

ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO NA CONSERVAÇÃO DE ALIMENTOS: UMA REVISÃO¹

Renato Souza Cruz²

Nilda de Fátima Ferreira Soares³

Nélio José de Andrade⁴

RESUMO

O uso de absorvedores de oxigênio na conservação de alimentos vem crescendo a cada dia. Esta técnica foi desenvolvida para diminuir o teor de oxigênio presente na atmosfera interna dos alimentos acondicionados, com o principal objetivo de inibição e, ou, redução da carga microbiológica desses alimentos. A concentração de O₂ no interior da embalagem usando essa tecnologia pode alcançar níveis inferiores aos de O₂ remanescente comumente encontrados em produtos a vácuo. A eficiência dos absorvedores é dependente da barreira do material da embalagem para oxigênio, do teor de umidade no interior da embalagem, da temperatura e da composição do absorvedor. Existem vários tipos de absorvedores de oxigênio, nos quais são empregados enzimas, matrizes fotossensíveis, ácido orgânicos, polímeros, metais em pó, dentre outros. A grande maioria dos desenvolvimentos nessa área está em forma de patente. O ferro em pó vem se destacando na composição dos absorvedores, sendo o mais utilizado pelo mercado, principalmente no Japão, EUA e Europa. Vários estudos, para diversos tipos de alimentos, vêm sendo conduzidos, e os resultados mostram-se satisfatórios na redução e, ou, inibição da microbiota e na diminuição das alterações oxidativas, principalmente em produtos de panificação.

Palavras-chave: embalagem ativa, absorvedor de oxigênio, produtos de panificação, segurança microbiológica, conservação de alimentos.

¹ Aceito para publicação em 05.07.2004.

² Professor do Departamento de Tecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana/UEFES. 44031-460 Feira de Santana, BA. E-mail: rscruz@uefs.br

³ Professora do Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa/UFV. 36570-000, Viçosa-MG. E-mail: nfsoares@ufv.br

⁴ Professor do Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa/UFV. 36570-000, Viçosa-MG. E-mail: nandrade@ufv.br

ABSTRACT

OXYGEN ABSORBERS: A REVIEW

The use of oxygen absorbers in food preservation is increasing every day. This technique was developed to decrease the content of oxygen present in the internal atmosphere of packaged foods. The concentration of O₂ inside the packaging using this technology can reach inferior levels compared to O₂ remainder commonly found in products under vacuum. The efficiency of oxygen absorbers is dependent on the packaging material barrier to oxygen, humidity content inside the packaging, temperature and absorber composition. Several types of oxygen absorbers are currently available including enzymes, photosensitive matrix, organic acids, polymers, powdered metals and so on. The great majority of the developments in this area have been patented. Powdered iron is one of the most used oxygen absorbers available in the market, mainly in Japan, USA and Europe. Results of several studies including different types of foods have shown it to be satisfactory in the reduction and, or inhibition of microbiota and in the reduction of oxidative alterations, mainly in bakery products.

Key words: Active packaging, oxygen absorbers, bakery products, microbiological safety, food conservation.

INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, a indústria de alimentos vem sofrendo constantes mudanças para se adaptar às crescentes exigências dos consumidores. A demanda por produtos mais próximos ao *in natura* tem aumentado consideravelmente. Além disso, segundo Vermieren et al. (44), as mudanças nas vendas a varejo e na prática de distribuição, como a centralização das atividades de venda, novas tendências de compras (pela internet) e internacionalização do mercado resultam na necessidade do aumento no tempo de estocagem, impondo, assim, novos requerimentos de embalagem.

Vários fatores, como condição de estocagem (temperatura, umidade relativa e concentração de O₂), composição do alimento (aw, pH, composição lipídica, etc) e propriedade da embalagem (volume, composição do espaço livre e propriedades de barreira), estão relacionados com a deterioração dos alimentos (4). Diversos produtos são susceptíveis à deterioração na presença de oxigênio, devido à oxidação de ácidos graxos polinsaturados, de óleos, de vitaminas, de aromas e de pigmentos, ao crescimento de fungos e de bactérias aeróbias e ao escurecimento enzimático e não enzimático (14, 18, 21, 23, 25, 32, 44, 45).

Nas últimas décadas, diversos sistemas da embalagem vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de interação de forma desejável da embalagem com o produto. Esses sistemas são denominados embalagens ativas, que podem ser definidas, de maneira geral, como aquelas que interagem com o alimento de forma desejável, para aumentar a vida de

prateleira e melhorar a segurança microbiológica e as propriedades sensoriais do produto (8, 14, 19, 21, 36,, 44).

Dentro desse novo conceito de embalagens estão incluídos os absorvedores de O₂, de etileno, absorvedores e emissores de CO₂, controladores de umidade e de sabor, sistemas com agentes antimicrobianos e antioxidantes, dentre outros (7, 21, 36, 44).

Existem vários métodos para diminuir ou eliminar o O₂ do interior das embalagens, dentre eles o uso de atmosfera modificada e de vácuo. Porém, essas técnicas apenas reduzem o nível de O₂, podendo deixar de 2 a 5% de O₂ remanescente no interior da embalagem. Além disso, pode ocorrer a compressão da embalagem sobre o produto, danificando-o. No caso do uso de absorvedores de O₂, a concentração desse gás no interior da embalagem pode alcançar níveis de 0,01%. No entanto, necessita-se de uma embalagem de alta barreira, 10 a 100 cm³/dia.m² (12, 45).

ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO

Material sobre conservação de alimentos pelo uso de absorvedores de O₂ é encontrado em literaturas científicas a partir da década de 20, quando foi reportado um método de remoção de O₂ usando substâncias facilmente oxidadas (29).

A primeira patente de um absorvedor foi concedida em 1938, na Finlândia. Foi desenvolvida para a remoção do O₂ residual do espaço livre de embalagens metálicas. Um método que chegou a ser comercializado na década de 60 foi a introdução do gás H₂ nas embalagens para reagir com o O₂ na presença de paládio, mas nunca foi popularizado e nem muito aceito, pois era um composto pouco estável durante a manipulação e estocagem, e o H₂, além de caro, é nocivo à saúde (3).

Devido ao grande interesse pelo uso dos absorvedores, nos últimos anos foram registradas mais de 400 patentes de absorvedores, principalmente nos EUA, Japão e Europa (36).

No geral, a tecnologia dos absorvedores baseia-se na oxidação ou combinação de um dos seguintes componentes: pó de ferro, ácido ascórbico, polímero fotossensível, enzimas, dentre outros (18, 25, 36, 44). Segundo Labuza e Breene (25) as várias patentes existentes são baseadas nesses componentes. Além disso, existem os polímeros nos quais os absorvedores de O₂ são incorporados. O potencial da aplicação dos plásticos absorvedores de O₂ incluem as bebidas embaladas em "bag-in-box" (14, 36). Existem mais de 50 patentes registradas em sistemas poliméricos absorvedores de O₂.

Atualmente, os absorvedores de oxigênio são compostos de substâncias quimicamente reativas com O₂, acondicionadas em material permeável, geralmente na forma de sachê (3, 29). Segundo Abbott (2), as

principais vantagens do uso dos absorvedores é a sua capacidade de reduzir os níveis de O_2 para menos de 0,01%, que é menor do que os tipicamente encontrados (0,3-3%) nos sistemas tradicionais de atmosfera modificada, vácuo ou substituição da atmosfera interna por gás inerte. Assim, esse método tem despertado interesse como uma nova tecnologia de embalagem para preservar os alimentos, podendo substituir ou, principalmente, complementar as tecnologias empregadas para reduzir o nível de oxigênio no interior das embalagens (3, 29).

EFEITO DO USO DOS ABSORVEDORES DE OXIGÊNIO

A remoção do O_2 do interior das embalagens tem vários efeitos, principalmente a redução ou inibição do crescimento de fungos e de bactérias aeróbias, bem como o retardamento do processo de oxidação de vários compostos presentes nos produtos alimentícios. Ao prevenir o crescimento de fungos, os absorvedores de O_2 contribuem para a ausência de micotoxinas nos produtos acondicionados (3).

A oxidação de gorduras e óleos leva à formação de peróxidos, que são compostos potencialmente nocivos à saúde humana. Esses peróxidos são posteriormente decompostos, formando moléculas de aldeído de baixo peso molecular e ácido carboxílico, produzindo odores indesejáveis. Portanto, a oxidação e a conseqüente deterioração do alimento causada pelo O_2 , principalmente em produtos estocados sob alta temperatura e, ou, sob luz fluorescente ou solar, podem ser prevenidas pela ausência desse gás com o uso de sistemas absorvedores de O_2 , sendo, portanto, desnecessário o uso de aditivos, como antioxidantes e conservantes químicos (3, 29).

A carga microbiana dos alimentos é uma das principais causas de deterioração. Segundo Rooney (36), níveis de 0,1% ou menores são requeridos para prevenir o crescimento da maioria dos fungos. Esses microrganismos sempre causam problemas, porque seus esporos são geralmente termorresistentes e a atividade da água (aw) necessária para a sua sobrevivência é baixa. Geralmente a aw para crescimento de fungos é de 0,85, podendo tolerar até valores menores que 0,70, como, por exemplo, no leite em pó, onde a aw é em torno de 0,6. Com relação ao pH, fungos o toleram de 2,0 a 9,0, sendo o ótimo de 5,6. Os fungos, em sua maioria, são aeróbios estritos, portanto não crescem em ambientes anaeróbios criados pelo uso dos absorvedores de O_2 . Porém, alguns fungos, como *Rhizopus spp*, *Alternaria spp* e *Cladosporium spp*, apresentam considerável taxa de crescimento em ambientes com apenas 0,2% de O_2 (3, 29). Deve-se ressaltar que atmosferas livres de O_2 , aliadas a $aw > 0,92$ podem ser apropriadas para o crescimento de alguns microrganismos patogênicos, incluindo *Clostridium botulinum*. Assim, o uso de sachês absorvedores de O_2 deve ser combinado com outras técnicas de conservação, como baixas temperaturas.

Para se obter maior efetividade dos absorvedores, algumas condições devem ser observadas, como o uso de embalagens ou filmes com alta barreira a O_2 , apresentando taxa de permeabilidade para esse gás de no máximo $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{atm.dia}$. A selagem deve ser bem feita para que o O_2 não se difunda através dela. Outro parâmetro importante é a seleção do absorvedor apropriado, tanto em relação ao tipo como ao tamanho (capacidade) (29). De acordo com Abbott (2), os absorvedores podem ser usados sozinhos ou combinados com atmosfera modificada. No caso dessa associação, além da necessidade dos equipamentos para aplicação da atmosfera modificada, ocorre uma diminuição na velocidade do envase. Porém, essa associação é de uso comum no mercado, para a redução do O_2 a níveis desejados.

Para se escolher o absorvedor alguns fatores inter-relacionados devem ser observados. Dentre eles são citados o estado físico e a atividade da água do alimento, quantidade de O_2 dissolvido, nível inicial de O_2 no espaço livre e permeabilidade a O_2 da embalagem (39, 40).

De acordo com Nakamura e Hoshino (29), os compostos usados como absorvedores não devem gerar gás perigoso ou odor indesejável e nem serem nocivos à saúde humana, pois podem contaminar acidentalmente o produto. Além disso, devem exibir taxa de absorção apropriada para que a redução do nível de O_2 no interior da embalagem ocorra em tempo mínimo. A estabilidade na estocagem é alcançada pelo acondicionamento dos sachês, normalmente em filmes de alta barreira a O_2 e sob vácuo. Os sachês devem apresentar grande capacidade de absorção, pois devido aos diferentes tamanhos de embalagens, faz-se que eles sejam de diferentes tamanhos. Outro fator importante é o custo, atualmente os sachês encontram-se na faixa de US\$0,05 a 0,10.

Os absorvedores apresentam uma série de vantagens que têm contribuído para seu crescimento no mercado, pois são de fácil utilização, previnem crescimento de microrganismos aeróbios, retardam oxidação de lipídeos e dos compostos de sabor e podem, ainda, substituir pesticidas químicos na prevenção de danos causados por larvas de insetos. Entre as desvantagens, podem ser mencionadas a possibilidade de colapsagem da embalagem (que pode ser evitada pelo uso de um sistema absorvedor de O_2 e gerador de CO_2) e possível favorecimento ao crescimento de microrganismos anaeróbios. Em caso da utilização de absorvedores na forma de sachês, pode-se ainda citar a necessidade de um fluxo livre de ar em torno do sachê, para melhorar a eficiência sequestrante do O_2 do interior da embalagem (1, 39, 40)

SISTEMAS ABSORVEDORES DE O_2

Várias empresas produzem absorvedores de O_2 e utilizam diferentes substratos ou combinações deles, conforme pode ser observado no Quadro 1.

QUADRO 1 – Diferentes tipos de substratos utilizados pelas empresas na produção comercial de absorvedores de O₂

Empresa produtora do sistema	Nome comercial	Composição do absorvedor
Mitsubishi Gás Chemical Co. Ltd	Ageless	Ferro em pó
Toppan Printing Co. Ltd	Freshilizer	Ferro em pó
Toagosei Chem. Industry Co.Ltd	Vitalon	Ferro em pó
Nippon Soda Co. Ltd	Seagul	Ferro em pó
Finetec Co. Ltd	Sanso-Cut	Ferro em pó
Toyo Seikan Kaisha Ltd	Oxyguard	Ferro em pó
Multisorb Technologies Inc	FreshMax	Ferro em pó
	FreshPax	Ferro em pó
	Fresh Pack	Ferro em pó
BP Amoco Chemicals	Amosorb	Copoliester PET
Chevron Chemical	N/A	Benzil acrilato
W.R. Grace Co. Ltd	PureSeal	Ascorbato/sais metálicos
CSIRO/Southcorp Packaging	Zero2	Matriz fotossensível e compostos orgânicos
Cryovac Sealed Air	OS 1000	Matriz fotossensível e compostos orgânicos
CMB Technologies	Oxbar*	Cobalto como catalisador
Standa Industries	Atco	Ferro em pó
	Oxycap	Ferro em pó
Amberley Adhesive Labels Ltd	Atco	Ferro em pó
Johnson Matthey Pic	N/A	Platina como catalisador
Bioka Ltd	Bioka	Sistema enzimático

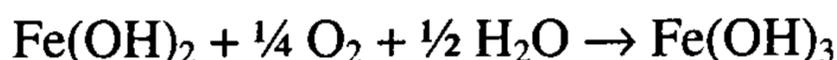
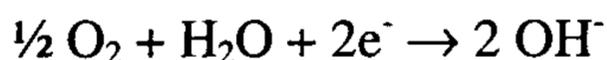
* Uso e desenvolvimento suspenso desde 1990
 Fonte: Day (15) - CCFRA New Technologies

Compostos metálicos

Os absorvedores de O₂ comercialmente disponíveis estão em forma de pequenos sachês contendo agentes metálicos redutores, incluindo o óxido de ferro em pó, carbonato ferroso e platina metálica. A maioria desses absorvedores de constituição metálica utiliza o princípio da oxidação do ferro na presença de água (39). Segundo McKedy (27), as partículas de ferro são prontamente combinadas com o O₂, por isso são muito utilizadas. Porém, em ambiente seco é necessária adição de um composto absorvedor de umidade para produzir uma ação eletrolítica necessária para ativar a ação do absorvedor de O₂.

Segundo Abe e Kondoh (3), o mecanismo é muito complexo para ser expresso por uma fórmula simples, mas geralmente é representado como:





De acordo com Shorter (38), se a taxa de oxidação do produto e a de permeabilidade do O_2 forem conhecidas, torna-se possível calcular a quantidade de ferro requerida para manter o nível de O_2 desejado durante o tempo de estocagem (25). Vários autores como Vermeiren et al. (44), Labuza (24) e Nakamura e Hoshino (29), relatam que 1 g de ferro reage com 300 cm^3 de O_2 .

Nakamura e Hoshino (29) calcularam, com base na reação do ferro com o oxigênio, em pressão atmosférica sob diferentes umidades relativas, que, em geral, 1 g de ferro pode reagir com 0,0136 moles de oxigênio, o que equivale a um consumo de $3,36 \times 10^{-1} \text{ L}$ de oxigênio se o ferro estiver em solução e totalmente disponível.

Além do ferro em pó, vários outros sistemas químicos, com ou sem a presença de ferro, também estão sendo pesquisados e utilizados e a grande maioria deles está na forma de patentes.

Uma preocupação referente aos sachês à base de ferro é com a ingestão desse metal contido nos sachês de forma acidental, podendo levar à intoxicação. Assim, Labuza e Breene (25) realizaram estudos e constataram, com base na LD_{50} do ferro (16 g/kg de peso corpóreo) e na quantidade de ferro contida no sachê (7 g), que um sachê apresenta uma dose de ferro 160 vezes menor que a LD_{50} para um adulto (70 kg).

Um problema que os absorvedores à base de metais enfrentam é quanto aos detectores de metais nas linhas de processamento. Dessa forma, têm sido desenvolvidas formulações não-metálicas com o intuito de amenizar esse problema e também o sabor metálico que pode ser transferido ao alimento. Essas formulações empregam componentes como ácido ascórbico (vit C) e seus sais e sistemas enzimáticos (2).

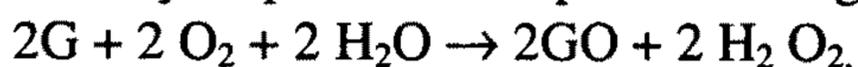
Enzimas

Outro método para controlar o nível de O_2 em embalagem de alimentos é o uso de enzimas oxidativas imobilizadas em superfícies de polímeros utilizados na fabricação de embalagens. Tanto o polipropileno (PP) quanto o polietileno (PE) são bons substratos para a imobilização de enzimas (25). Uma patente de 1998 (42) descreve uma poliolefina contendo glicose oxidase. A imobilização ocorre por diferentes processos, como, por exemplo, adsorção e encapsulamento. As enzimas são imobilizadas ou colocadas em sachê. A difusão do substrato e do produto da reação por meio do polímero limita o uso desse processo em embalagens de alimentos (23). Deve-se considerar também os fatores de inibição das

enzimas. Elas são muito sensíveis a mudanças de pH, aw, concentração salina, temperatura e a vários outros fatores. Além disso, elas requerem certo teor de umidade para a atividade, o que dificulta o seu uso em alimentos (20). Dentre as enzimas potencialmente eficazes no processo de absorção de O₂, podem-se citar a glicose oxidase e a etanol oxidase (25).

A glicose oxidase, uma enzima oxidorreductase, é uma das mais promissoras como absorvedor de oxigênio. Pela transferência de 2 hidrogênios do grupo -CHOH da glicose para o O₂, ocorre a formação da glucono-delta lactona e do peróxido de hidrogênio. A lactona é espontaneamente reativa com água, formando o ácido glucônico. Um fator negativo desse processo é a presença da catalase, um contaminante naturalmente encontrado na preparação de glicose oxidase, pois a catalase reage com o peróxido de hidrogênio, formando água e O₂. Assim, a presença da catalase diminui a eficiência do sistema. A produção da glicose oxidase isenta de catalase é um processo caro (25, 44)

As reações podem ser expressas da seguinte maneira:



em que

G é o substrato glicose; e

GO é o produto gluco-delta lactona

Como H₂O₂ é um produto final da reação e sua presença na embalagem não é permitida, necessita-se da catalase para promover a quebra desse peróxido (9).



Como visto pela reação, um mol de glicose oxidase reage com um mol de O₂. Assim, em uma embalagem impermeável com 500 cm³ de espaço livre é necessário apenas 0,0043 mol de glicose (0,78 g) como substrato para obter 0% de O₂. Os fatores que mais influenciam a eficiência enzimática são a velocidade da reação enzimática (atividade/g), a quantidade de substrato e a taxa de permeabilidade ao O₂ da embalagem. Outra enzima com potencial de absorção de oxigênio é a etanol oxidase, que oxida o etanol a acetaldeído. Essa enzima tem sido exaustivamente estudada pela sua habilidade de detectar etanol em linha de gás, essencialmente porque ela pode reagir com o etanol no estado de vapor. Não se tem conhecimento da aplicação dessa enzima na conservação de alimentos, mas ela é enzima de interesse nessa área (25). Em uma embalagem de 0,4 m² de área com uma taxa de permeabilidade de 100 cm³/m².dia.atm e 1% de O₂ interno, a enzima necessitará trocar 80 cm³/dia de O₂ em condições de refrigeração. Isso representa uma quantidade de 0,0036 mol de etanol requerida/dia. Assim, para 100 dias de vida de prateleira de um produto, aproximadamente 16g de etanol serão requeridos como substrato. Esta quantidade elevada pode provocar um odor não

aceitável dentro da embalagem. Além disso, considerável quantidade de acetaldeído será formada, dando ao produto um odor semelhante ao do iogurte (9, 25).

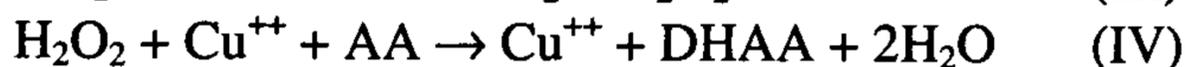
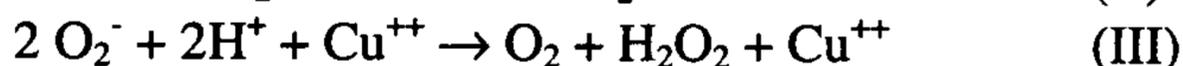
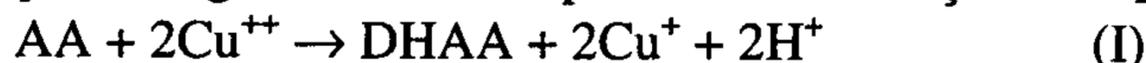
Ácido ascórbico

O ácido ascórbico é outro componente absorvedor de O₂, cuja ação baseia-se na oxidação do ascorbato a ácido deidroascórbico. Esse tipo de absorvedor tem sido incorporado a vernizes com aplicação para embalagens metálicas no acondicionamento de cerveja. O contato do produto com o verniz diminui ou evita a oxidação dos compostos responsáveis pelo sabor da bebida (13).

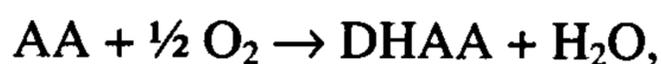
A maioria dessas reações é muito lenta e pode ser acelerada pela luz ou por um metal de transição que irá funcionar como catalisador, por exemplo, o cobre.

O ácido ascórbico reduz o Cu⁺⁺ a Cu⁺ para formar o ácido deidroascórbico (eq I), os íons cuproso (Cu⁺) formam um complexo com o O₂ e uma transferência de elétrons ocorre, originando o íon cúprico (Cu⁺⁺) e o radical aniônico superóxido (eq II). Na presença de cobre, o radical rapidamente leva a formação de O₂ e H₂O₂ (eq. III). O complexo cobre-ascorbato rapidamente reduz o H₂O₂ em H₂O (eq. IV) sem a formação de OH⁻, um oxidante altamente reativo.

As reações a seguir, mostram o processo de remoção do O₂



Resumidamente:



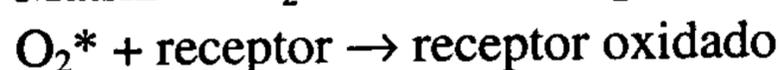
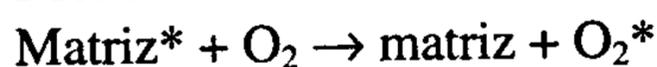
em que AA é o ácido ascórbico e o DHAA, o deidroascórbico.

A capacidade total de remoção do O₂ é determinada pela quantidade de ácido ascórbico. A completa redução de 1 mol de O₂ em H₂O requer 2 moles de ácido ascórbico. Em produtos sólidos, o sistema é envasado em sachê, o qual é colocado dentro da embalagem do produto. O sistema também pode ser incorporado nas tampas de latas, jarras ou garrafas, ou incorporado no material de embalagem do produto (44).

Matriz fotossensível

Outra técnica de absorção é composta por pequenos discos de filme de etilcelulose contendo um composto fotossensível (eritrosina) e um

receptor de O_2 singlet, (DMA – dimetilantracina ou TPP – tetra-peril porfina), dissolvido no filme. Segundo Rooney (37), a reação entre o ferro e o O_2 em seu estado natural, oxigênio triplet, é muito lenta, especialmente em temperatura ambiente ou sob refrigeração. Portanto, quando o O_2 é excitado, formando o oxigênio singlet, a reação ocorre mais rapidamente e os absorvedores atuam com maior eficiência. Essa excitação ocorre pela incidência de luz em comprimento de onda adequado, que excita as moléculas de eritrosina difusas no polímero. A matriz excitada leva o O_2 do estado triplet para o singlet. Essas moléculas reagem com o receptor de elétrons (DMA ou TPP) e o O_2 é, portanto, absorvido do sistema. O processo fotoquímico está representado a seguir (37).



Outros tipos de absorvedores

A patente US nº 6.315.921, concedida a DelDuca et al. (16), consiste de um absorvedor à base de ferro, adicionado de um acelerador, nesse caso água e, ou, soluções diluídas de ácidos. A água ativa o absorvedor e acelera o processo, devido à presença de íons H^+ . No entanto, soluções diluídas de ácido são, preferencialmente, usadas como aceleradores. Os ácidos aumentam o número de íons H^+ , o que aumenta a taxa de absorção de O_2 pelo ferro. Dessa maneira, segundo os autores dessa patente, a introdução de água ou solução aquosa de ácido, sal ou um metal apropriado dentro do sachê à base de ferro ativa e aumenta significativamente a taxa de eliminação do O_2 .

Outra patente US nº 5.641.425, concedida a McKedy, Idol e Powers (28), descreve um absorvedor de O_2 contendo um agente disperso em uma emulsão. O uso desta, além de facilitar o espalhamento na superfície de um filme ou de um adesivo, permite a inclusão de outros componentes como hidrogel, que viabiliza o uso em produtos de baixa umidade, bem como em ambiente com alta umidade. O sistema de absorção de O_2 nessa patente é composto de ferro, sais eletrolíticos e da enzima glicose oxidase. As emulsões usadas foram as de gel de alginato, goma xantana e celulose microcristalina. Outras emulsões adesivas comercialmente preparadas, como polímero acrílico, acetato de polivinil e copolímero de acetato de etileno vinil, todas em emulsão de água, também foram testadas. Dentre as usadas, a de celulose microcristalina apresentou maior estabilização dos compostos.

A patente US nº 5.721.187, concedida a Ogawa e Kume (31), relata um absorvedor de O_2 que compreende um material de embalagem multicamada, sendo uma camada de absorvedor e outra de material de

carbono ativado. O material é compreendido de 15-80% do peso de uma resina termoplástica e 85-20% do peso de um agente absorvedor de O₂, que foram o ácido ascórbico e o ferro metálico. As resinas termoplásticas com potencial de uso são as olefinas, incluindo os homopolímeros de etileno, ou α -olefinas contendo 3-12 átomos de carbono como o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno, polibuteno, polimetilpenteno, dentre outros.

Outra patente americana, US nº 4.299.719, concedida a Mitsubishi Chemical Co e Teikoku Co, Osaka, Japão, foi o desenvolvimento de um método no qual o carbonato ferroso é usado como substrato oxidativo. Nesse sistema, para cada mol de O₂ reagido um mol de CO₂ foi produzido. Os níveis de CO₂ alcançados foram suficientemente altos para obter efeitos antimicrobianos, além de evitar a colapsagem da embalagem. Outro sistema é o Oxibar, desenvolvido pela Carnoud-Metal Box da Inglaterra, que envolve a oxidação catalisada pelo cobalto de um polímero de náilon (MXD-6) destinado especialmente para garrafas PET (polietileno tereftalato), usado para embalagens de vinho, cerveja, molhos e outras bebidas (36).

É importante ressaltar que a velocidade e a capacidade de absorção de O₂ pelos filmes são consideravelmente menores, quando comparadas com os sachês à base de ferro (15).

Segundo Rodgers e Compton (34), vários polímeros são oxidáveis e, assim, podem ser usados como absorvedores. No entanto, em alguns casos essa oxidação poderá resultar na formação de produtos de degradação do próprio polímero, que podem migrar da estrutura da embalagem para o produto nela acondicionado, causando problemas sensoriais. Dessa forma, ao O₂ sem que haja essa degradação e conseqüente produção de compostos indesejáveis. Os autores utilizaram sais de cobalto como catalisador, o qual proporcionou a formação de radicais livres necessários para iniciar o mecanismo de absorção (10, 11). Além disso, foi desenvolvido um fotoinicializador, que utiliza luz UV para ativar o sistema absorvedor. Portanto, esse sistema, denominado de OSP (polímero absorvedor de oxigênio), é uma mistura de dois componentes, um polímero e um sistema ativador (fotoinicializador mais catalisador). O polímero oxidável, que compõe 90% da mistura, é o etileno metilacrilato cicloexanometil acrilato (EMCM). A função do EMCM é remover o O₂ residual do espaço livre das embalagens, assim como o O₂ que permear através da mesma. Os outros 10% são um catalisador que consiste em um sal de cobalto e um fotoinicializador (PI).

De acordo com Leonard et al. (26), a indústria de conversão de embalagens prevê a utilização do sistema absorvedor de O₂ (OSP) em uma estrutura multicamada. O OSP é aplicado entre uma camada de barreira a

O₂ como náilon, etileno vinil álcool (EVOH) ou polietileno tereftalato (PET) e uma camada interna para selagem, como polietileno de baixa densidade (LDPE) ou polietileno de baixa densidade linear (LLDPE).

Rodgers e Compton (34) e Rodgers e Solis (35) reportam que no momento do envase a camada de OSP deverá ser exposta a luz UV, em tempo suficiente para que se inicie o mecanismo absorvedor. Esse tempo de indução ou exposição à luz pode variar com base na quantidade de catalisador, fotoinicializador, material absorvedor e radiação usada. Estudos demonstram que se pode produzir polímeros com capacidade de absorver de 45-70 cm³ de O₂/g de OSP. A quantidade de catalisador e fotoinicializador, a de O₂ disponível, a temperatura e a dose de luz UV podem afetar a taxa de remoção do O₂.

APLICAÇÕES DE ABSORVEDORES DE O₂ EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS

Em produtos de panificação, os fungos são os principais deterioradores. Além da repulsão visual causada pelo seu crescimento, esses microrganismos são responsáveis pela formação de sabor indesejado, pelas micotoxinas e por compostos alergênicos. Nesse tipo de produto os fungos *Penicillium commune*, *P. solitum*, *P. corylophilum*, *Aspergillus flavus* e *Aspergillus niger* são os mais comuns (30). Alguns dados têm mostrado aumentos significativos na vida de prateleira desses produtos com o uso dos absorvedores de O₂, especialmente na forma de sachês à base de ferro em pó (29). Por exemplo, pães brancos embalados em polipropileno apresentaram crescimento de fungos à temperatura ambiente em quatro a cinco dias, enquanto com o uso de absorvedor o produto não apresentou crescimento em 45 dias. Em massa de pizza há crescimento de fungos em dois a três dias, o que pode ser retardado com o uso do absorvedor para até dez dias (29). Os sachês eliminam também a oxidação de gorduras que ocorre em batata chips e biscoitos de umidade intermediária.

Em estudos com bolo de arroz embalado com absorvedor de O₂, o índice de peróxido não ultrapassou 10 meq/kg, enquanto o estocado na presença de ar teve um índice de 100 meq/kg em 60 dias, e o embalado em atmosfera de N₂ (5-7% de O₂), de 100 meq/kg por 150 dias, o tempo final do experimento. O Ministério da Saúde do Japão preconiza que os alimentos devem ter teores de peróxido menores que 30 meq/kg de produto (25). A ANVISA recomenda o máximo de 10 meq/kg de produto (RDC n° 482, 1999).

Berenzon e Saguy (7) estudaram a aplicação de absorvedor para aumentar a vida de prateleira de uma formulação especial à base de farinha de trigo para militares, contendo alto teor de óleo e estocada por um ano,

em temperatura de 15-35°C. Foram utilizados absorvedores FreshPax da Multiform desenvolvidos para uso em produtos desidratados. Para os autores os dados sugerem que os absorvedores são uma maneira adicional de prevenir a oxidação e estender a vida de prateleira desse produtos estocados a 25°C ou abaixo. Esses mesmos autores mostraram que os absorvedores foram efetivos em reduzir a formação oxidativa do n-hexanal em sementes de flores e flocos de milho. Além disso, eles foram efetivos contra a oxidação lipídica em amostras gordurosas de Niboshi (anchovas cozidas e secas) estocadas a 25°C. Porém, segundo Takiguchi (43), os absorvedores foram ineficazes na prevenção de escurecimento do produto. Resultados de análises sensoriais das anchovas cozidas e secas mostraram que os absorvedores de O₂ inibem a formação do odor indesejável de ranço durante testes com estocagem acelerada (4).

Segundo Abe e Kondoh (3), bolos de chocolate embalados em um laminado PVDC/Nylon/PE de 40 µm, estocados a 20°C, usando sachê absorvedor, mantiveram-se livres de fungos após 30 dias de armazenamento, bem como apresentaram sabor aceitável durante esse mesmo período, enquanto o controle apresentou crescimento de fungos no 14º dia e sabor indesejado no sétimo dia de estocagem.

A US Army Natick RD&E Center, citada por Powers e Berkowitz (33), por meio de pesquisas e desenvolvimento, produziu pães com alta qualidade e armazenou por 12 meses, usando absorvedor de oxigênio para conservação.

Em experimentos com bebidas, verificou-se que um sachê contendo absorvedor reduziu o teor de O₂ dissolvido de oito para 0,05 ppm. Estudo realizado por Smith et al. (41) menciona que os sachês absorvedores reduzem o teor de O₂ do espaço livre de embalagens impermeáveis para valores menores que 0,05%. Esse mesmo pesquisador também concluiu que não ocorreu o crescimento de fungos em produtos alimentícios acondicionados contendo teores de 0,4% de oxigênio no espaço livre das embalagens.

Os absorvedores também têm sido apresentados para prevenir a auto-oxidação de ácidos graxos polinsaturados em peixe (5, 22).

Um estudo realizado por Ellis et al. (17) mostrou que a tecnologia dos absorvedores de O₂ é um método efetivo e economicamente viável para controlar o crescimento do fungo *Aspergillus parasiticus* e a produção de sua aflatoxina, em produtos como amendoim embalados.

Smith et al. (41), usando *Aspergillus niger* e esporos de *Penicilium* spp, que são contaminantes comuns em produtos de panificação, mostraram que os sachês absorvedores de O₂ são uma alternativa mais eficiente para estender a vida de prateleira dos produtos de panificação sem o aparecimento de fungos, em comparação ao processo de retirada de ar por nitrogênio. O estudo demonstrou que nos produtos embalados com ar

ocorreu o crescimento visível de fungos em cinco a seis dias; com a substituição do ar por nitrogênio, em 9 a 11 dias, e com a substituição do ar com CO₂/N₂ (60:40), de 16 a 18 dias. Ao utilizar essas mesmas atmosferas, juntamente com o sachê absorvedor de O₂, o crescimento de fungos não foi visível após 60 dias de estocagem a 25°C. A embalagem utilizada foi um laminado de náilon e polietileno com permeabilidade média de 40 cm³.m⁻².dia⁻¹ para O₂, 14 cm³.m⁻².dia⁻¹ para N₂ e 155 cm³.m⁻².dia⁻¹ para CO₂, a 25°C e 100% de umidade relativa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os métodos comumente usados para remover o O₂, como vácuo e substituição de ar por gás inerte, resultam em uma remoção incompleta do O₂, particularmente em alimentos porosos. Além disso, essas técnicas não removem o oxigênio que posteriormente permeia através da embalagem. As embalagens a vácuo não podem ser usadas para certos tipos de alimentos, devido à colapsagem, que pode danificar o produto. Os absorvedores de oxigênio são sistemas de absorção desse gás comercialmente disponível em forma de sachês, contendo compostos à base de ferro, enzimas e ácidos orgânicos. Podem também apresentar-se na forma de filmes absorvedores de O₂. Os sistemas enzimáticos, como a glicose oxidase/peroxidase e a etanol oxidase, além de uma rápida saturação, são muito sensíveis a mudança de pH, aw, temperatura, conteúdo de sal e vários outros fatores. Além disso, esses sistemas requerem teor elevado de umidade para a sua ativação, não sendo então efetivos em alimentos desidratados. A remoção do O₂ pelo gás H₂ é muito cara e tanto o gás quanto o catalisador cobalto utilizados são nocivos à saúde humana. Assim, o uso dos absorvedores de oxigênio deve ser aliado a outros métodos de eliminação do oxigênio, como vácuo, substituição de gás e atmosfera modificada, para auxiliar no retardo ou inibição de crescimento de microrganismos e de reações de oxidação. Dessa forma, pesquisas devem ser conduzidas para que se possa aperfeiçoar os sistemas absorvedores existentes, bem como otimizar o seu uso com o intuito de atender às crescentes mudanças e exigências do mercado.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da FAPEMIG para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. AZEREDO, H.M.C.; FARIA, J.A.F. & AZEREDO, A.M.C. Embalagens ativas para alimentos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 20(3):337-41, 2000.
2. ABBOTT, R. Intelligent paper packaging of unwrapped(?). www.pirapackaging.com acessado em outubro de 2002.

3. ABE, Y. & KONDOH, Y. CA/MA Vacuum Packaging of Foods, chapter 9:Oxygen absorbers. Trumbull, Westport, CT, p. 149-58, 1989.
4. ALLARCON, B. & HOTCHKISS, J.H. The effect of FreshPax Oxygen absorbing packets on the shelf-life of foods. New York, Cornell University, p. 1-7. (Technical Report), 1993.
5. ANONYMOUS. Antioxidants – The ultimate answer to oxidation. Food Technology, 40:94–102, 1986.
6. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA – RDC nº 482, 1999.
7. BERENZON, S. & SAGUY, I.S. Oxygen absorbers for extension of crackers shelf-life, Lebensmittel - Wissenschaft und-Technologie. 31:1-5, 1998.
8. BRODY, A. What´s active in active packaging. Food Technology, 55:104-06, 2001.
9. BROODY, A. L. & BUNDY, J.A. Enzyme as active packaging agents in: Active Food Packaging (Rooney, M.L., ed) London, Blackie Academic Professional, p. 174-92, 1995.
10. CHING, T.Y.; KATSUMOTO, K.; CURRENT, S.P. & THEARD, L.P. US Pat. 5,627,239, nomeada para Chevron Chemical Co, 1997.
11. CHING, T.Y.; KATSUMOTO, K.; THEARD, L.P. & CURRENT, S.P. US Pat. 5,736,616, nomeada para Chevron Chemical Co, 1998.
12. CHURCH, I.J. & PARSON, A.L. Modified atmosphere packaging technology: a review. Journal of Science and Food Agriculture, 67:143–52, 1995.
13. Darex Container Products Active Packaging Technology, USA, (Darex technical information), 1998.
14. DAWSON, P.L. Active packaging – Coating and films for extending shelf-life. www.wmrc.com, artigo disponibilizado em junho 2002, acessado em outubro 2002.
15. DAY, B.P.F. Active packaging of foods in CCFRA New Technologies Bulletin, 1998. 23p. (nº 17).
16. DELDUCA, G.R.; DEYO, A.E.; LUTHRA,V.K. & WU, W.P. Patente nº US 6, 315, 921 B1, 2001.
17. ELLIS, W.O.; SMITH, J.P.; SIMPSON, B.K.; RAMASWAMY, H. & DOYON, G. Novel techniques for controlling the growth of aflatoxin production by *Aspergillus parasiticus* in packaged peanuts. Food Microbiology, 11:357–368, 1994.
18. FLOROS, J.D.; DOCK, L.L. & HAN, J.H. Active packaging technologies and applications, Food, Cosmetics and Drug Packaging, 20:10-16, 1997.
19. GONTARD, N. Active packaging. In: Workshop sobre Biopolímeros, Pirassununga, FZEA, p. 23–7, 1997.
20. GRAF, E. patente nº US 5, 284, 871, 1994.
21. HAN, J.H. Active food packaging. www.wmrc.com, disponibilizado em junho 2002, acessado em outubro 2002.
22. INGHAM, S.C. & POTTER, N.N. Growth of *Aeromonas hydrophilas* and *Pseudomonas fragi* on mince and surimis made from Atlantic pollock and stored under air or modified atmosphere. Journal of Food Protection, 51:966–70, 1988.
23. LABUZA, T.P. Active packaging for high quality prepared cuisine. Department of Food Science and Nutrition, University of Minnesota, 1994 (technical report)
24. LABUZA, T.P. Oxygen absorber sachets, Food Research, 32:276-7, 1987.
25. LABUZA, T.P. & BREENE, W.M. Application of active packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods, Journal of Food Processing and Preservation, 13:1-69, 1989.
26. LEONARD, J.P.; RODGERS, B.D.; SCHMIDT, R.P. GOODRICH, J.; CHING, T.Y.; RUSSELL, K. & ABBOTT, R. New materials for extended shelf life packaging, TAPPI PLC, 1998.
27. MCKEDY, G.E. Patente nº US 6, 436, 872 B2, 2002.
28. MCKEDY, G.E.; IDOL, R.C. & POWERS, T.H. Patente nº US 5, 641, 425, 1997.

29. NAKAMURA, H. & HOSHINO, J. Techniques for the preservation of food by employment of an oxygen absorber, Tokyo, Ageless Division, 1983, p. 1-45, (Technical information Mitsubishi Gas Chemical Co).
30. NIELSEN, V. & RIOS, R. Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil. *International Journal of Food Microbiology*, 60: 219-29, 2000.
31. OGAWA, T. & KUME, T. Patente n° US 5, 721, 187, 1998.
32. PHILLIPS, C.A. Review: Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *International Journal of Food Science and Technology*, (31):463-479, 1996.
33. POWERS, E.M. & BERKOWITZ, D. Efficacy of an oxygen scavenger to modified atmosphere and prevent mold growth on meal ready-to-eat pouched bread. *Journal of Food Protection*, 53:767-71, 1990.
34. RODGERS, B.D. & COMPTON, L. New polymeric oxygen scavenging system for coextruded packaging structures. www.cpchem.com, acessado em outubro 2002.
35. RODGERS, B.D. & SOLIS, J.A. Factors affecting the performance of new oxygen scavenging polymer for flexible packaging applications. www.cpchem.com, acessado em outubro 2002.
36. ROONEY, M.L. *Active Food Packaging*, London, Blackie Academic and Profession, 1995.
37. ROONEY, M.L. Oxygen scavenging from air in packaging headspace by singlet oxygen reaction in polymer media. *Journal of Food Science*, 47:291-4, 298, 1985.
38. SHORTER, A. J. Evaluation of rapid methods for scavenging oxygen in flexible pouches. *Lebensmittel - Wissenschaft und-Technologie* 1. 5:380-1, 1982.
39. SMITH, J.P.; HOSAHALLI, S.R. & SIMPSON, B.K. Developments in food packaging technology. Part II: Storage aspects. *Trends in Food Science and Technology*, 11:111-18, 1990.
40. SMITH, J.P.; HOSHINO, J. & ABE, Y. Interactive packaging involving sachet technology In: ROONEY, M.L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, p. 143-73, 1995.
41. SMITH, J.P.; OORAIKUL, B.; KOERSEN, W.J.; JACKSON, E.D. & LAWRENCE, R.A. Novel approach to oxygen control in modified atmosphere packaging of bakery products. *Food Microbiology*, 3:315-20, 1986.
42. STROBEL, J.M. & GAGNON, D.R., US patente n° 5, 766, 473, 1998.
43. TAKIGUCHI, A. Changes in free amino acid composition caused by lipid oxidation in pulverized Niboshi (boiled and dried anchovy) during storage. *Fisheries Science*, 62:240-5, 1996.
44. VERMEIREN, L.; DEVLIEGHIERE, F.; VAN BEEST, M.; KRUIJF, N. & DEBEVERE, J. Development in the active packaging of food. *Trends in Food Science & Tecnology*, 10:77-86, 1999.
45. WAGNER, B.F. Getting to know the packaging activists – a comprehensive view of absorber scavengers, getters and emitters, and their kin for food preservation. *Food & Beverage Packaging and Conference*, San Francisco, California, 1990.