peróxido não é suficiente, uma vez que o valor de peróxido cai rapidamente devido à natureza transitória destes compostos.

Apesar de muita atenção ter sido dada ao uso dos antioxidantes para preservar a qualidade oxidativa em *pet food,* alguns aspectos básicos devem ser considerados antes mesmo da natureza ou dosagens dos antioxidantes, tais como a qualidade da matéria-prima que entra no processo, a condição do processamento, a aplicação dos requisitos de BPF em todas as etapas do processo e a qualidade da embalagem empregada para preservar o produto acabado.

Concluindo, a escolha dos antioxidantes naturais ou sintéticos para uso em *pet food* é dependente da pressão do mercado consumidor, sendo esta uma tendência atual. No entanto, a escolha de qual antioxidante utilizar, sendo este sintético ou natural, depende do conhecimento dos seus mecanismos de ação, estabilidade e condições de produção e acondicionamento do alimento. Outros fatores como qualidade dos ingredientes, embalagem, processamento e composição nutricional do alimento também irão interferir na eficácia de uso de um antioxidante em *pet food*.