



Universidade Federal de Pelotas

Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Alterações em alimentos

Prof. Alvaro Renato Guerra Dias

alvaro.guerradias@gmail.com

Alterações nos alimentos

Modificações que alteram as características essenciais do alimento de forma parcial ou total

- Características sensoriais
- Composição química
- Valor nutritivo
- Toxidez
- Funcionalidade
- Estado de sanidade

Podem ser:

- desejáveis

- indesejáveis

Amaciamento de carnes



Escurecimento enzimático em ameixas



Alterações químicas não enzimáticas

1. Alterações oxidativas

a. Auto-oxidação

b. Foto-oxidação

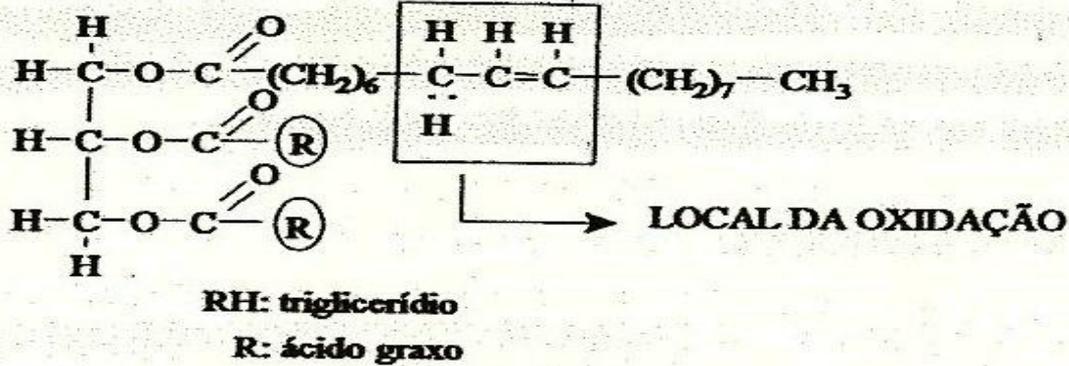
2. Escurecimento não enzimático

a. Reação de Maillard

b. Caramelização

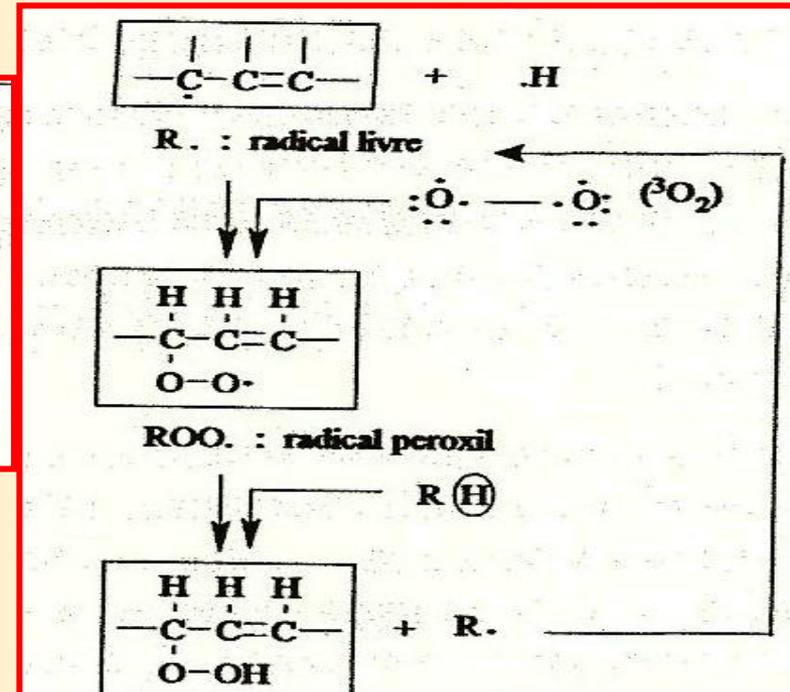
1. Alterações oxidativas

a. Auto-oxidação (rancidez oxidativa)



- dependente da temperatura

- envolve a formação de radicais livres



A rancificação oxidativa não ocorre normalmente com ácidos graxos saturados porque neste caso a formação de um radical livre é energeticamente desfavorável (ruptura da ligação C-H). Exige condições drásticas de temperatura.



A presença de duplas ligações na cadeia carbônica do ácido graxo diminui a energia necessária para a ruptura das ligações

Fração lipídica

Eventualmente outros componentes são afetados: proteínas, vitaminas e pigmentos

Início

RH



R• (Radical livre)

extremamente reativo

- Interação entre ác. graxo insaturado (RH) e oxigênio;

calor, radiação e traços de metais de transição como o ferro e o cobre

- Alta energia de ativação (**dificuldade iniciar espontaneamente**)

- Não ocorre odor e sabor a ranço

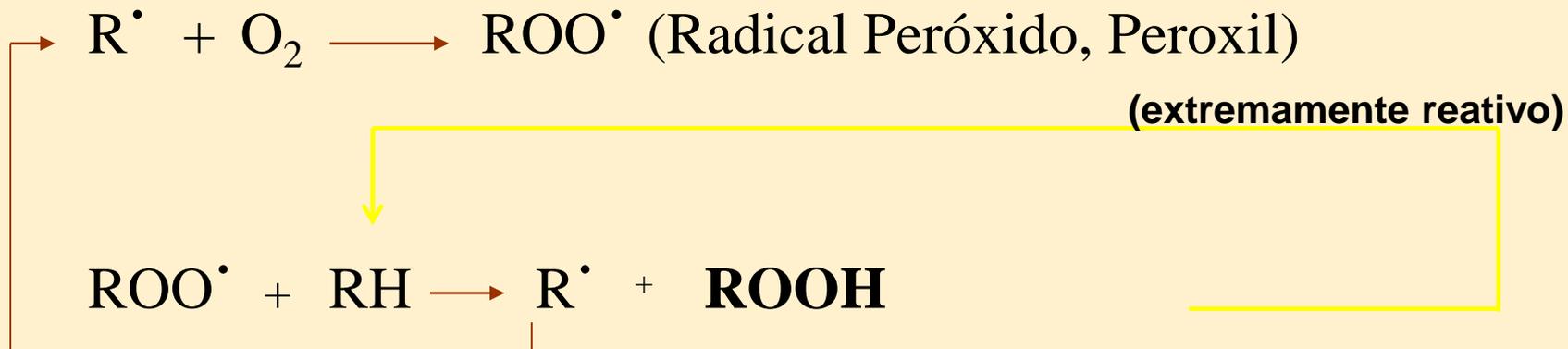
- Formam-se os primeiros radicais livres.

↓ e lento consumo de O₂

↓ nível de peróxidos



Propagação



- *Apresenta odor e sabor que tendem a aumentar.*

- Radical livre formado reage com o O_2 e forma radical peroxil
- Retiraram H de outros ác. graxos insaturados, propagando a reação.
- Reação em cadeia de radicais livres, \uparrow consumo de O_2 , \uparrow teor de **peróxidos** e início de alterações de aroma e sabor.

Término



moléculas inativas

- Ocorre quando **2 radicais livres interagem formando substâncias estáveis.**
- ↓ consumo de O₂ e ↓ teor de peróxidos;
- Alterações expressivas de aroma, sabor, cor, viscosidade e na composição
- Caracteriza-se pela formação de **sabor e odor fortes, alterações de cor, viscosidade e alteração de sua composição**

Do ponto de vista da alteração do sabor do alimento, os peróxidos não são importantes e sim os produtos oriundos de sua decomposição:

➤ *aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos e ácidos de **cadeia curta***

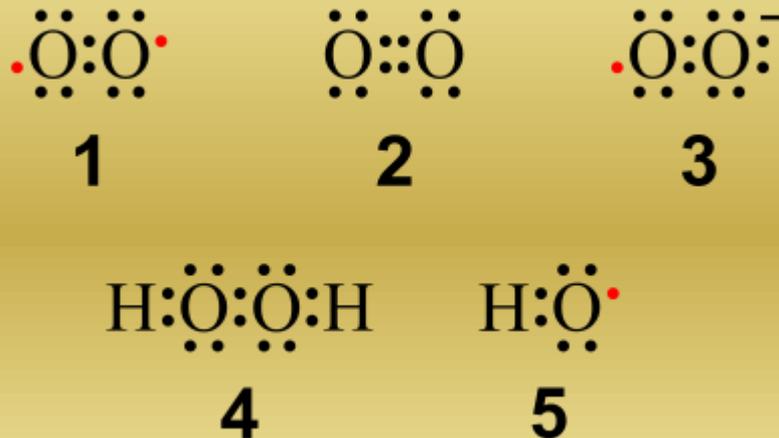
Responsáveis pelo odor desagradável dos produtos rançosos

Rancidez oxidativa:

- *Índice de peróxido*
- *TBARS (substâncias reativas ao ác. tiobarbitúrico) - mede o malondialdeído*

b. Foto-oxidação

- Não há produção de radicais livres na fase inicial
- Lipídeo e luz
- Presença de fotosensores (mioglobina, riboflavina, clorofila)
- Catalisam a conversão do oxigênio triplete (3O_2) (oxigênio da atmosfera, que é pouco reativo) em oxigênio singlete (O_2)
 - Formação de hidroperóxido



Espécies reativas de oxigénio:

1: oxigénio tripleto

2: oxigénio singleto

3: radical anião superóxido

4: peróxido de hidrogénio

5: radical hidroxilo.

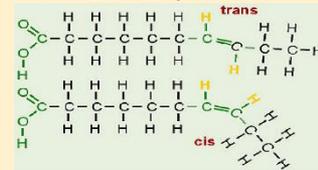
Fatores que afetam a velocidade das reações de oxidação

Fatores que afetam a velocidade de oxidação:

- **Ácidos graxos constituintes:**

- > nº de ác. graxos insaturados, > a velocidade de oxidação.
- Quanto + disponíveis estiverem esses ácidos graxos, > a velocidade de oxidação.

Ligações em cis são mais facilmente oxidáveis que as trans.



- **Ácidos graxos livres:** os ác. graxos livres são mais facilmente oxidáveis que os ácidos esterificados ao glicerol,

- **Conc. de oxigênio:** quanto > a concentração de oxigênio disponível, > a velocidade de oxidação.

Fatores que afetam a velocidade de oxidação:

- **Área de superfície:** quanto > a área de superfície, > a exposição ao O_2 , portanto, > velocidade de oxidação.

Ex.: carne moída em comparação a carne em pedaços

- **a_w :** ↓ a_w a taxa de oxidação é alta ⇒ > contato entre os reagentes.

a_w intermediária a veloc. de oxidação é reduzida devido a diluição

↑ a_w , a veloc. de oxidação aumenta novamente devido ao aumento da quantidade de oxigênio dissolvido e atividade dos metais catalisadores.

- **Catalisadores:** íons metálicos, radiações ultravioleta, pigmentos como clorofila e mioglobina.

Inibição da oxidação lipídica

Meios físicos:

- remoção do oxigênio - embalagem a vácuo
- baixas temperaturas e local escuro

Meios químicos:

- eliminação dos pigmentos fotossintéticos;
- substâncias capazes de se complexar com os íons metálicos pró-oxidantes (ácido cítrico e o EDTA-Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético)
- adição de antioxidantes

2. Escurecimento não enzimático (químico)

Mecanismos de escurecimento

a. Reação de Maillard

b. Caramelização



a. Reação de Maillard

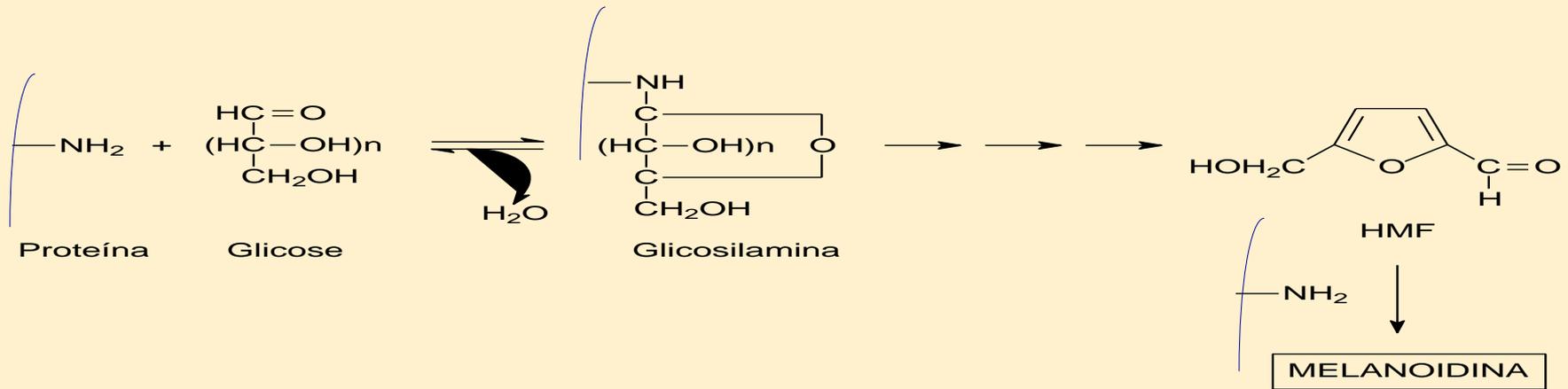
- *quantidade e tipo de carboidrato*
- *proteínas e aminoácidos presentes*



Carbonila: açúcares redutores, aldeídos, peróxidos, cetonas

Aminoácidos mais envolvidos: Lisina, arginina, histidina

❖ Principal causa de escurecimento em produtos durante **tratamento térmico ou armazenamento prolongado**



- ✓ *escurecimento*
- ✓ *redução da digestibilidade*
- ✓ *interferência na absorção de aa essenciais*
- ✓ *redução do valor nutritivo*

Polímero insaturado:
a cor é mais intensa
quanto maior o PM

Inibição da Reação de Maillard

- ❖ Uso de açúres não redutores
- ❖ Redução da A_w
- ❖ Metabissulfito e anidrido sulfuroso (SO_2)  Bloqueiam a carbonila e previnem a condensação dos compostos, inibindo a reação
- ❖ Adição de SO_2 , em concentrações elevadas pode causar odores indesejáveis.

Reagem com o grupamento redutor antes do aa

Desejável:

carne cozida, café, cacau, pães, bolos

Confere sabor, aroma e cor

Indesejável:

leite em pó, ovos e derivados desidratados

Em leite e derivados

Perda de lisina:

- *leite pasteurizado: 3%*
- *leite esterilizado: 8 a 12%*
- *leite em pó: até 30%*

Fatores que influenciam a velocidade e intensidade da reação

- 1. Temperatura: (preferencialmente $T > 70^{\circ}\text{C}$)***
- 2. pH: máxima próximo a neutralidade***
- 3. Tipo de amina presente***
Aminoácido básico (lisina) > ácido (glutâmico) > neutro (glicina)
- 4. Tipos de açúcares: pentose > hexose > dissacarídeo***
- 5. Teor de umidade: velocidade máxima com a_w entre 0,5 e 0,7.***

b. Caramelização

Ocorre entre açúcares redutores e não redutores quando aquecidos e a temperatura ultrapassa a temperatura de fusão dos açúcares

- Degradação do açúcar **sem** necessidade de reação entre proteínas ou aminoácidos
- Carboidratos: ↑ de **120°C** são pirolisados

Desidratação do açúcar → rompimento das ligações glicosídicas

introdução de liga dupla → intermediários incolores baixo PM

caramelo

Alterações químicas enzimáticas

1. Oxidação enzimática

a. Lipoxigenase

2. Rancidez hidrolítica

a. Lipase

b. Fosfolipase

3. Outras alterações enzimáticas

a. Proteinases

b. Pectinase, Amilases...

4. Escurecimento enzimático

a. Polifenoloxidades (vegetais)

Rancidez hidrolítica: Hidrólise da ligação éster por lipase e umidade
Rancidez oxidativa: Autoxidação, Fotoxidação e Lipoxigenase

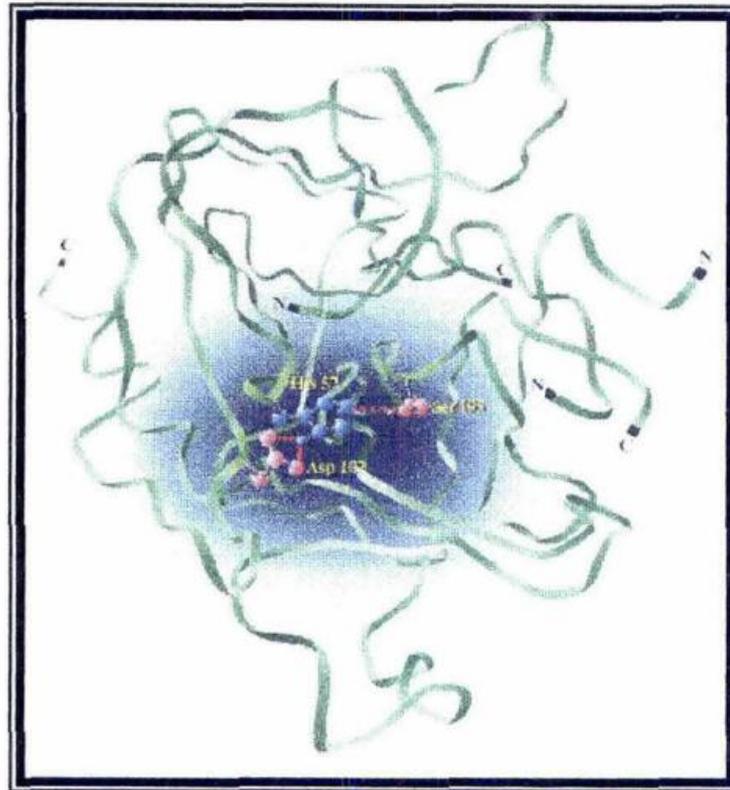


Figura 2- Estrutura tridimensional da α -quimiotripsina

Tabela 1 - Classificação das Enzimas segundo a UIB

Grupo	Tipo de Reação
Oxidoredutases	Catalisam reações de oxi-redução envolvendo oxigenação: $CH \rightarrow C-OH$
Transferases	Catalisam a transferência de grupos, tais como: acila, açúcares, fosforila e aldeído ou cetona de uma molécula para outra.
Hidrolases	Promovem a hidrólise de ésteres, amidas, lactonas, peptídeos e outros contendo função C-N, bem como a hidratação das ligações C=C, e epóxidos
Liases	Catalisam adições, geralmente HX, a dupla ligação, tais como C=C, C=N E C=O e reações reversas.
Isomerases	Catalisam a migração de duplas ligações ou funções oxigenadas, racemização e rearranjos
Lipases	Catalisam a formação de C-O, C-S, C-C e ligações de éster fosfatos.

1. Oxidação enzimática

Lipoxigenase: AGI  *peróxido*

- ***extremamente específica***
- ***sistema pentadieno (C=C-C-C=C)***
- ***ac. linoléico e linolênico***
- ***ac. araquidônico (carne vermelha, ovos)***

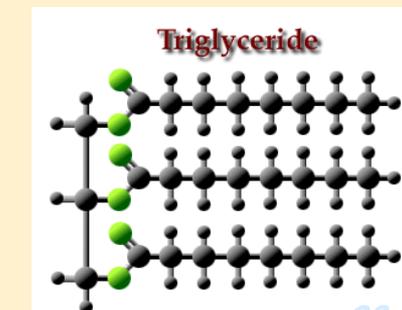
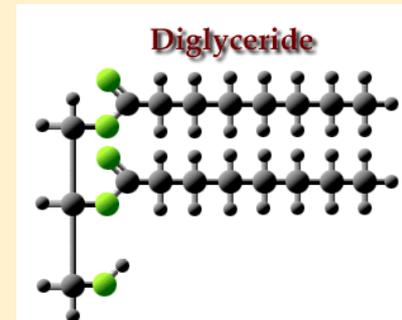
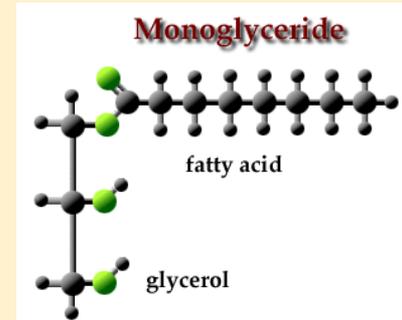
2. Rancidez hidrolítica

- **Hidrólise dos glicerídeos**
- **Formação de ácidos graxos livres**

- *água a temperatura elevada (processo físico);*
- *enzimas lipolíticas naturais;*
- *enzimas microbianas.*

Enzimas lipolíticas:

Lipases e fosfolipases



*Na presença de **água pura**, a hidrólise dos glicerídeos é lenta, mas o lipídio usado no **processamento de alimentos** (frituras) por tempos longos provoca **arraste ou dissolução de compostos** pela água do próprio alimento.*

*Os **componentes transferidos** (ácidos e bases) **catalisam a reação de hidrólise** dos glicerídeos.*

ácidos graxos liberados:

- *14 a 22 C : inativos*
- *4 a 10 C : conferem odor típico*

Limiar de percepção muito baixo:

- *Ac butírico (C4) : 0,5 a 10 ppm*
- *Ac capróico (C6) : 3,0 ppm*
- *Ac caprílico (C8) : 3,0 ppm*

Avaliação: Índice de acidez

Pode ser acelerada:

- trituração ou maceração;
- processos de homogeneização, emulsão;

Pode ser minimizada:

- armazenamento a frio
- esterilização

Efeitos

Benéficas: maturação de queijos (sabor e aroma – enzimas lipolíticas)...

Maléficas: odor a ranço em manteiga (ácido butanóico); óleos de fritura; leite; grãos...

3. Outras alterações enzimáticas

- *naturais ou microbianas*
- *benéficas ou não*

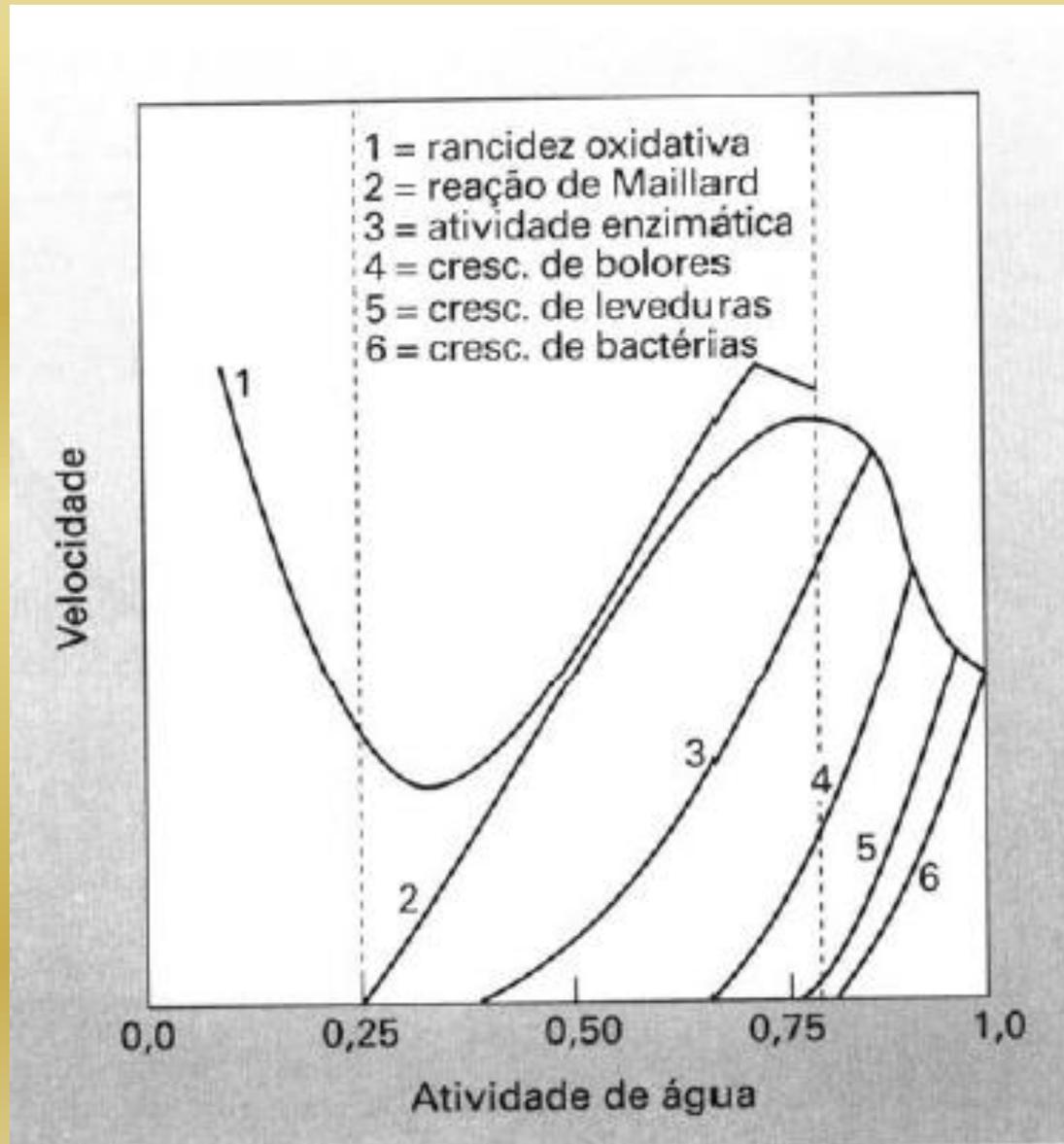
➤ Proteínases:

- **coagulação do leite** (coalho bovino - enzimas do estômago dos ruminantes - **quimosina**)

- **amaciamiento de carnes** (**Bromelina, Ficina e Papaína**) - hidrólise da caseína no leite em peptídeos solúveis

Aparecimento de sabor amargo

- **maturação de carnes** (**calpaínas e catepsinas**) - amaciamento hidrólise das proteínas miofibrilares



água livre aumenta a atividade catalítica dos metais

Outras reações enzimáticas

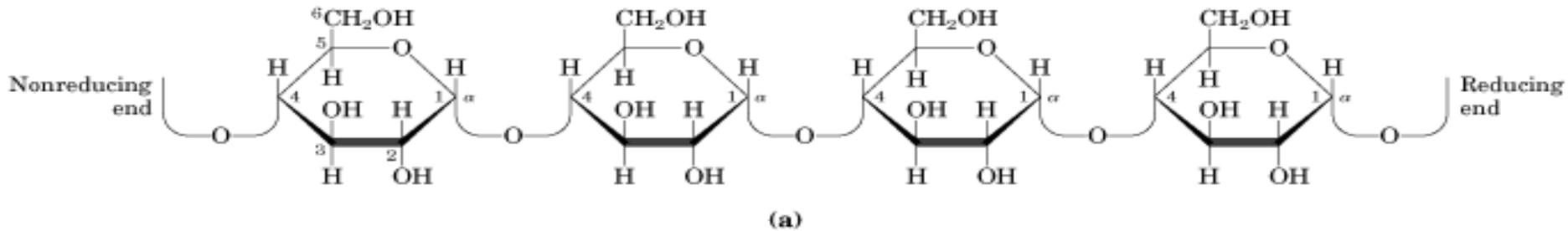
Carboidratos

Hidrólise

Enzimas envolvidas nas reações de hidrólise de carboidratos

- *Invertase*
- *Maltase*
- *Celulase*
- *Pectinase*
- *Amilolíticas*

AMIDO: amilose e amilopectina



Amilose: linear, ligações glicosídicas (α 1 \rightarrow 4)

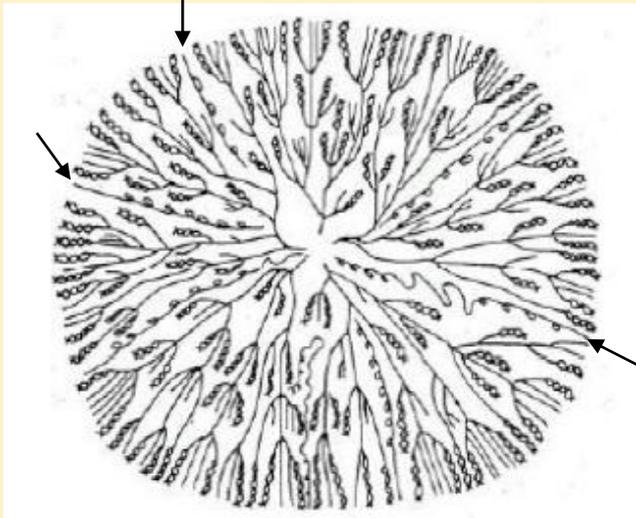
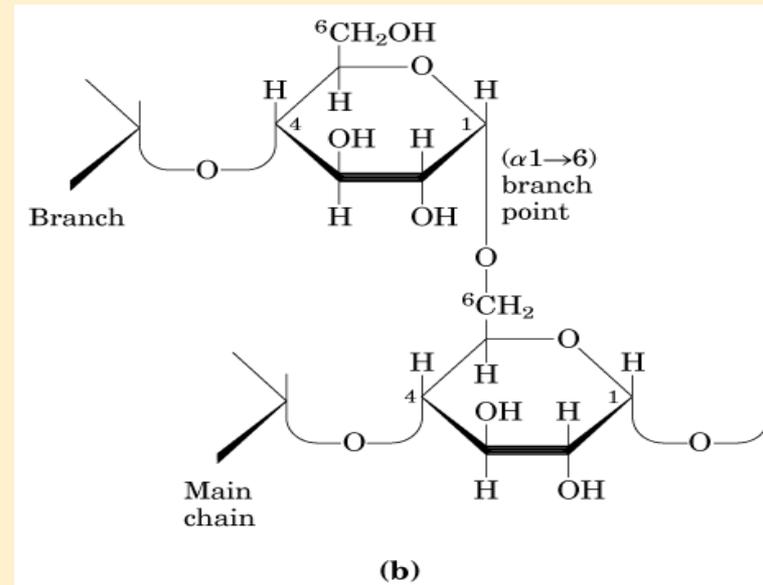


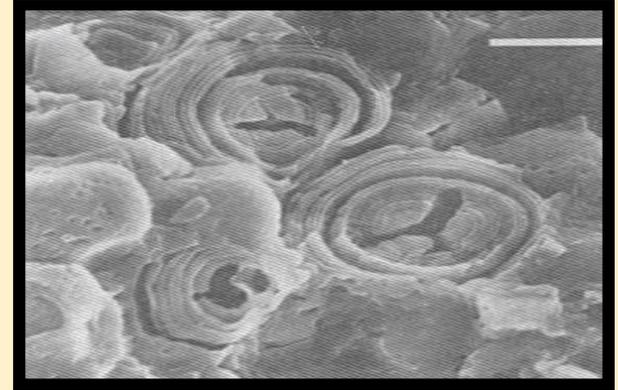
Figura. Representação esquemática do grânulo de amido



Amylopectina: ramificado; ligações glicosídicas (α 1 \rightarrow 4) e (α 1 \rightarrow 6)

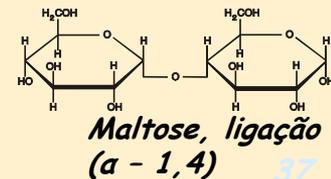


Enzimas amilolíticas

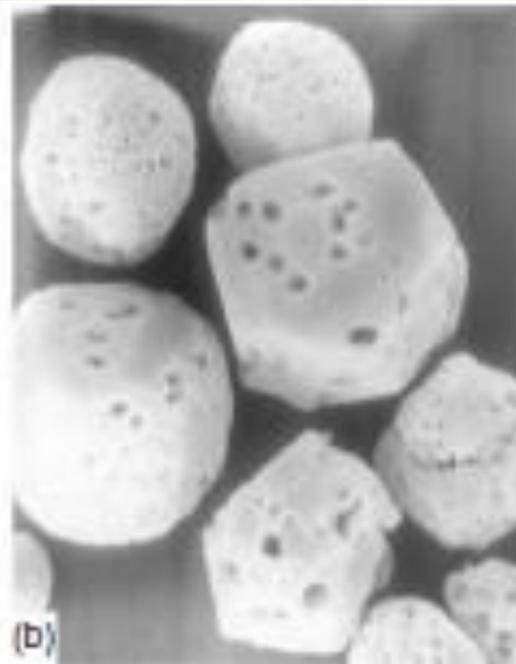


■ α – amilase

- Ataca o amido em qualquer ponto (**ao acaso**) no interior da cadeia linear (**endo-enzima**)
- **Hidrolisa ligações glicosídicas α -1,4;**
- A hidrólise extensiva produz oligossacarídeos com ligações α -1,6 (dextrina limite), além de glicose e maltose;



Ação da α -amilase



■ β –amilase

- Hidrolisa amido em maltose;
- Muito encontrada: soja, trigo e cevada, principalmente durante a germinação;
- **Exo-enzima e hidrolisa ligações 1-4**, a partir da extremidade não-redutora, **produzindo maltose**;
- Ela não quebra ligações 1-6 ou ligações 1-4 próximas a ligações já quebradas

■ Glucoamilase ou amiloglicosidase

- **Hidrolisa ligações 1-4 e 1-6;**
- Em princípio essas enzimas poderiam degradar o amido completamente em glicose, mas na prática não degrada completamente, provavelmente devido a irregularidades do polímero;

■ Pululanase

- **Hidrolisa ligações glicosídicas α 1-6**

- **Hidrolisa amido e dextrinas;**

Para aumentar a velocidade de hidrólise a cadeia deve-se reduzir o tamanho da cadeia com outras enzimas.

Na indústria de cerveja, pululanase pode reduzir o teor de dextrina

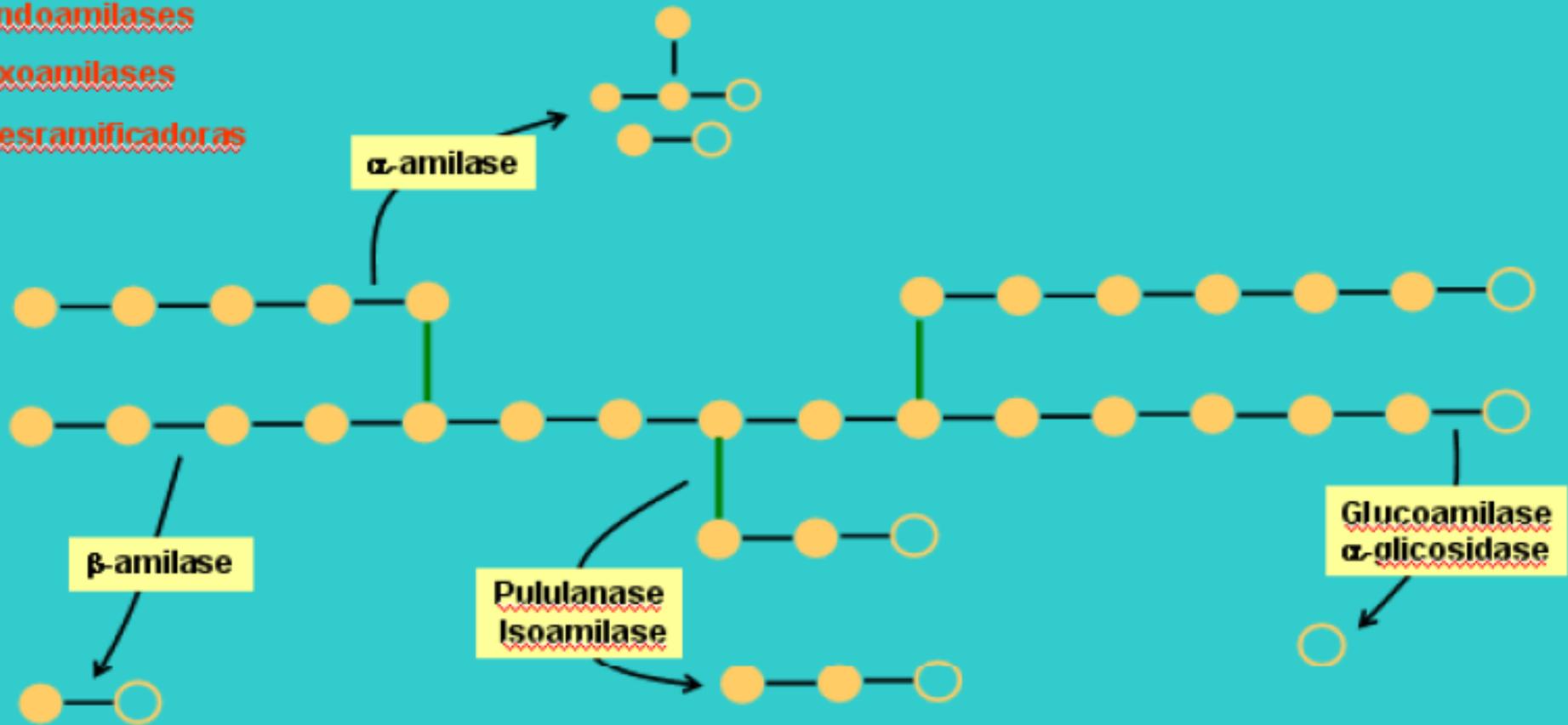
■ Isoamilase

- **Ataca as ligações α 1-6 do amido;**
- **Requer no mínimo 3 unidades de glicose na ramificação, enquanto a pululanase requer apenas 2.**

Endoamilases

Exoamilases

Desramificadoras



α -amilase



β -amilase



Pululanase

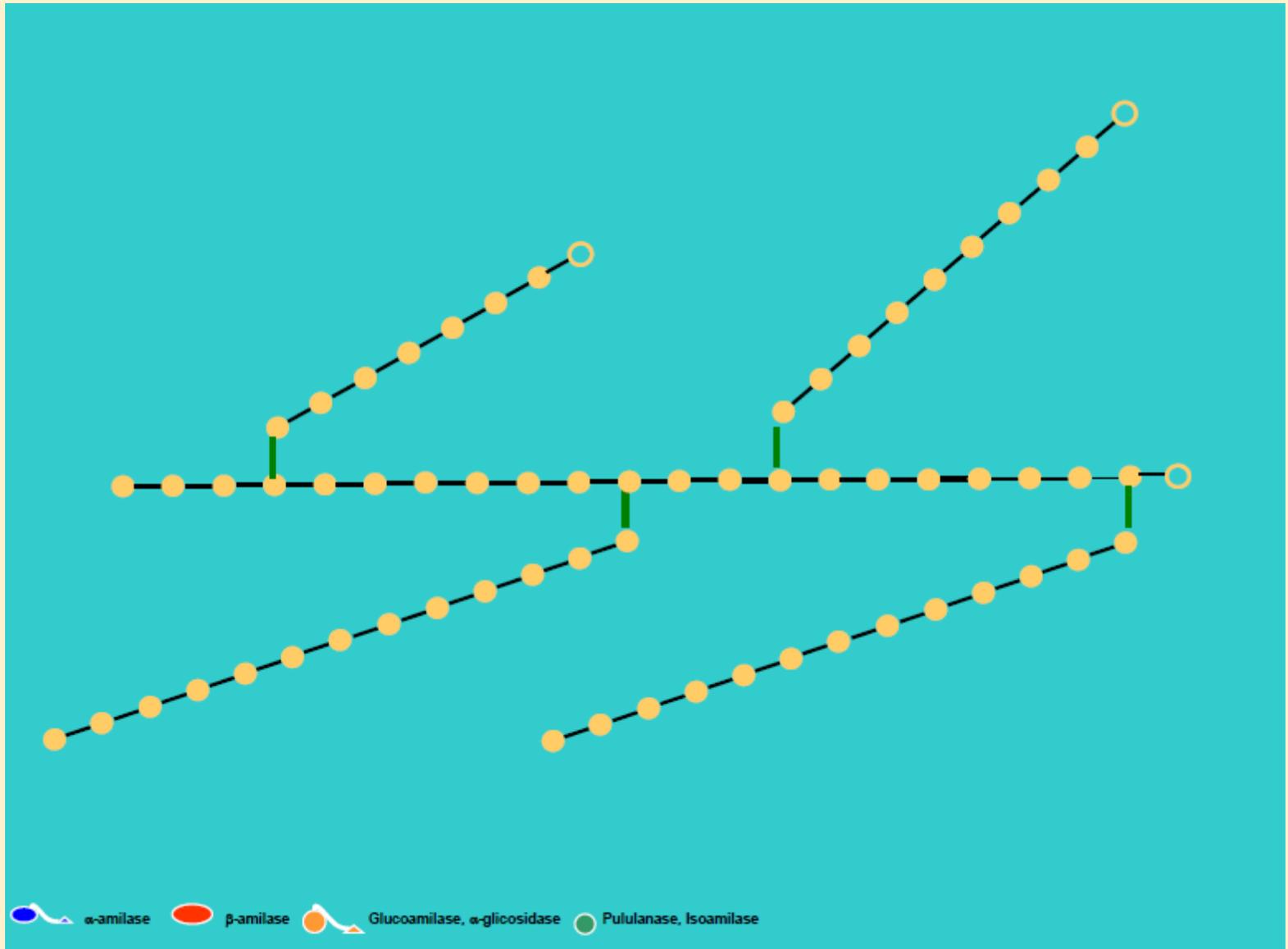


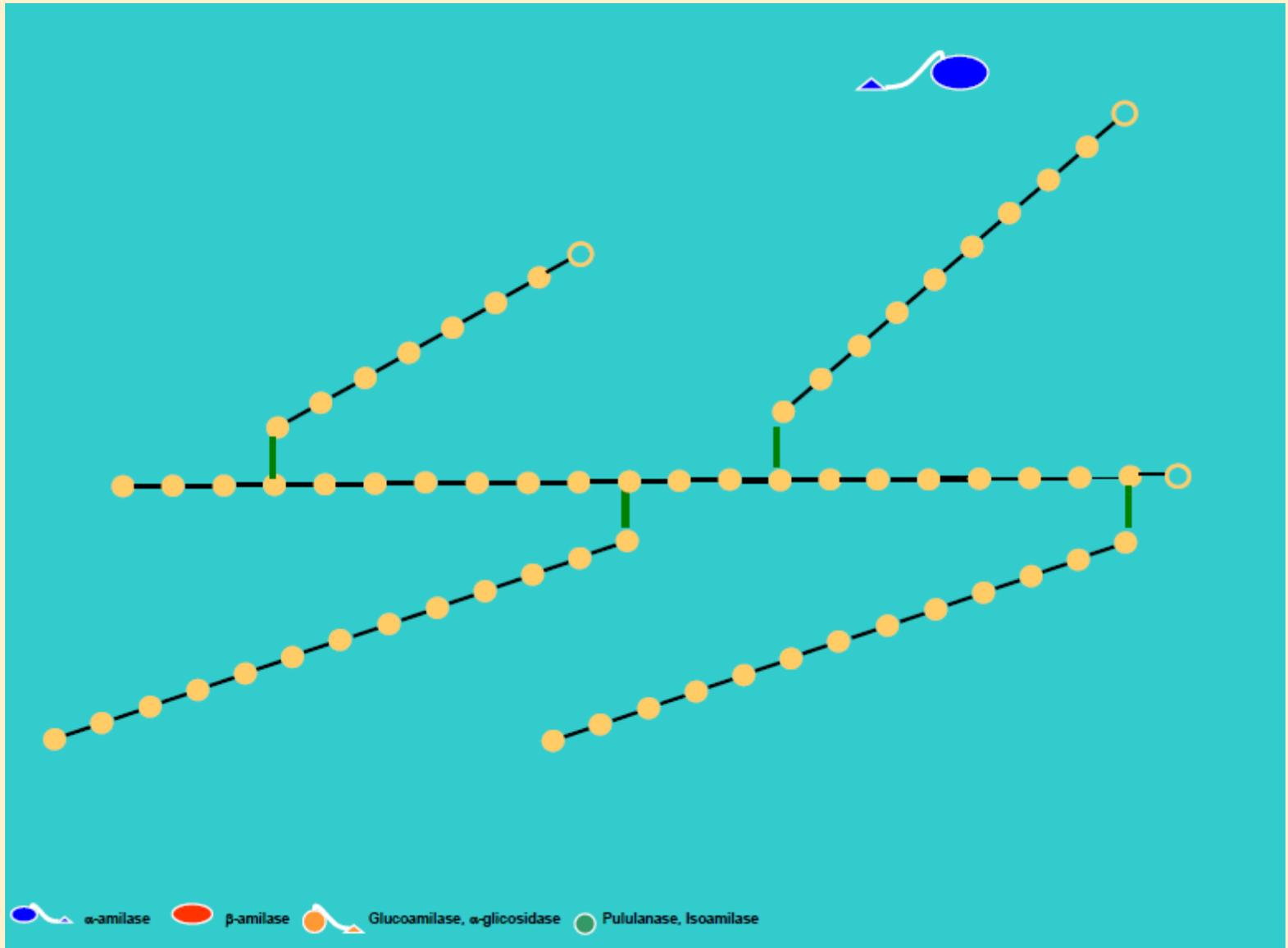
Isoamilase

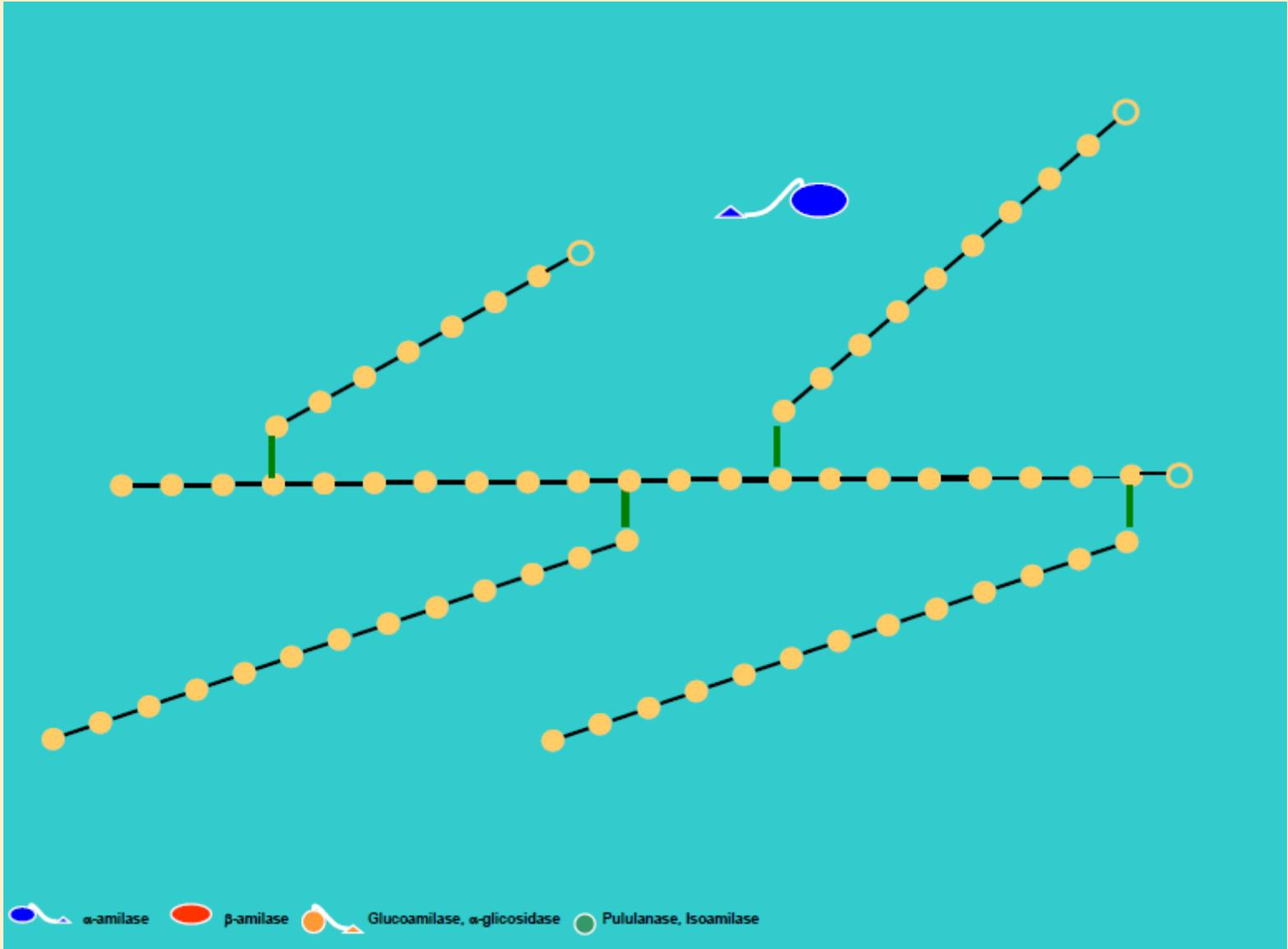
Glucoamilase

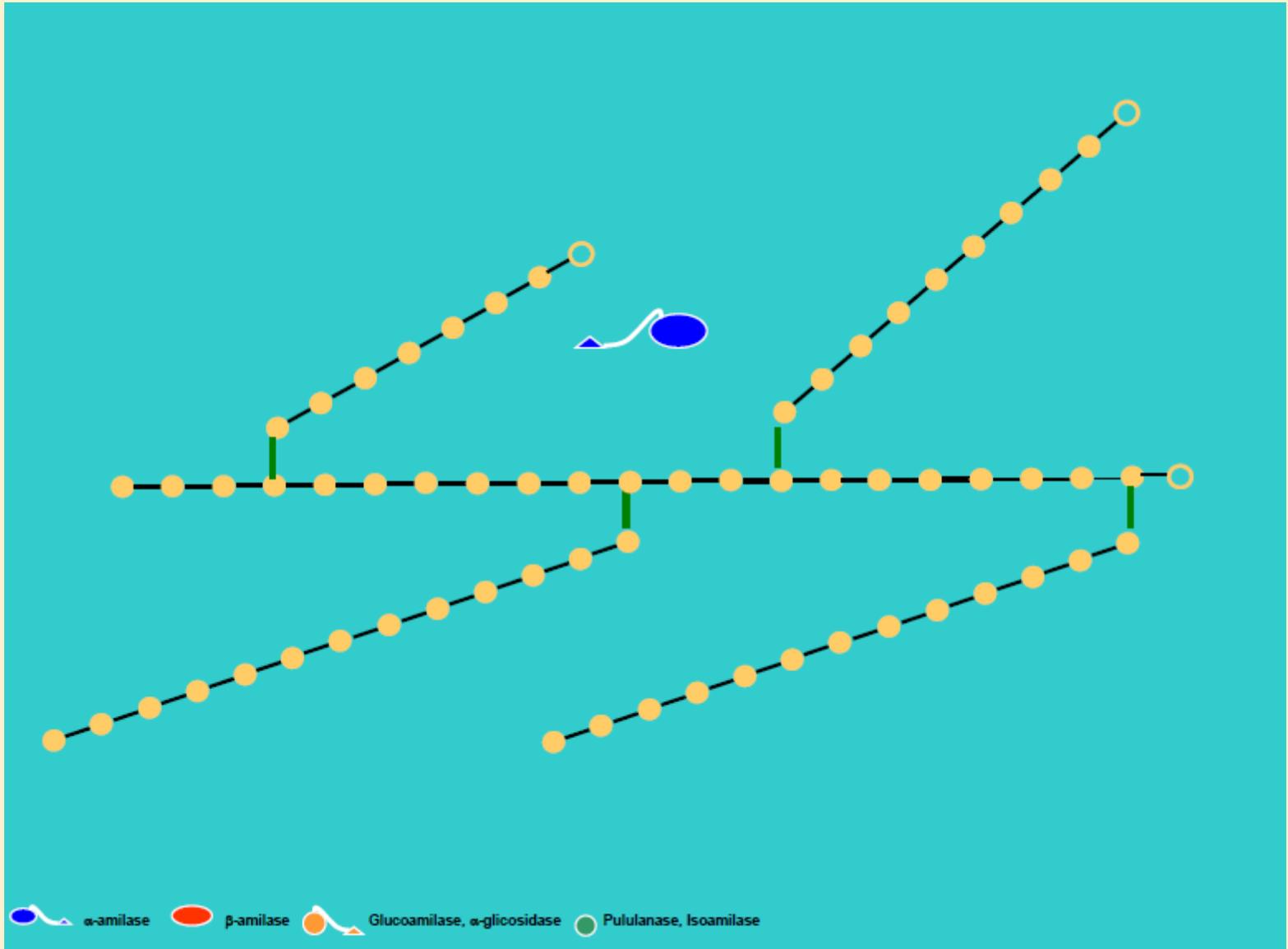
α -glucosidase

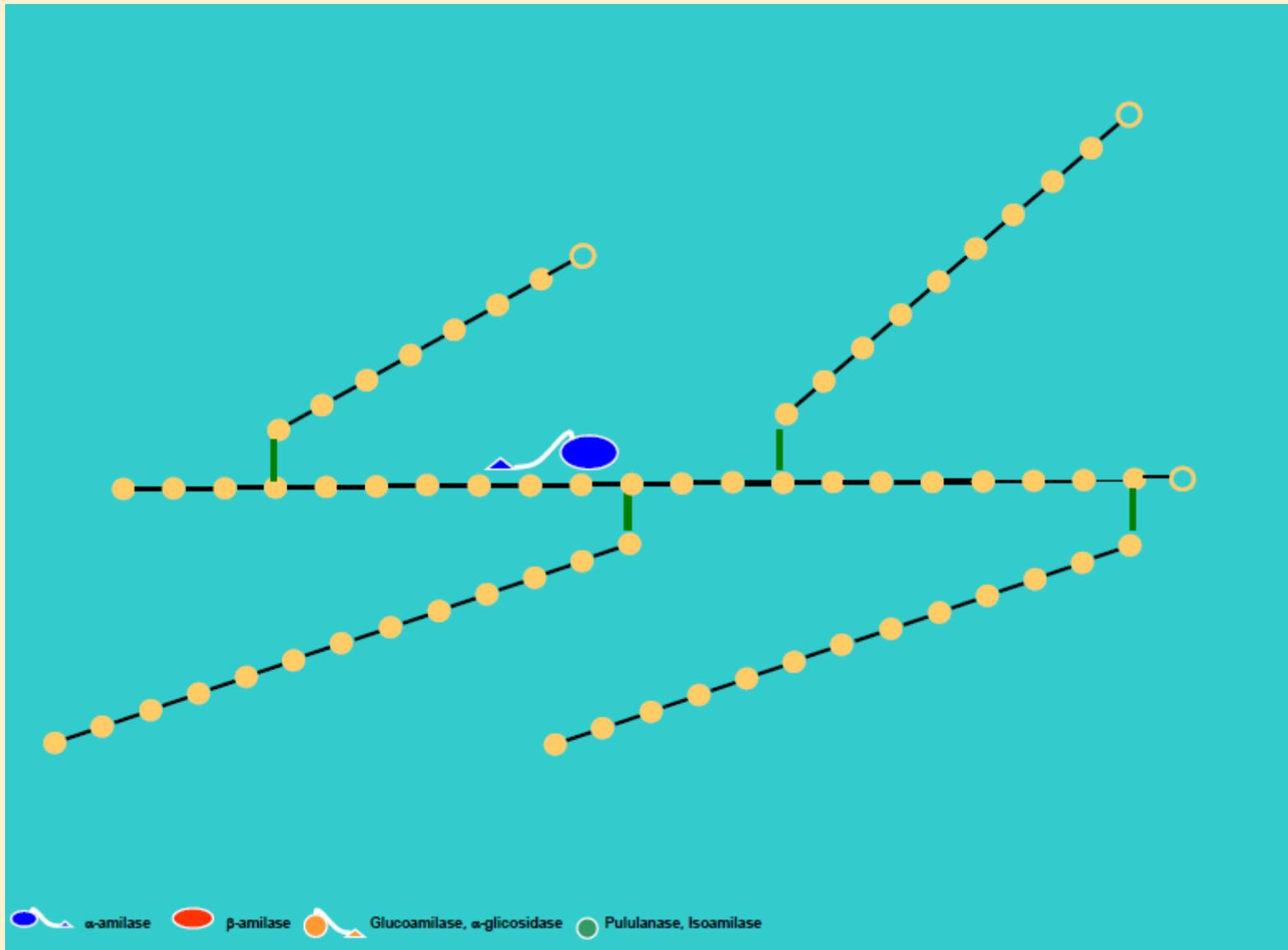


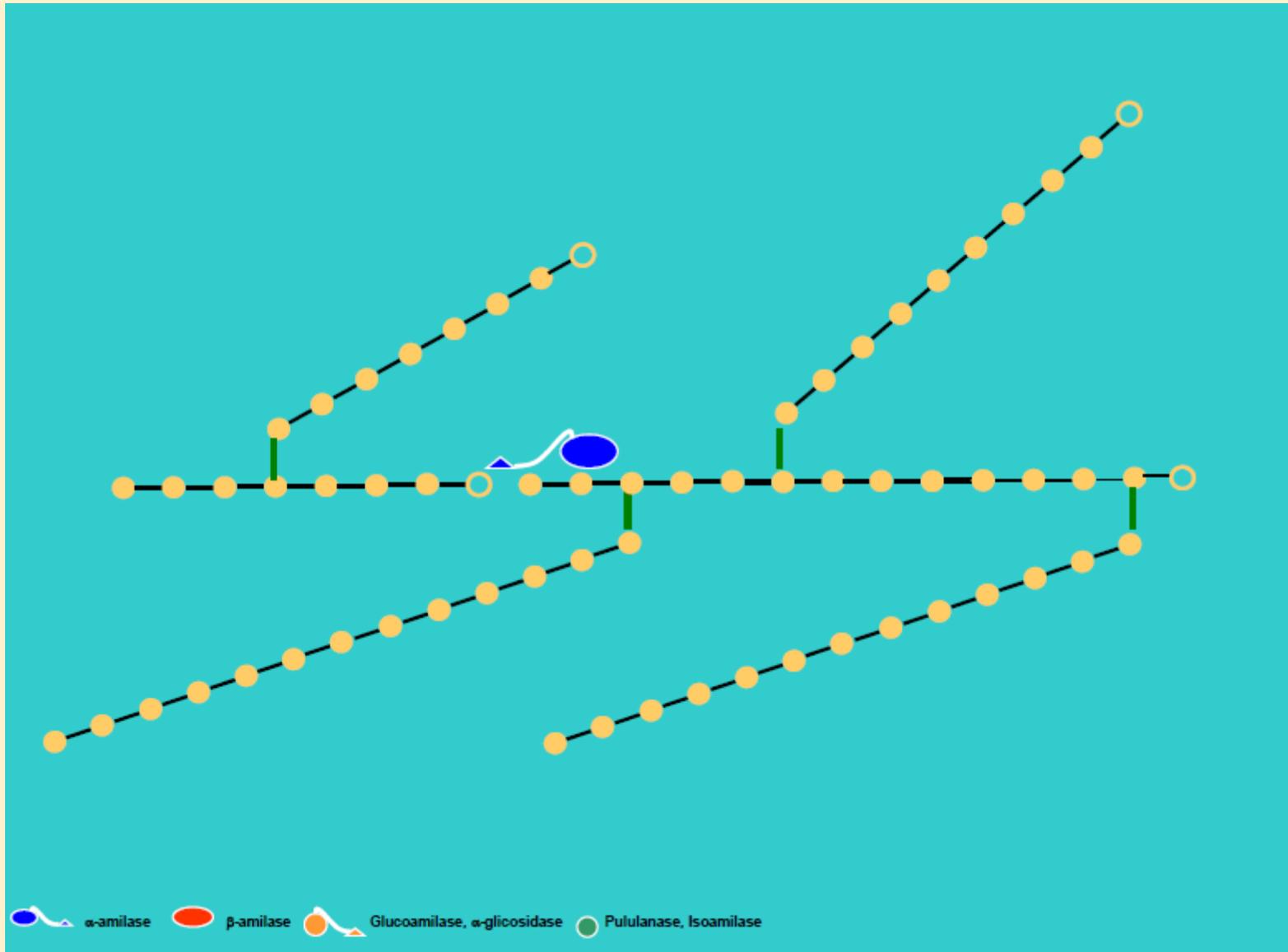


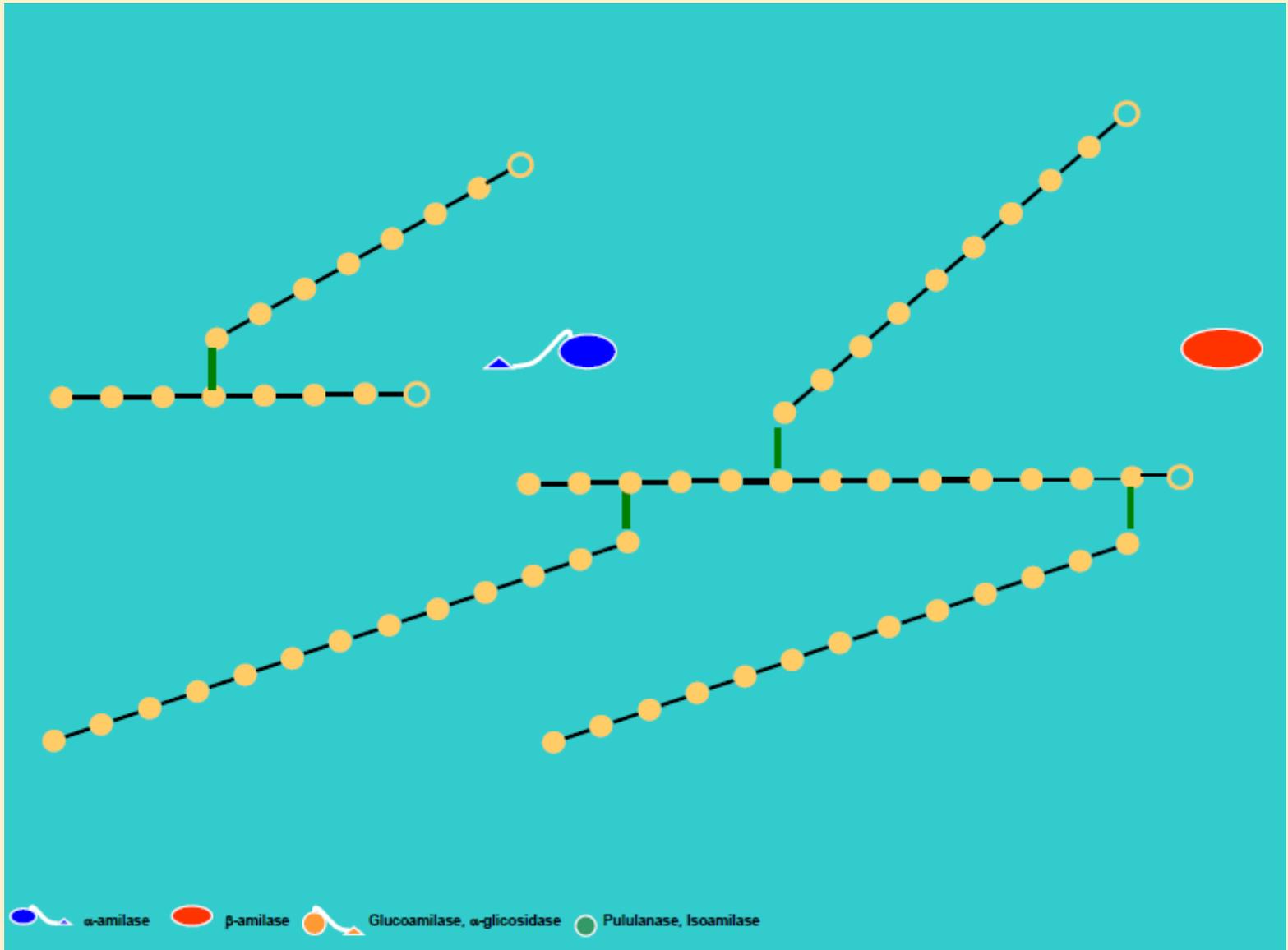


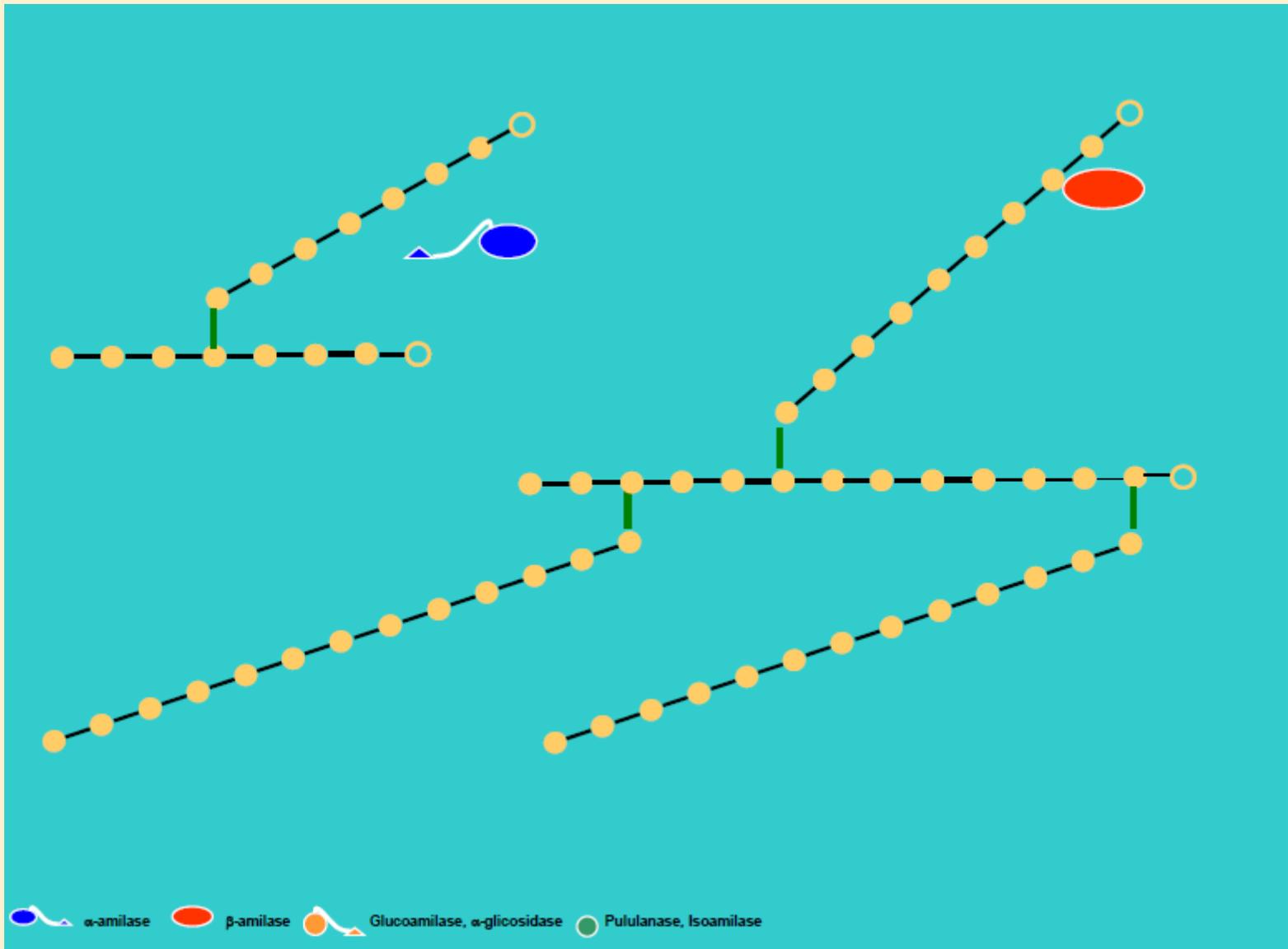


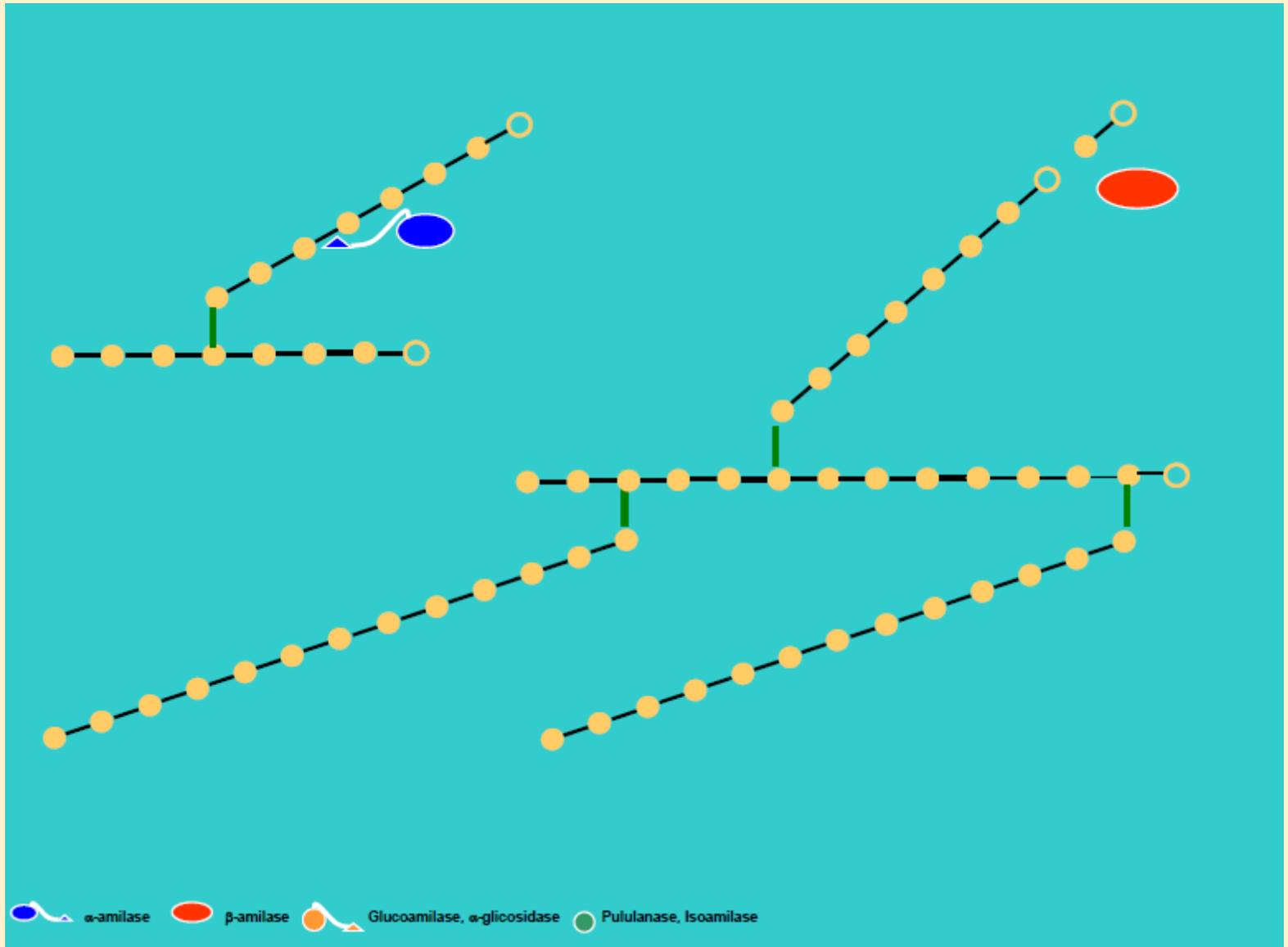


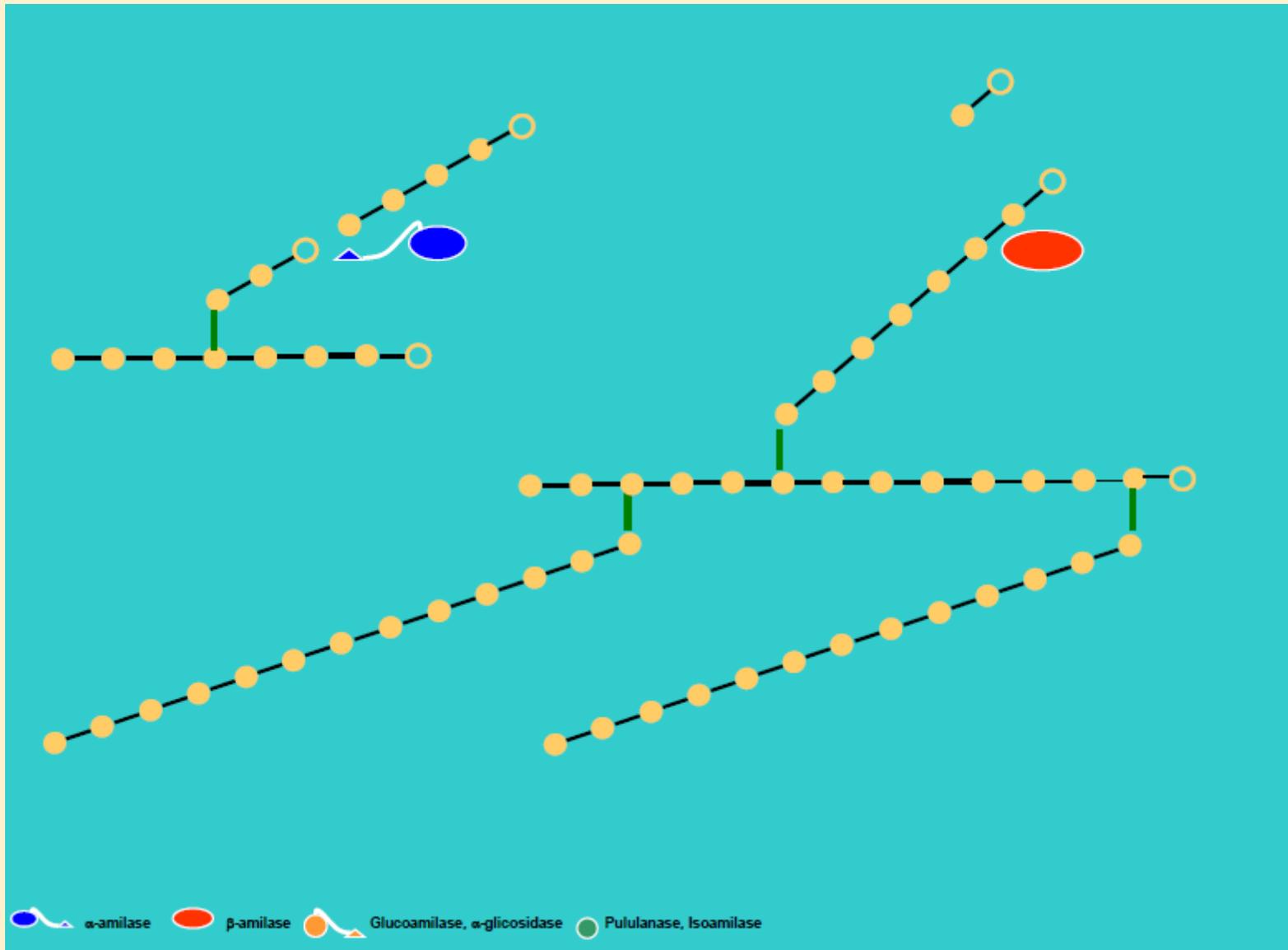


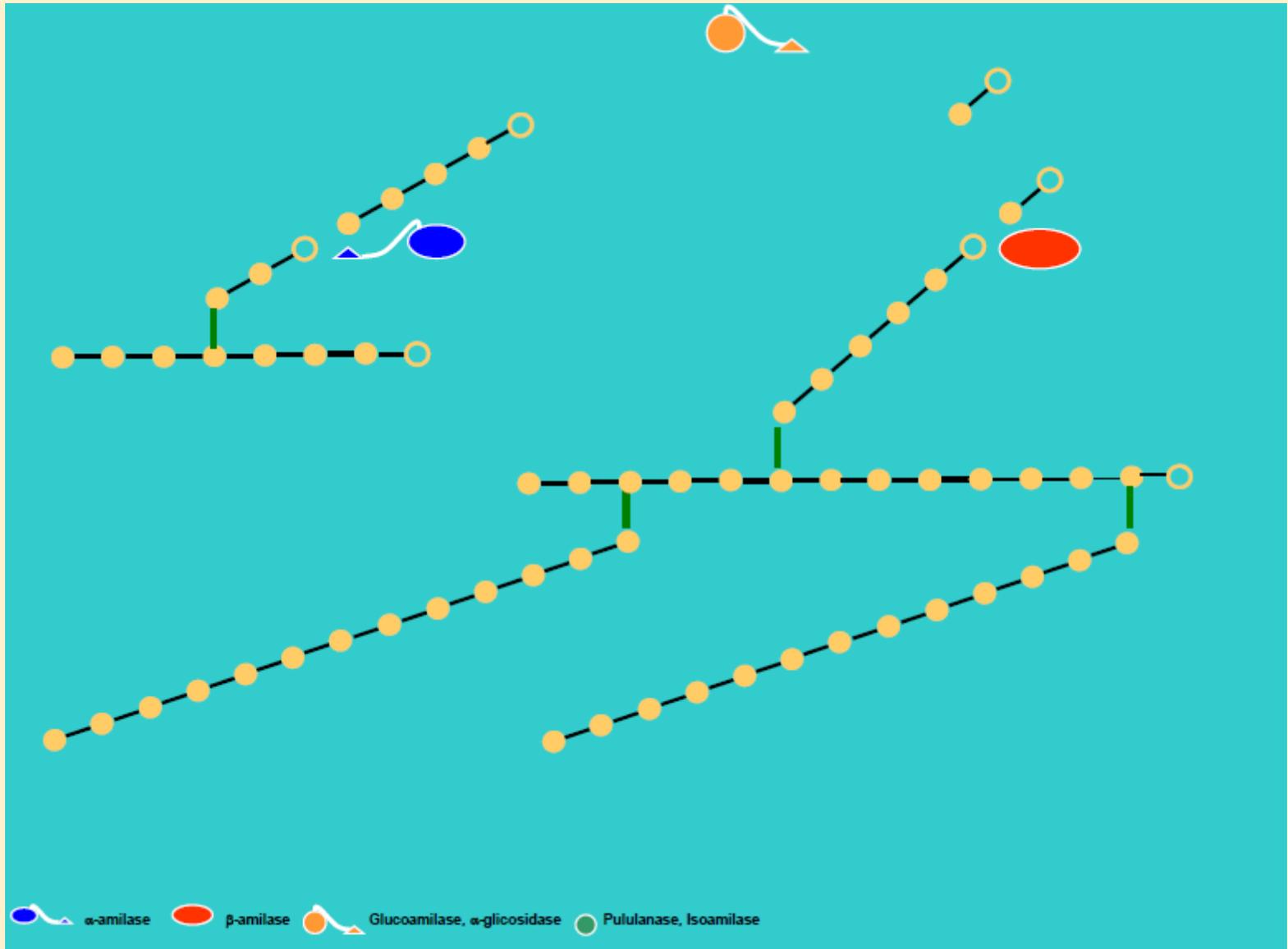


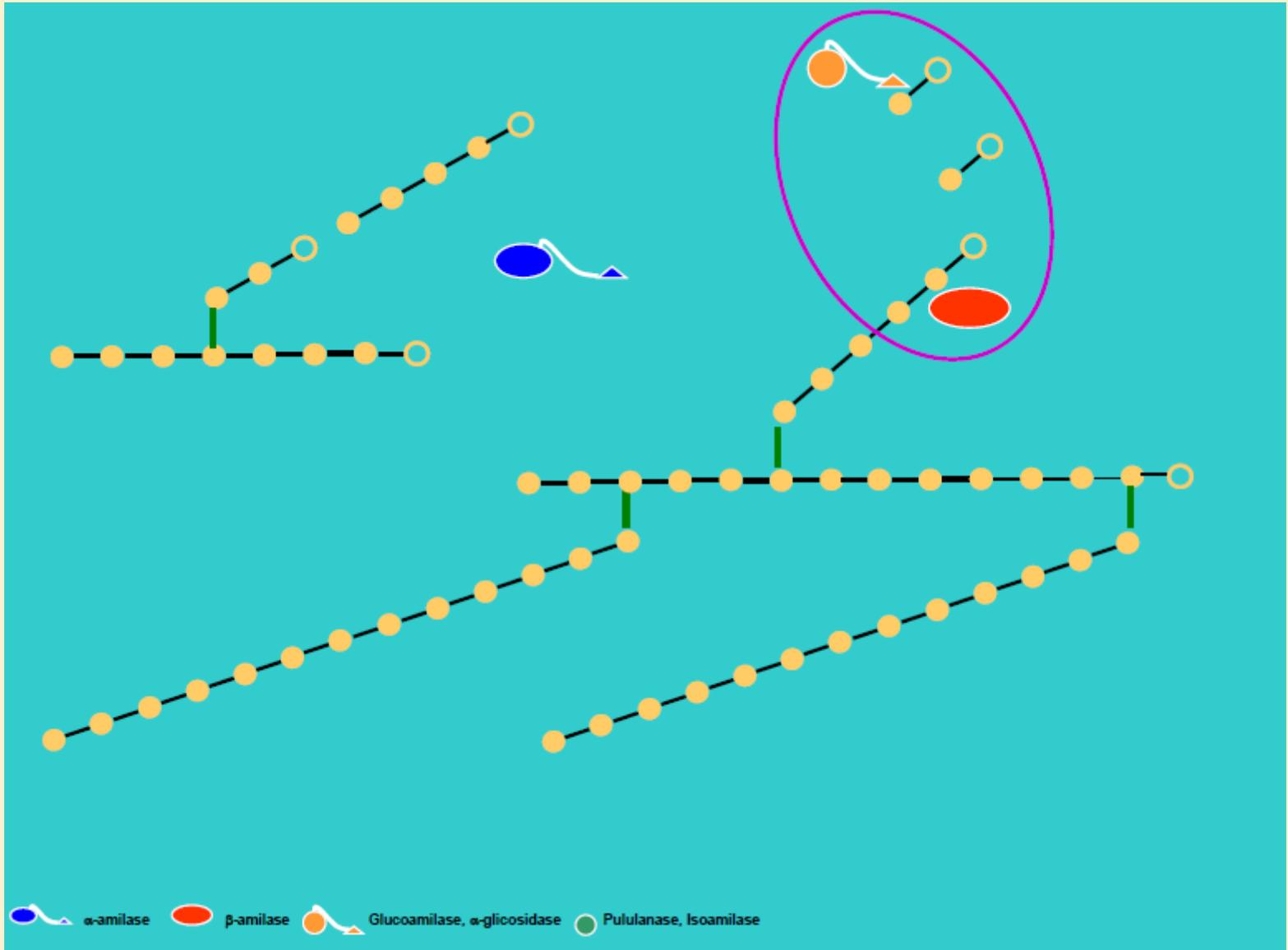


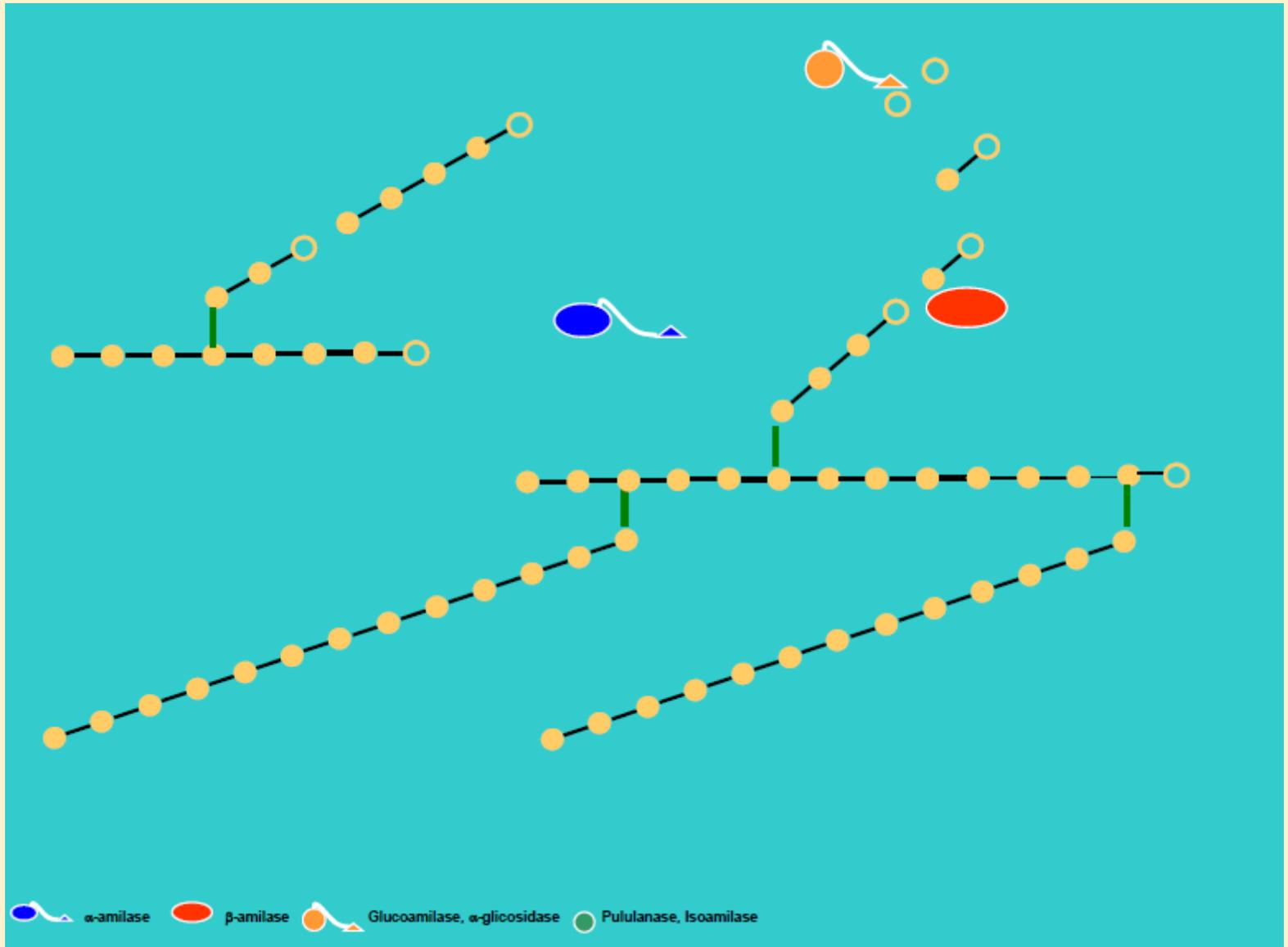


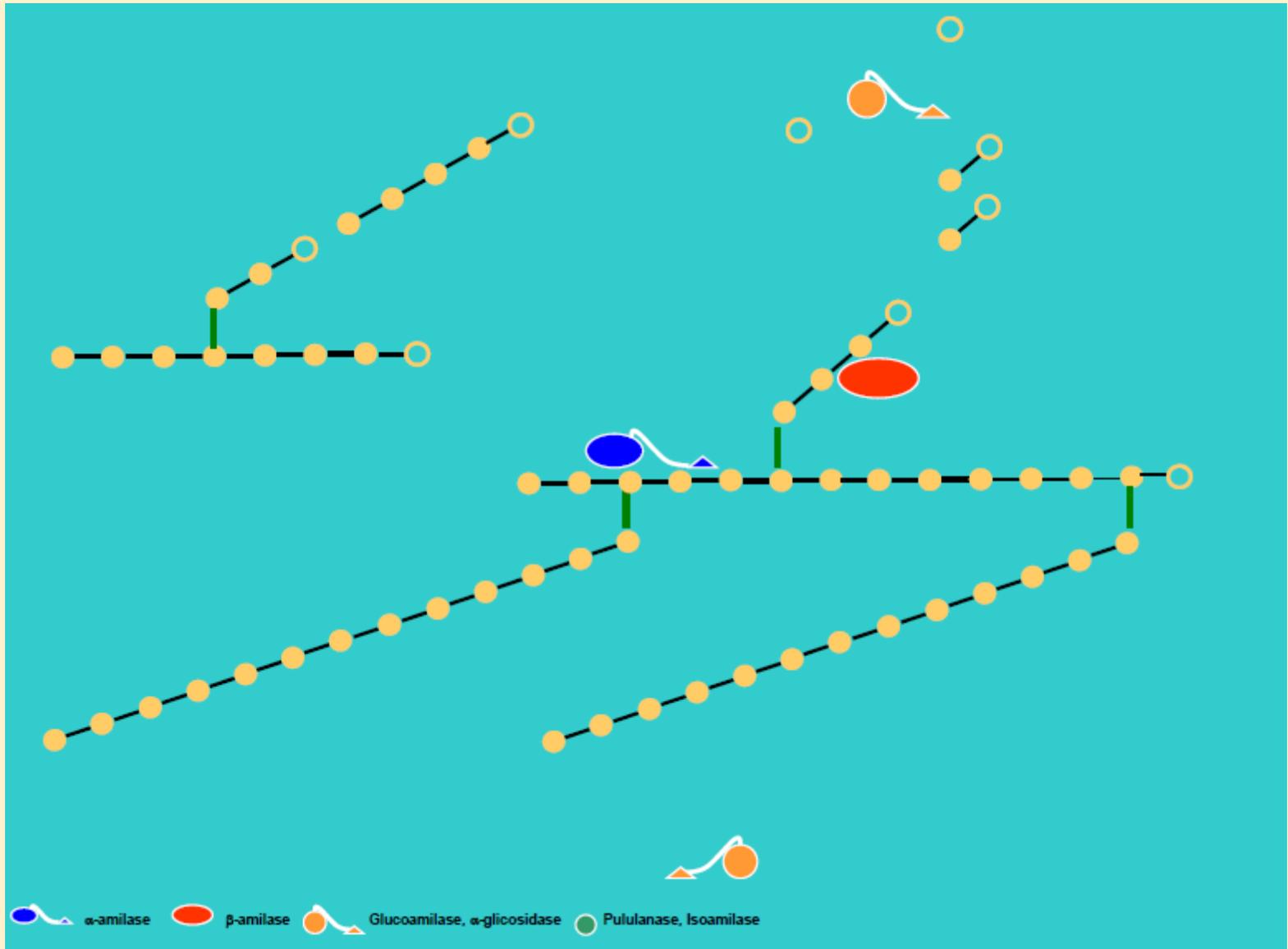


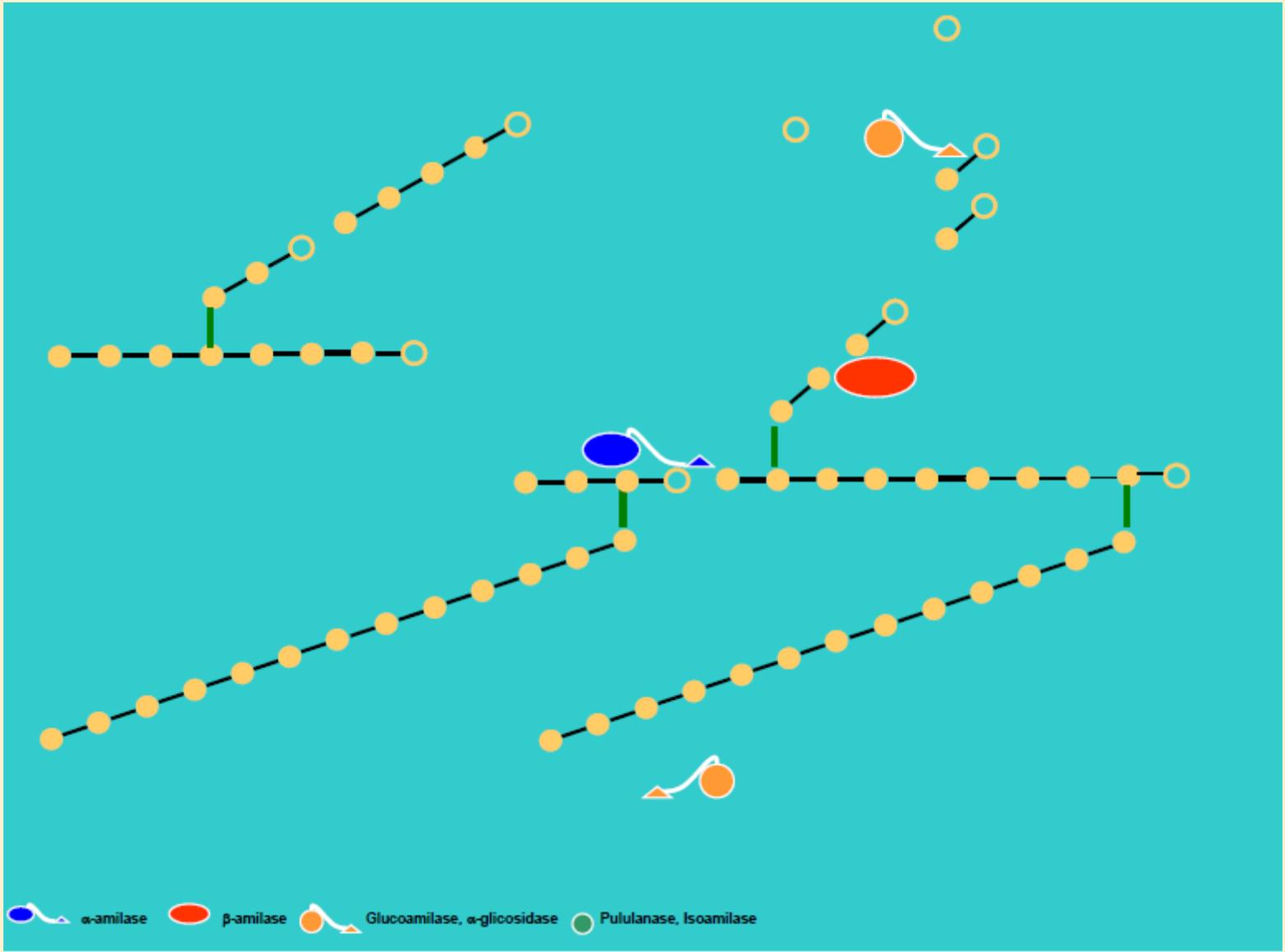


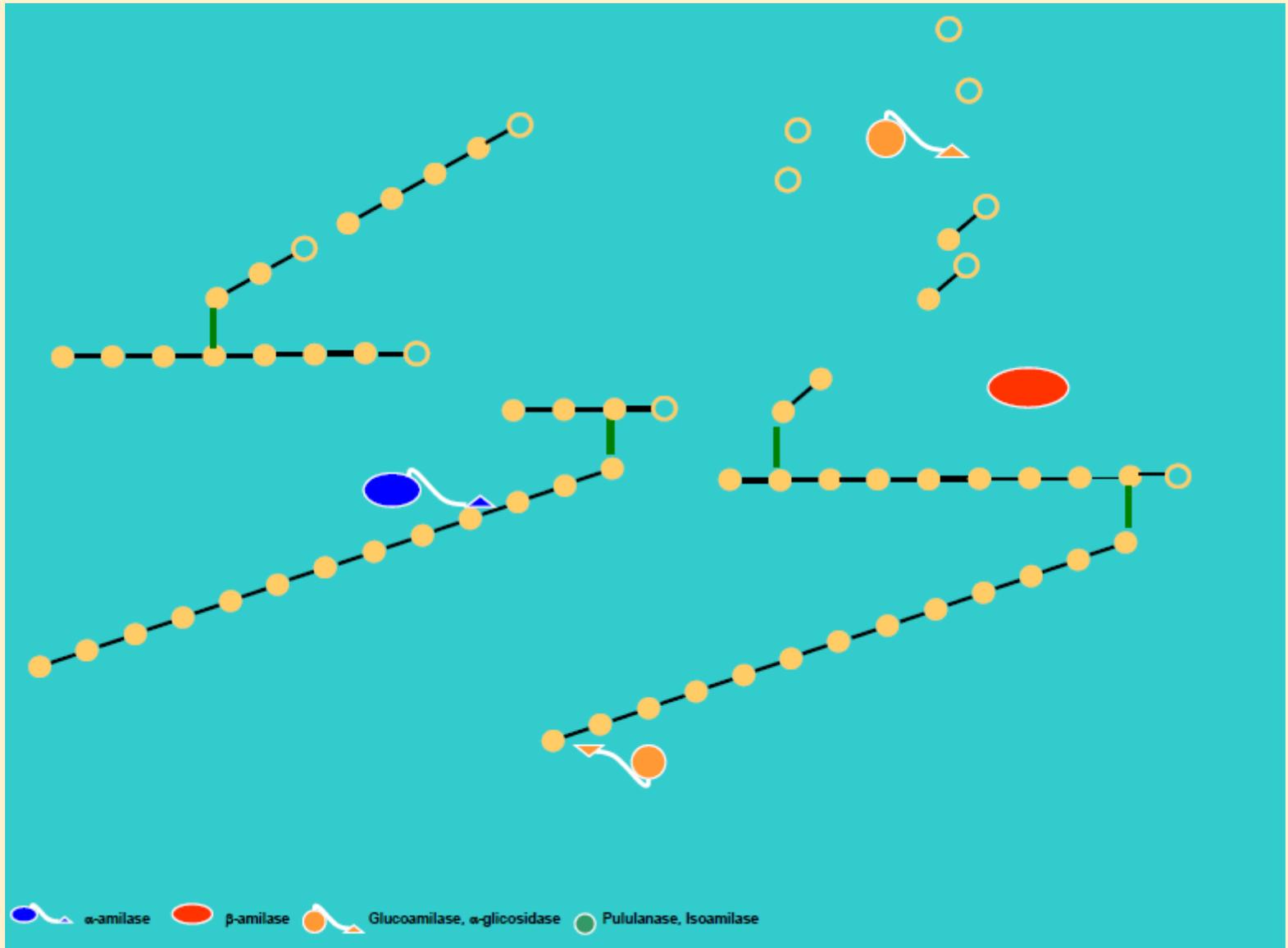


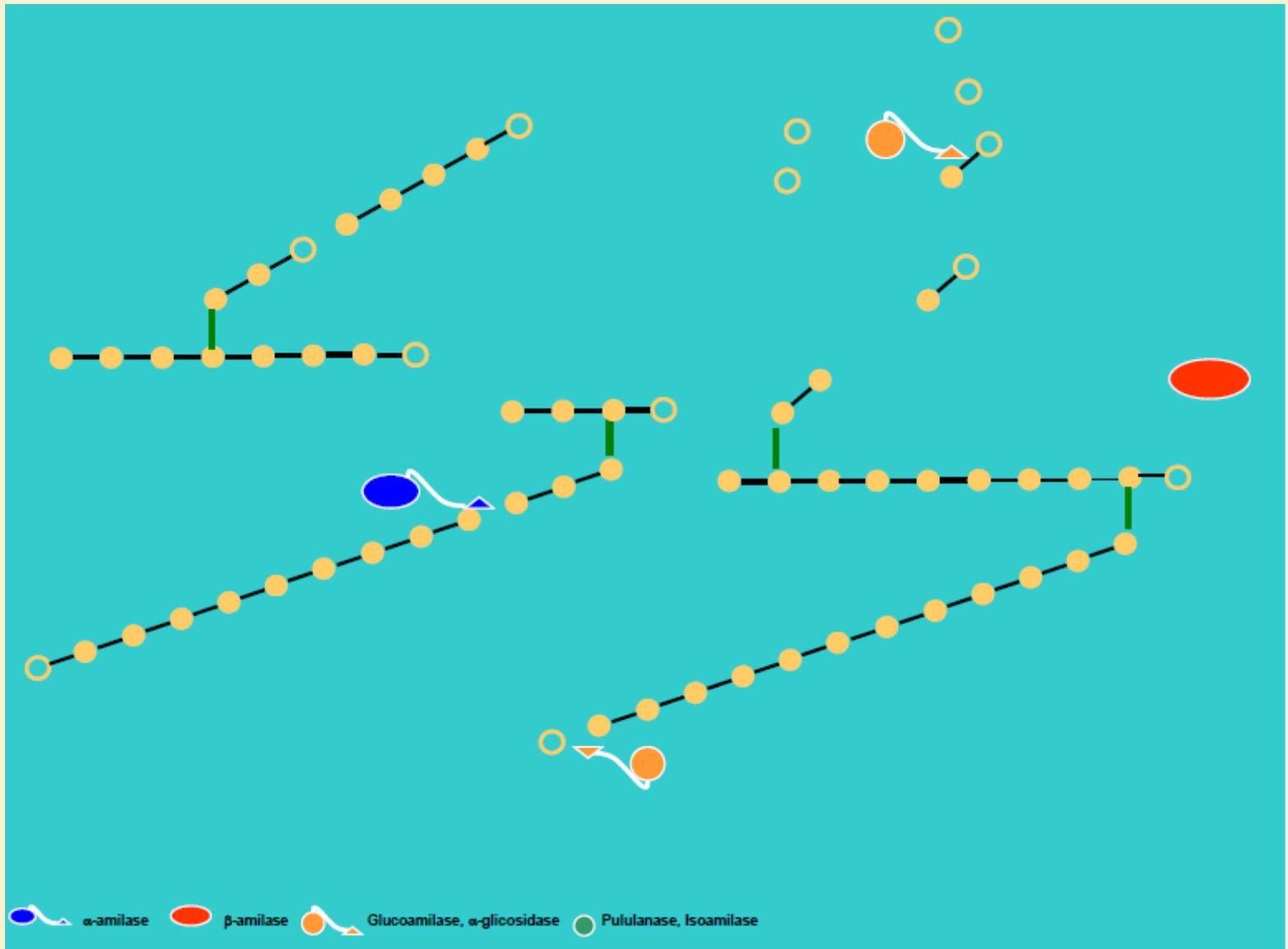


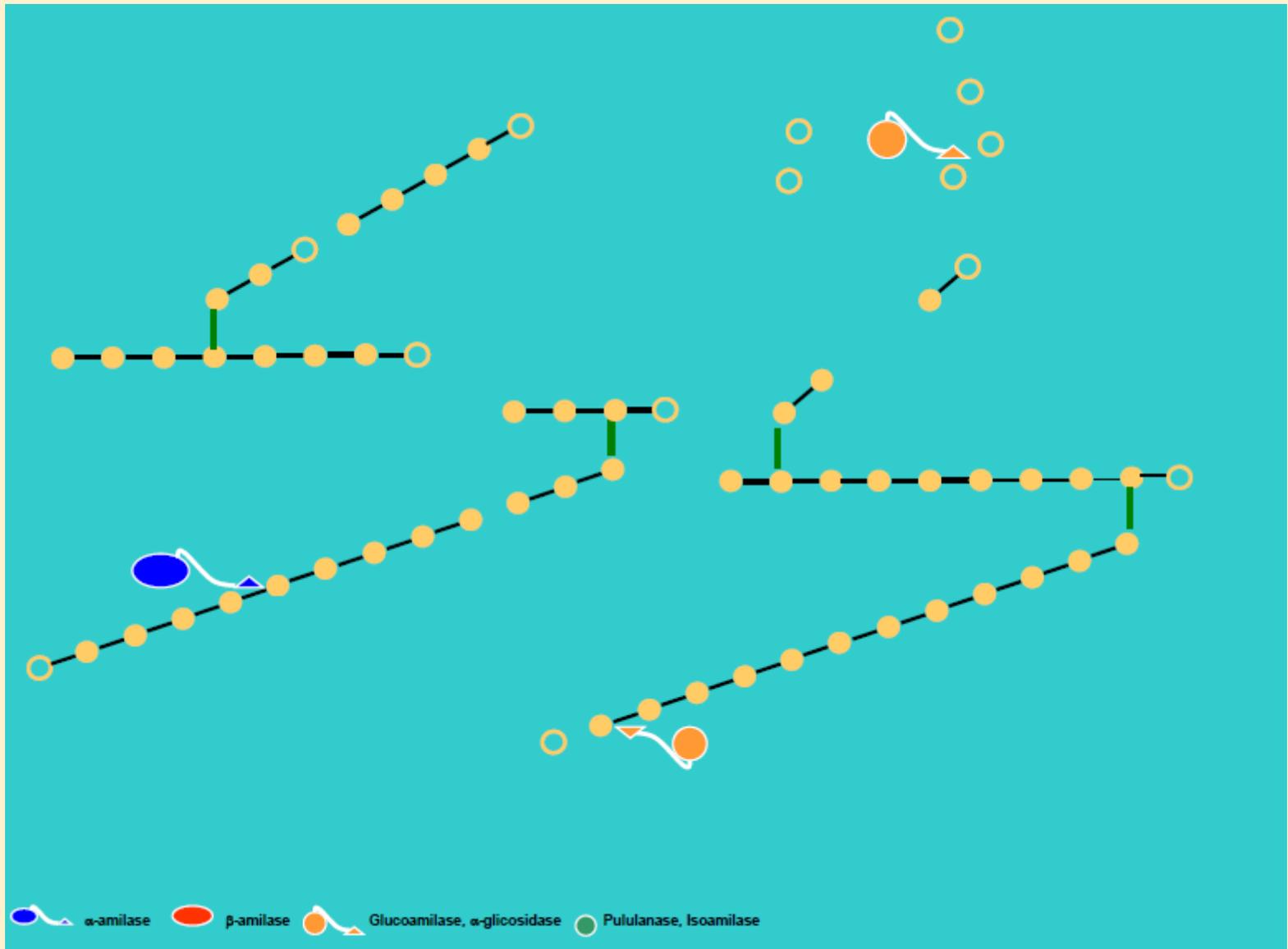


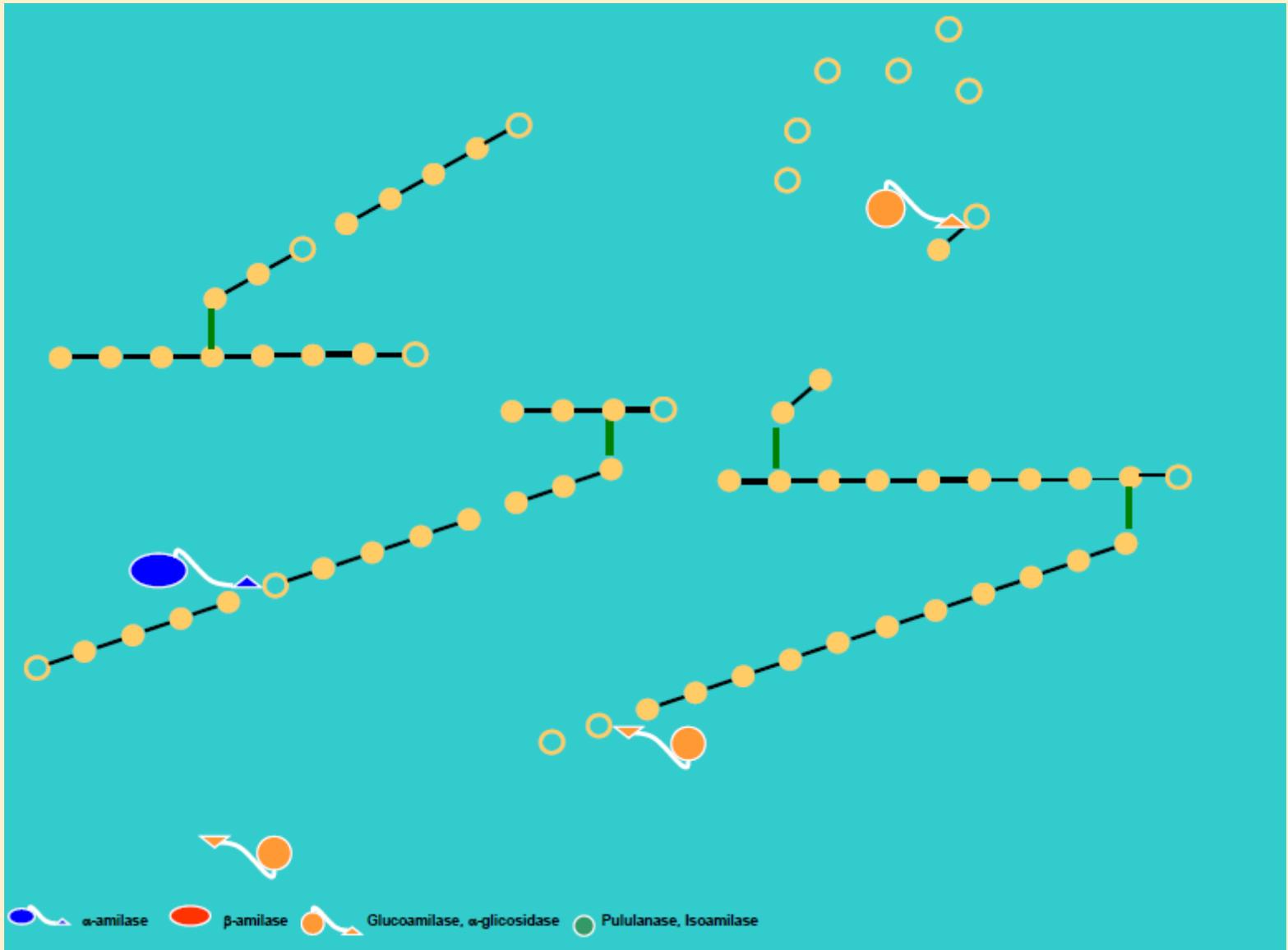


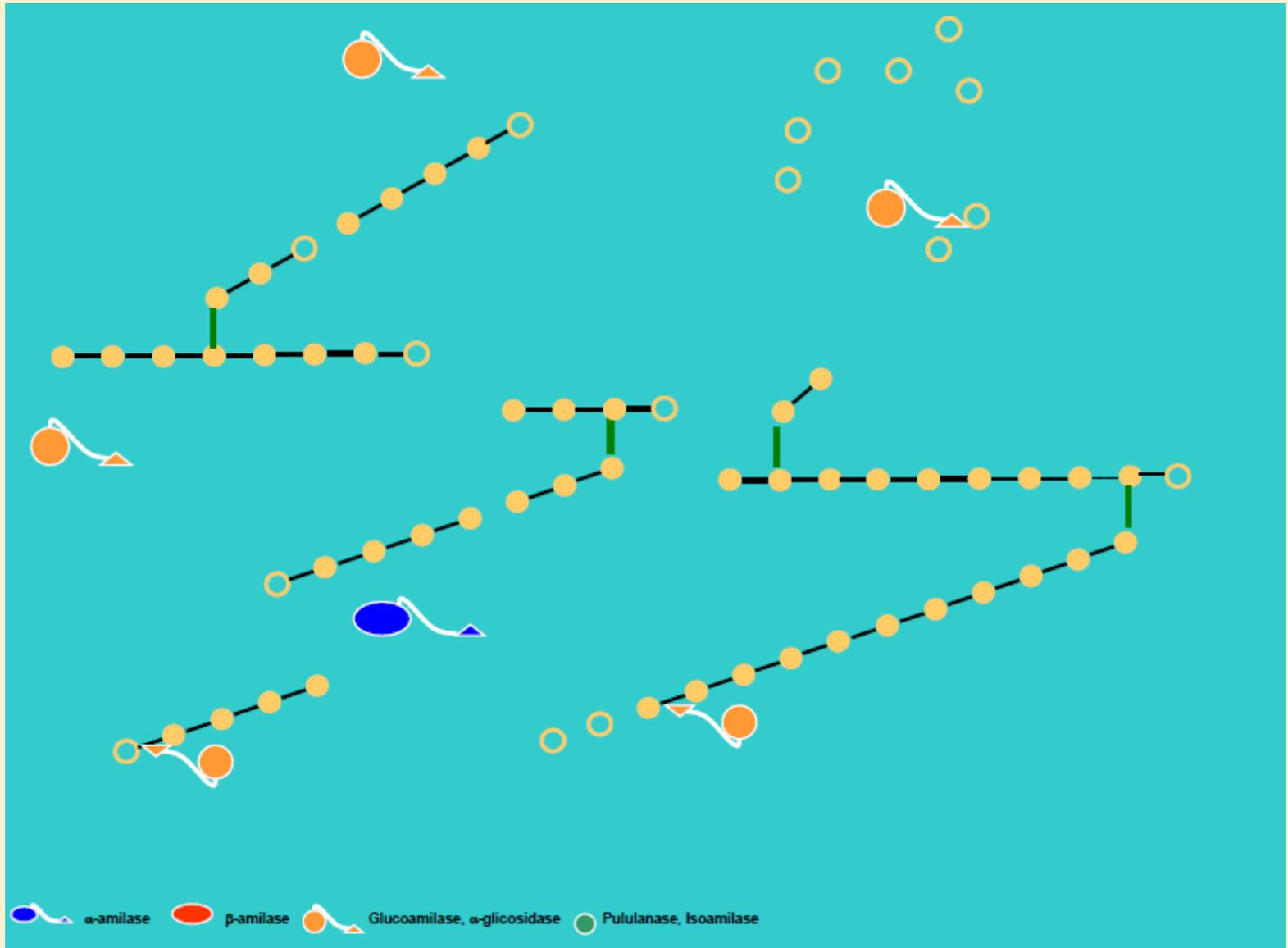


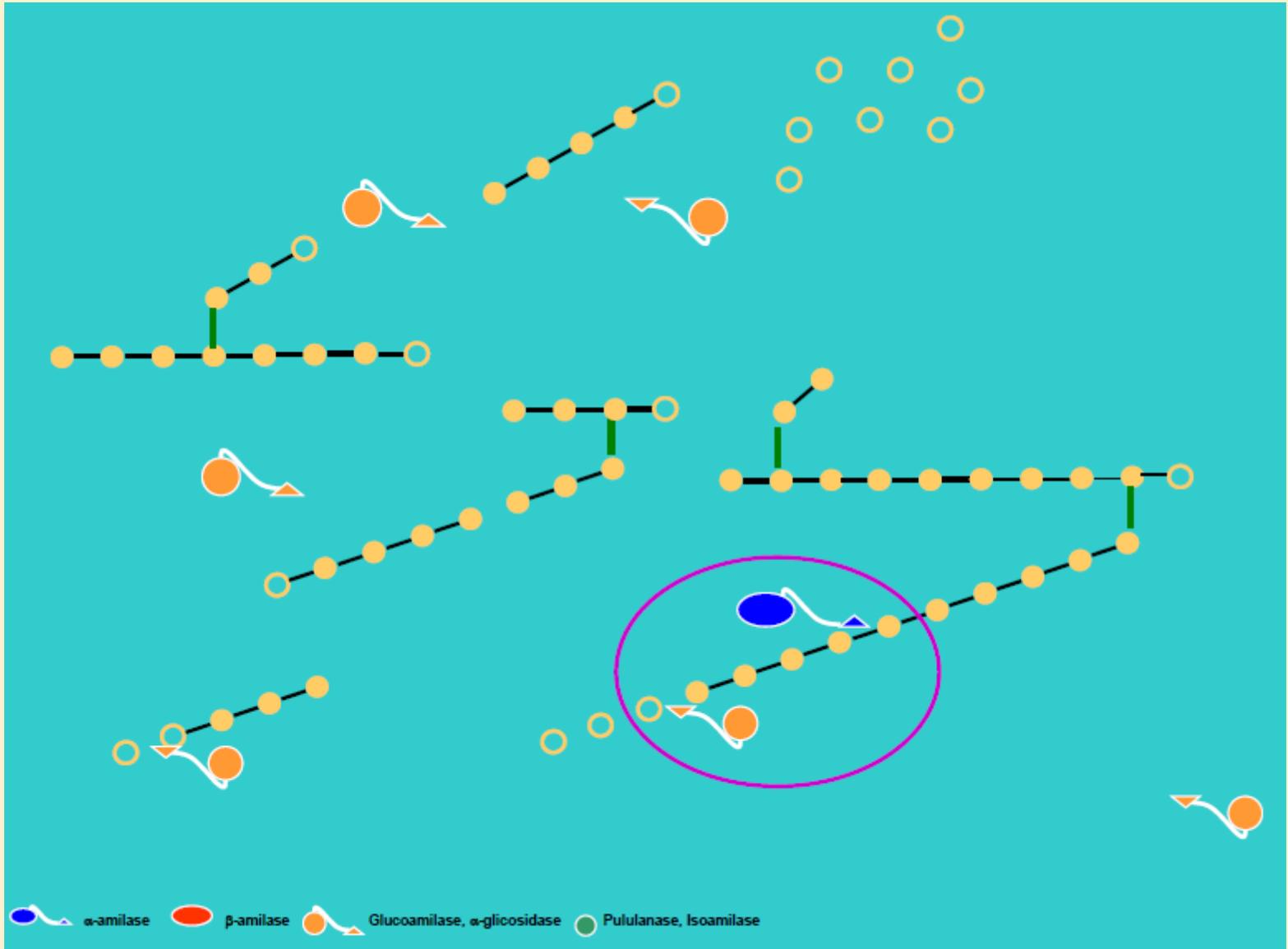


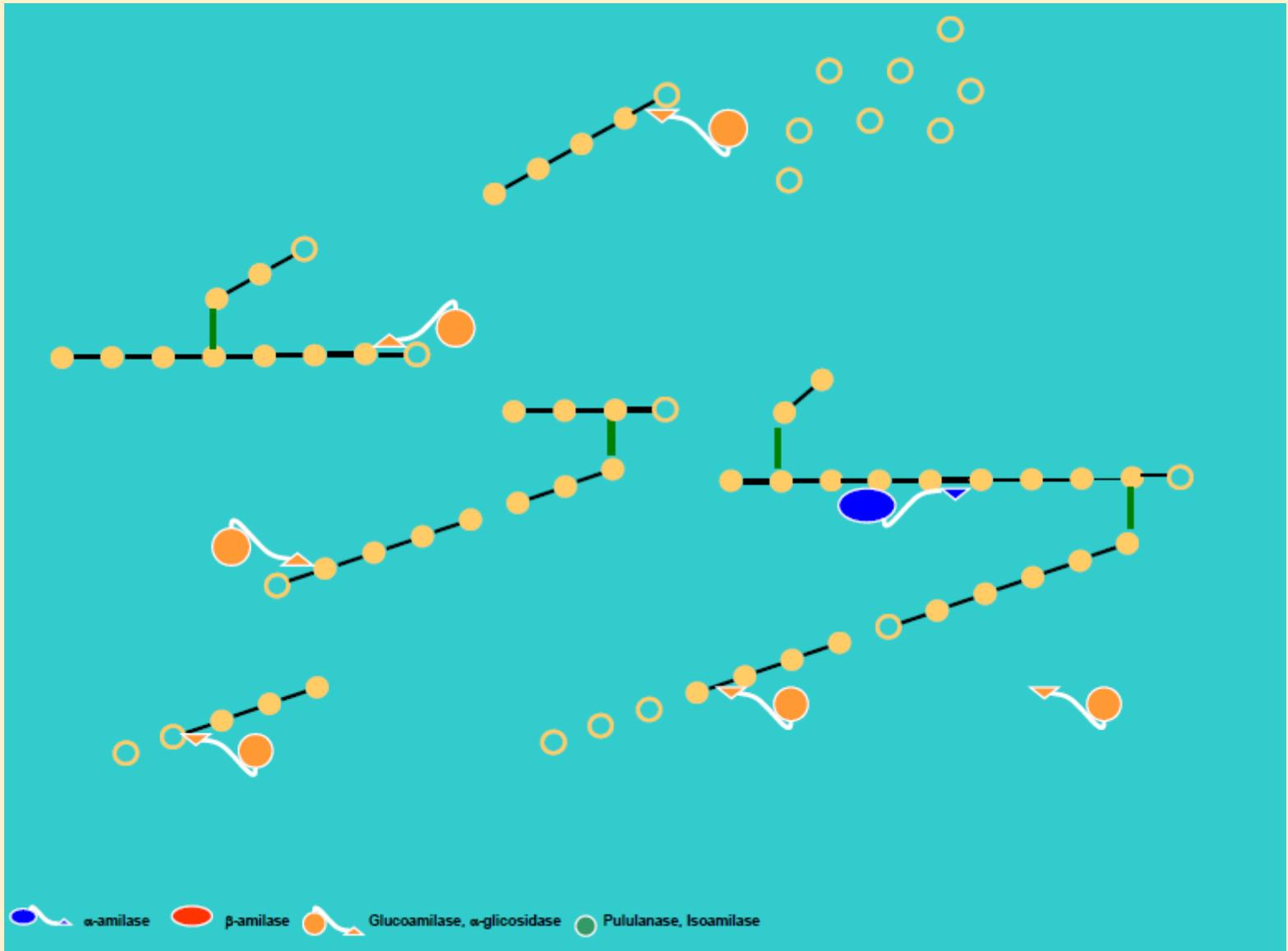


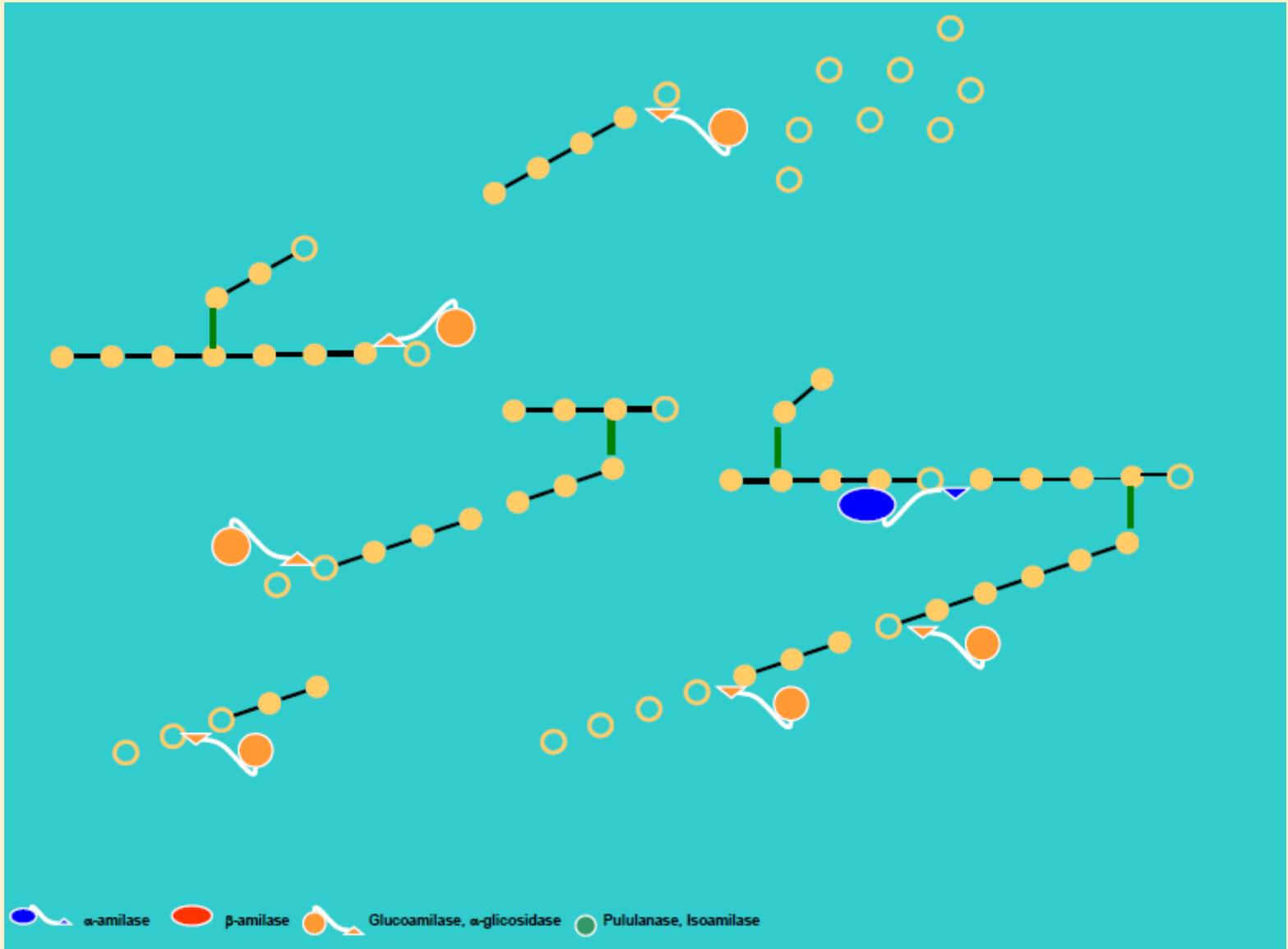


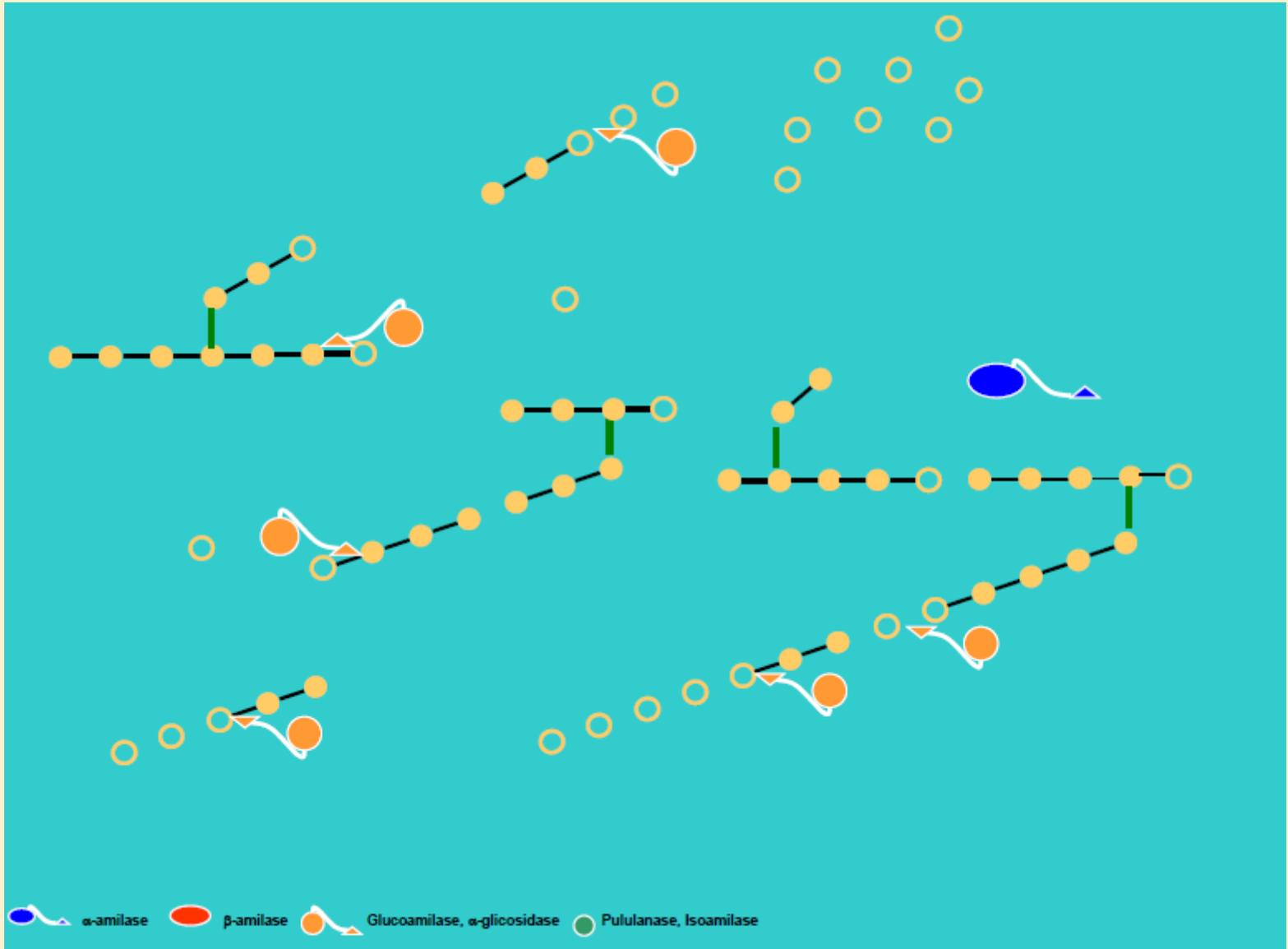


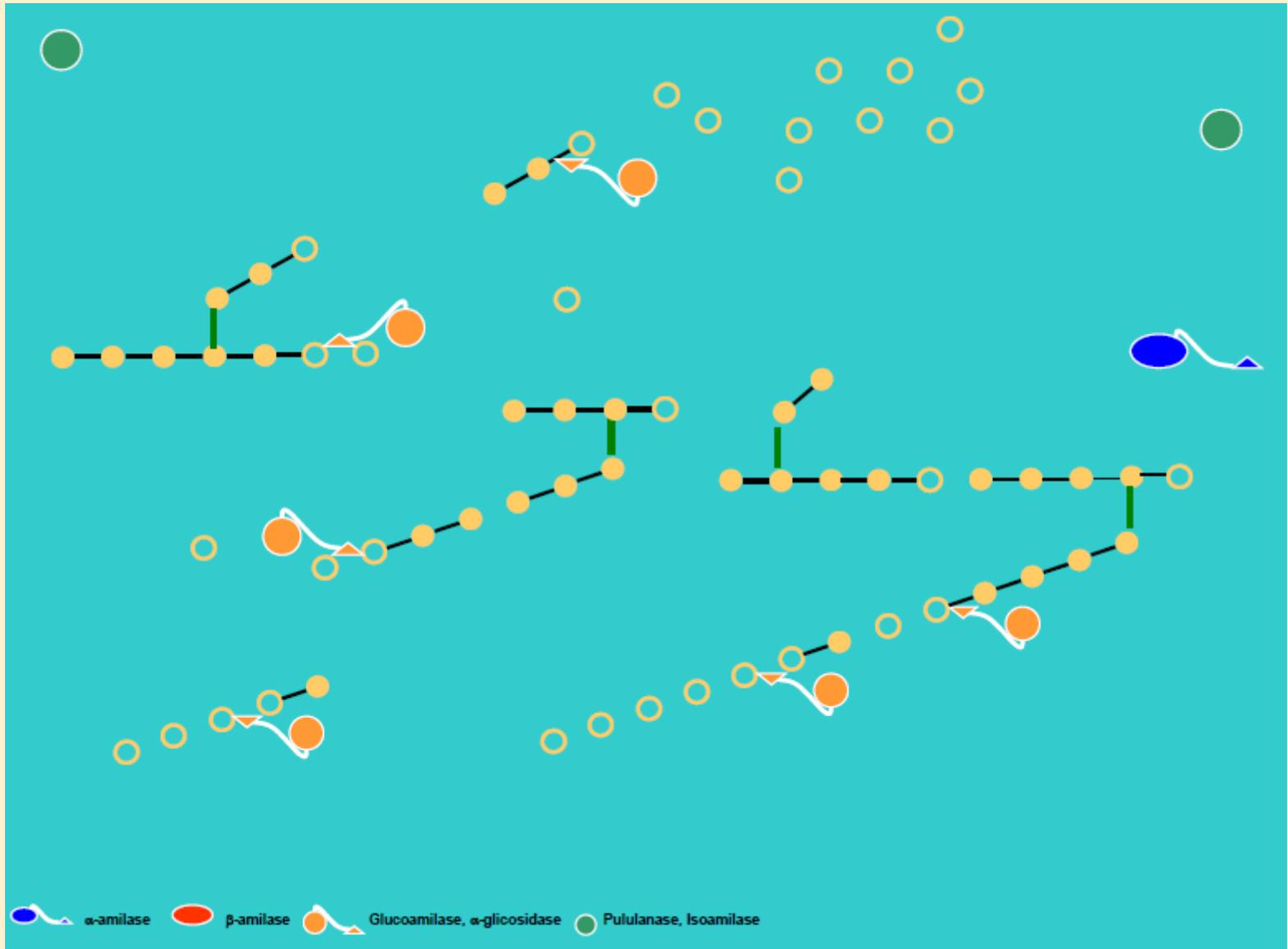


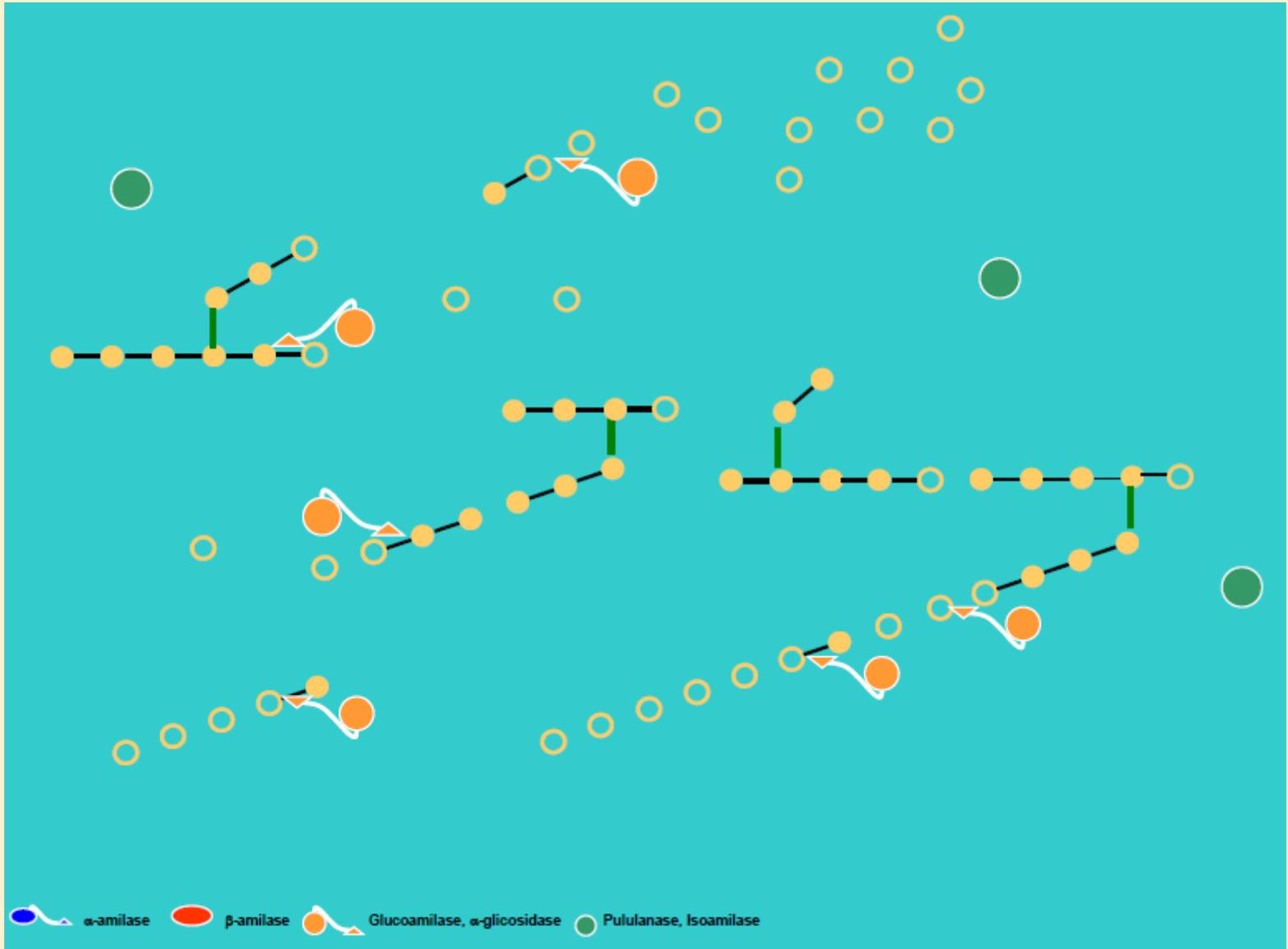


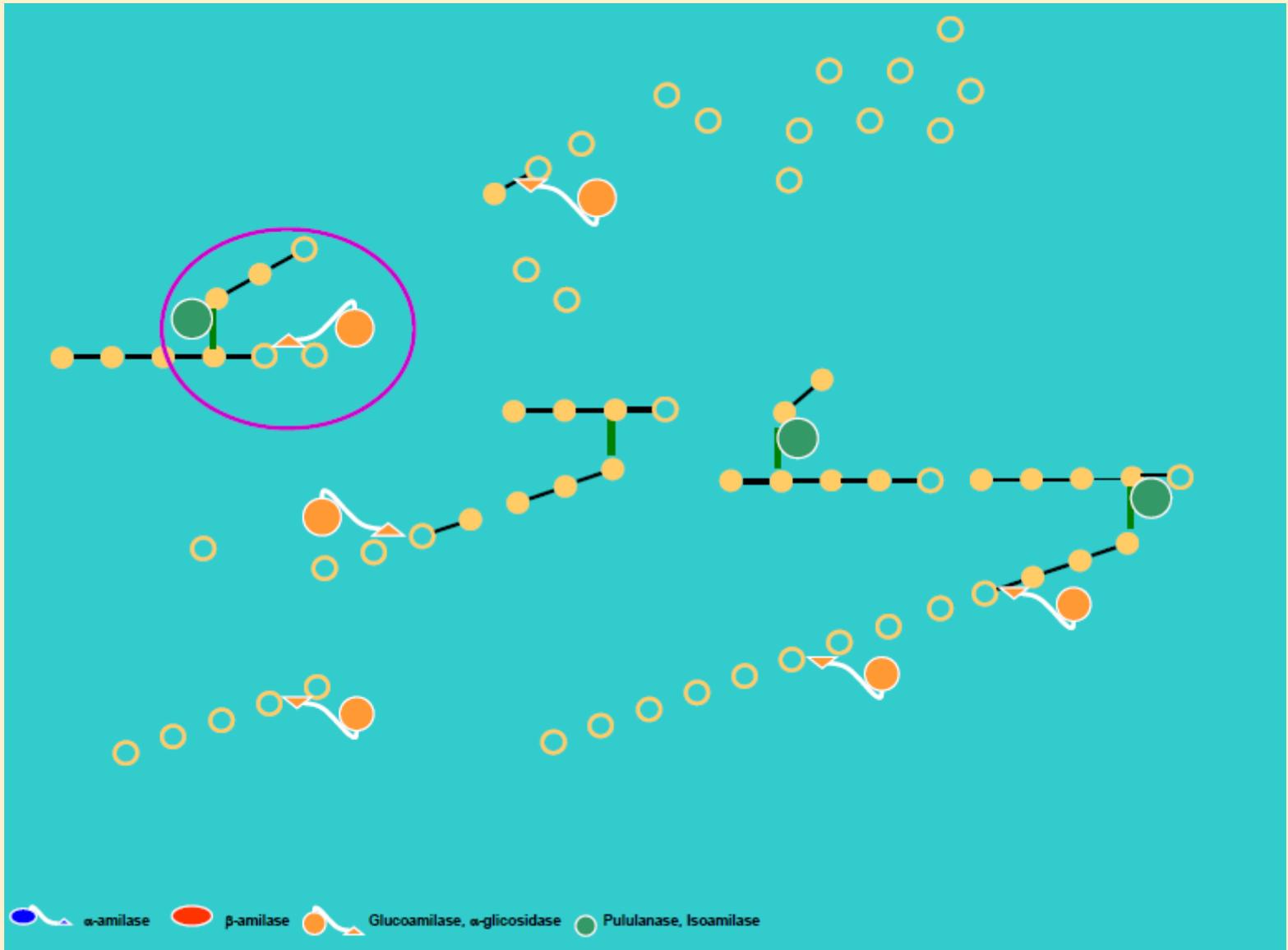


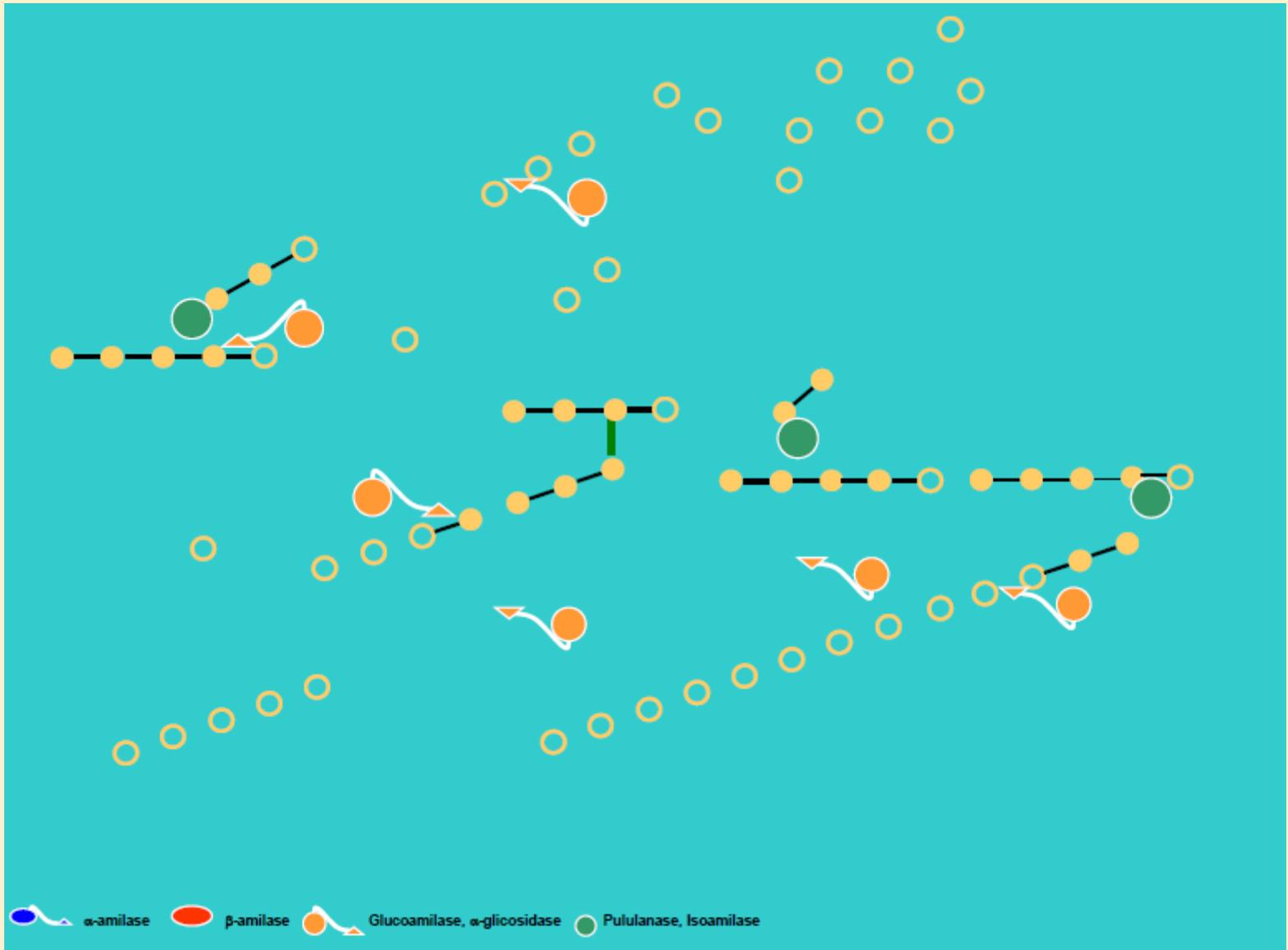


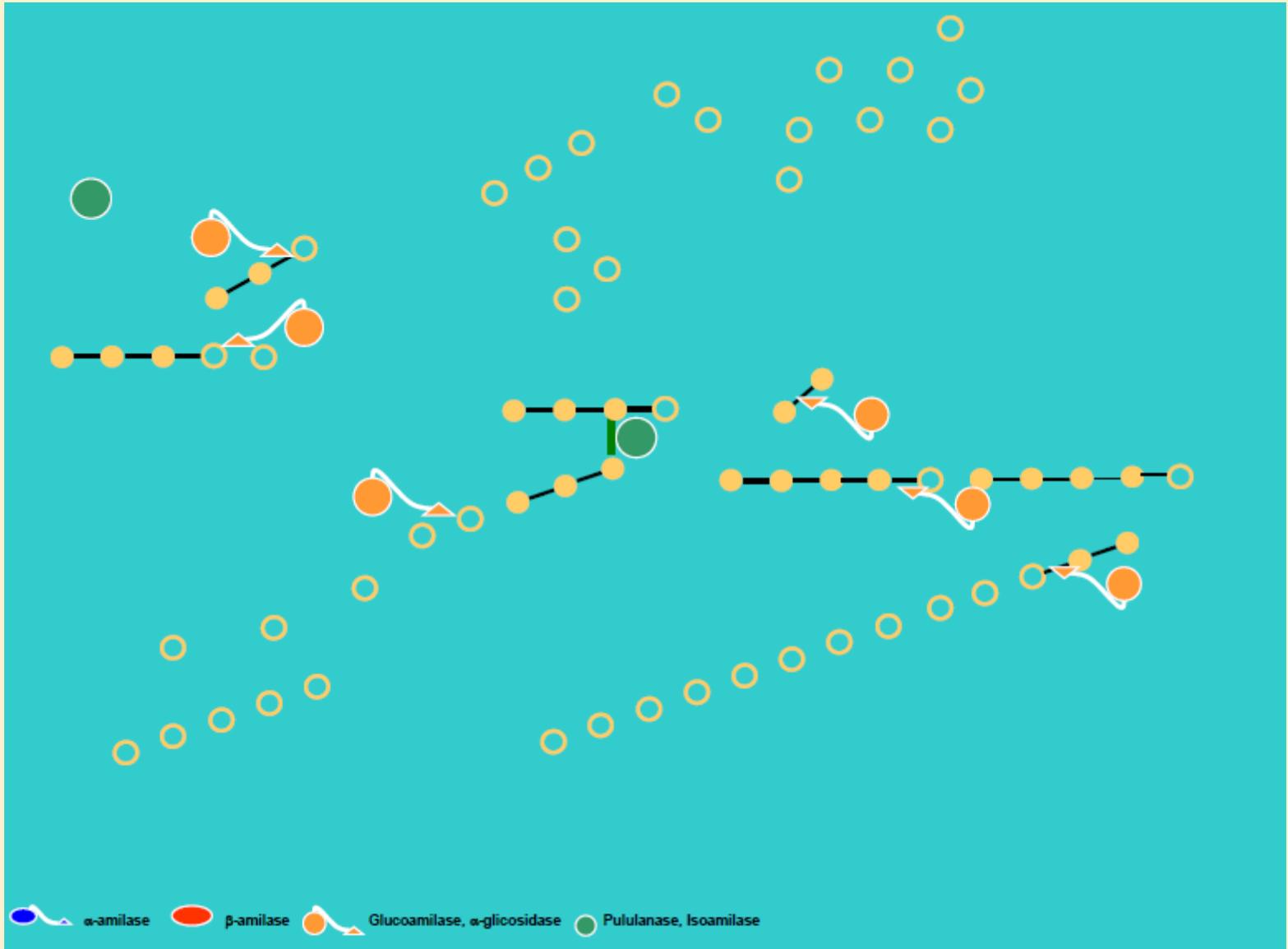


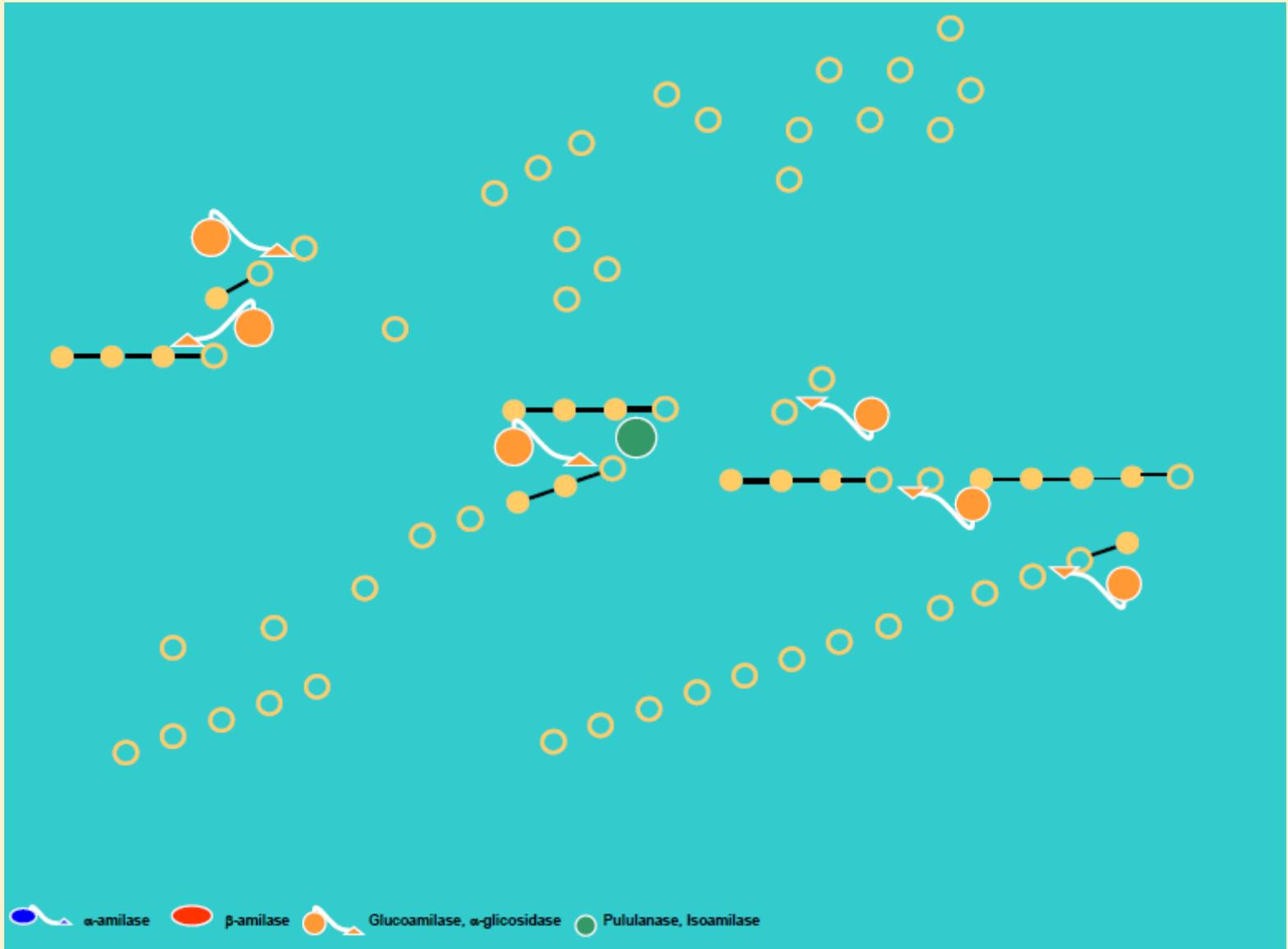


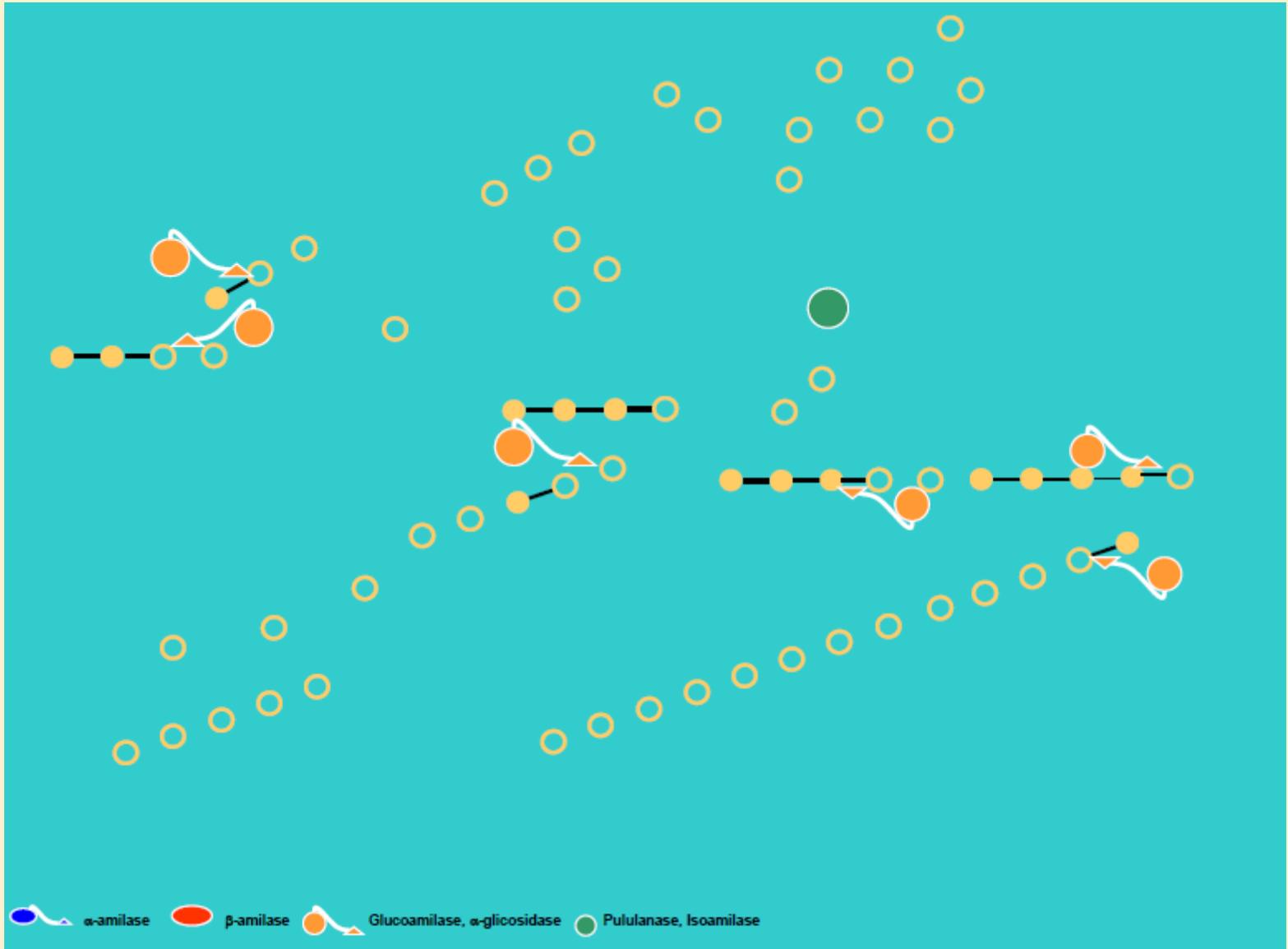


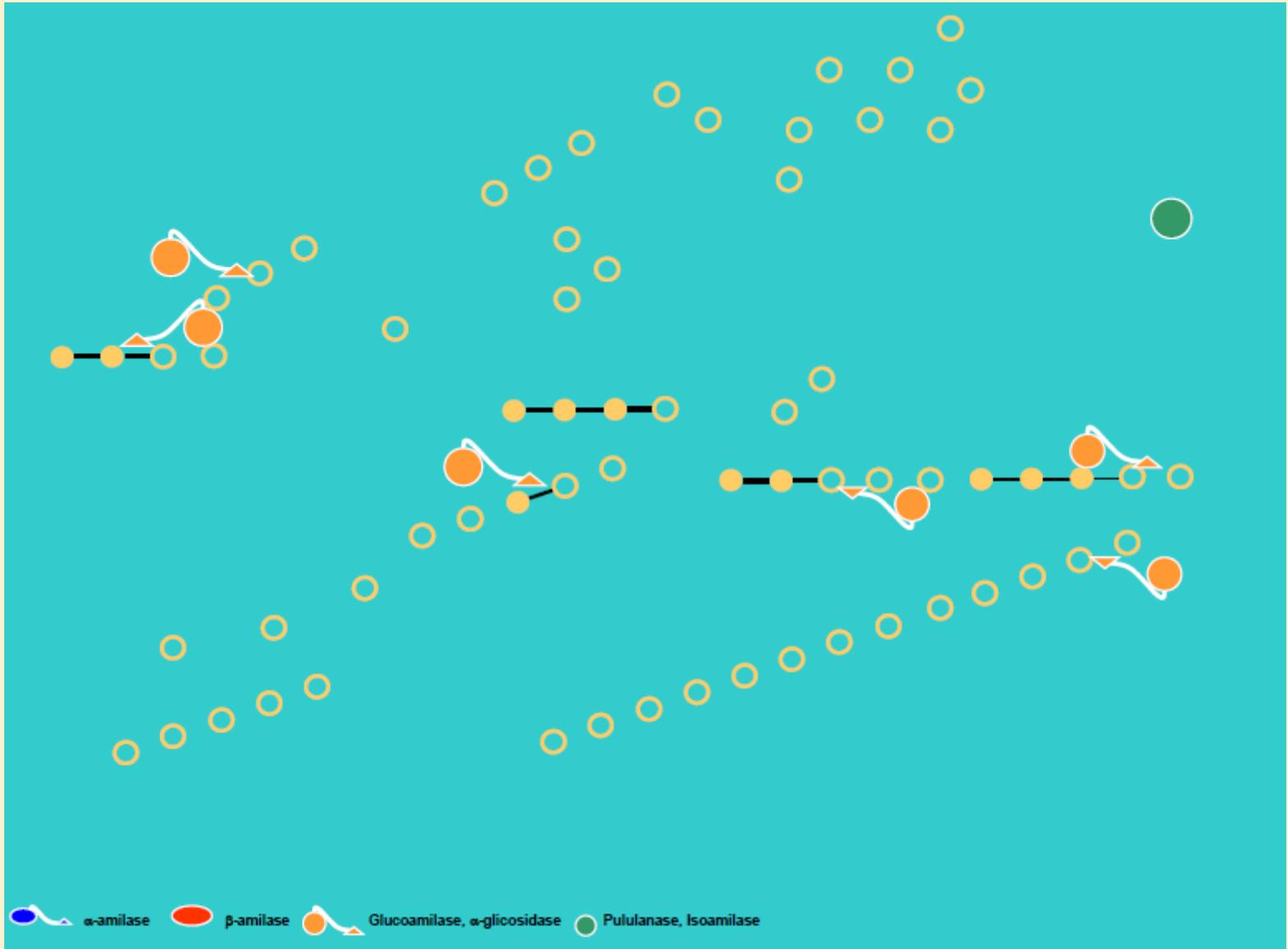


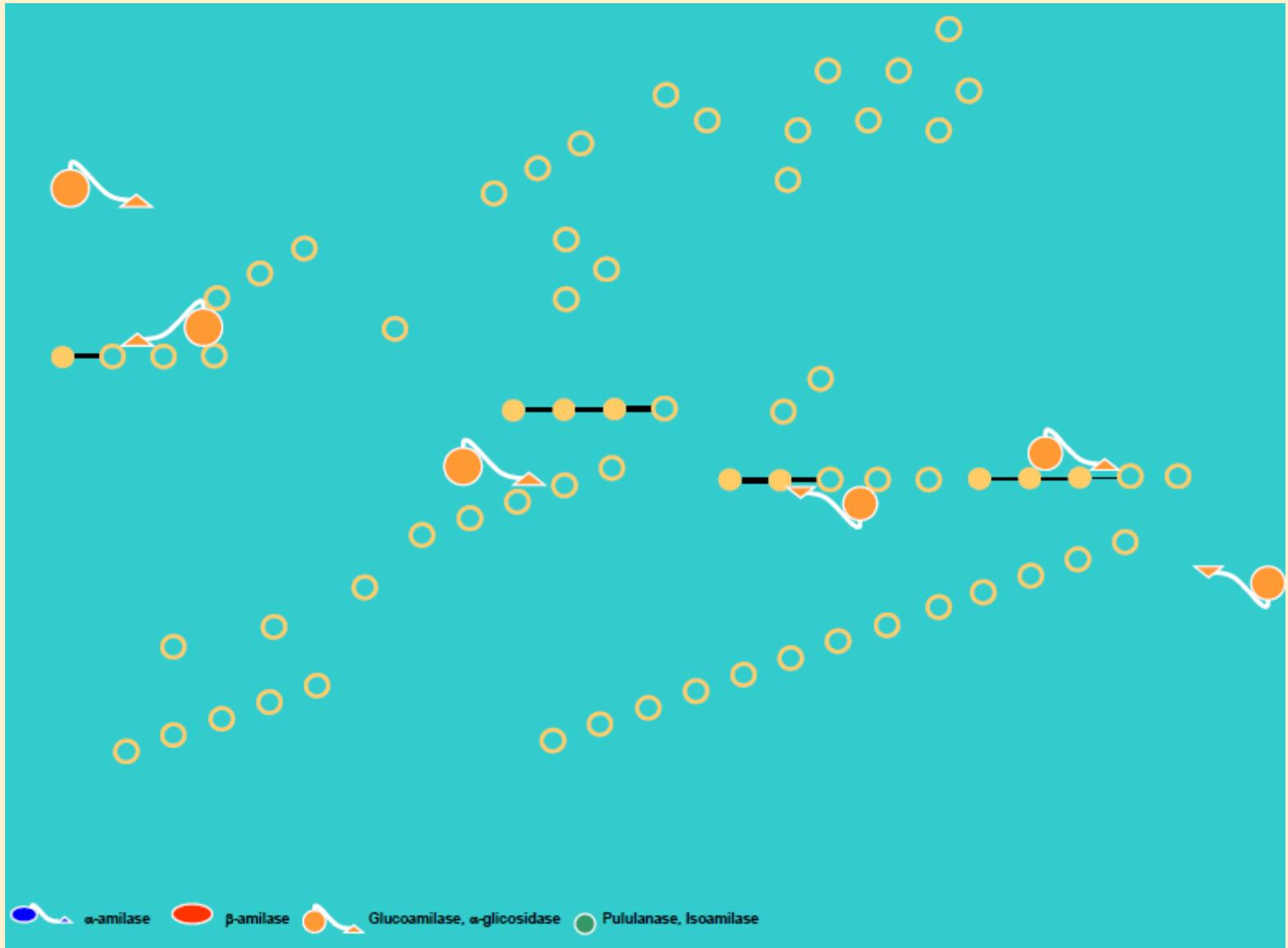


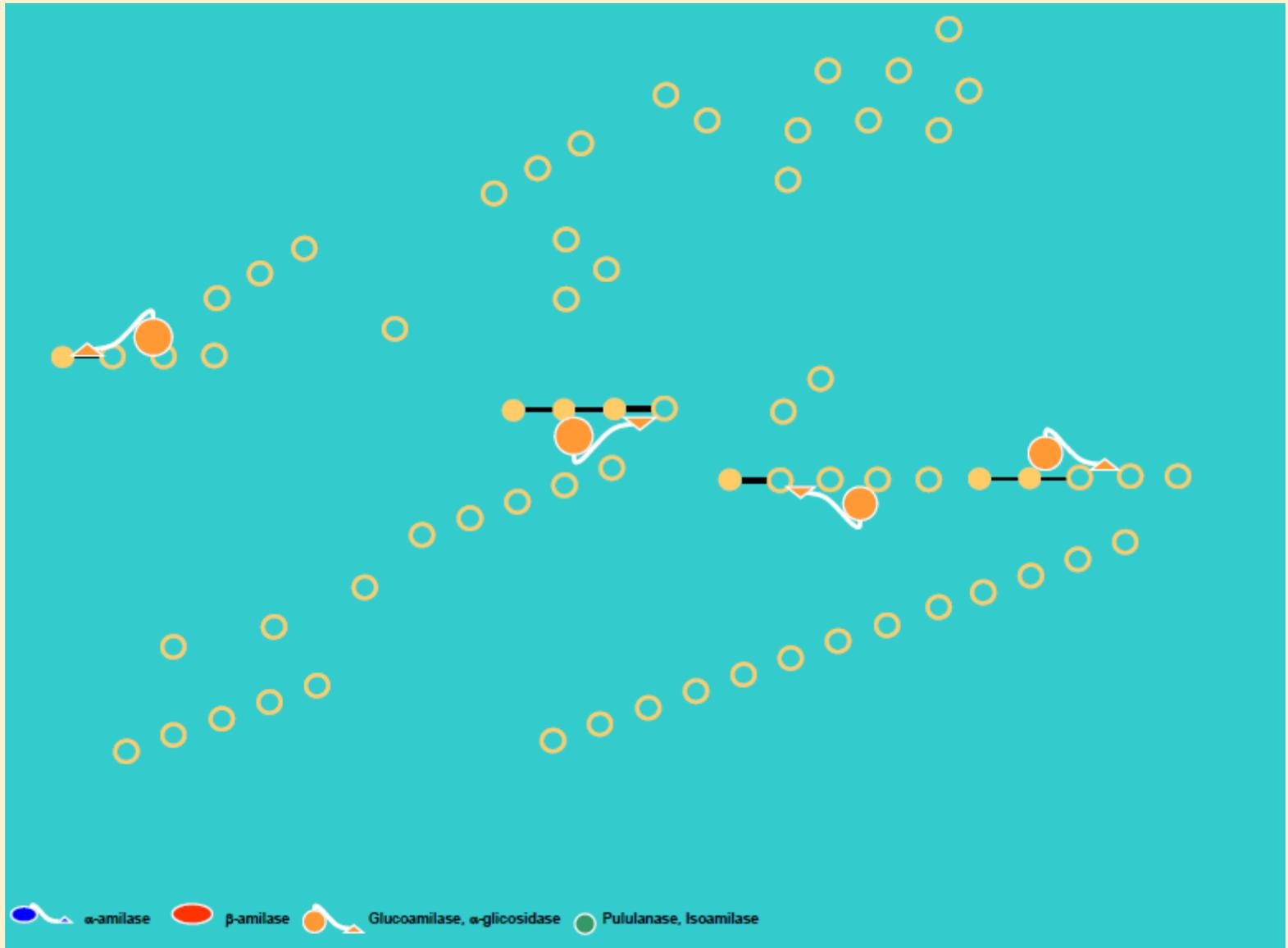


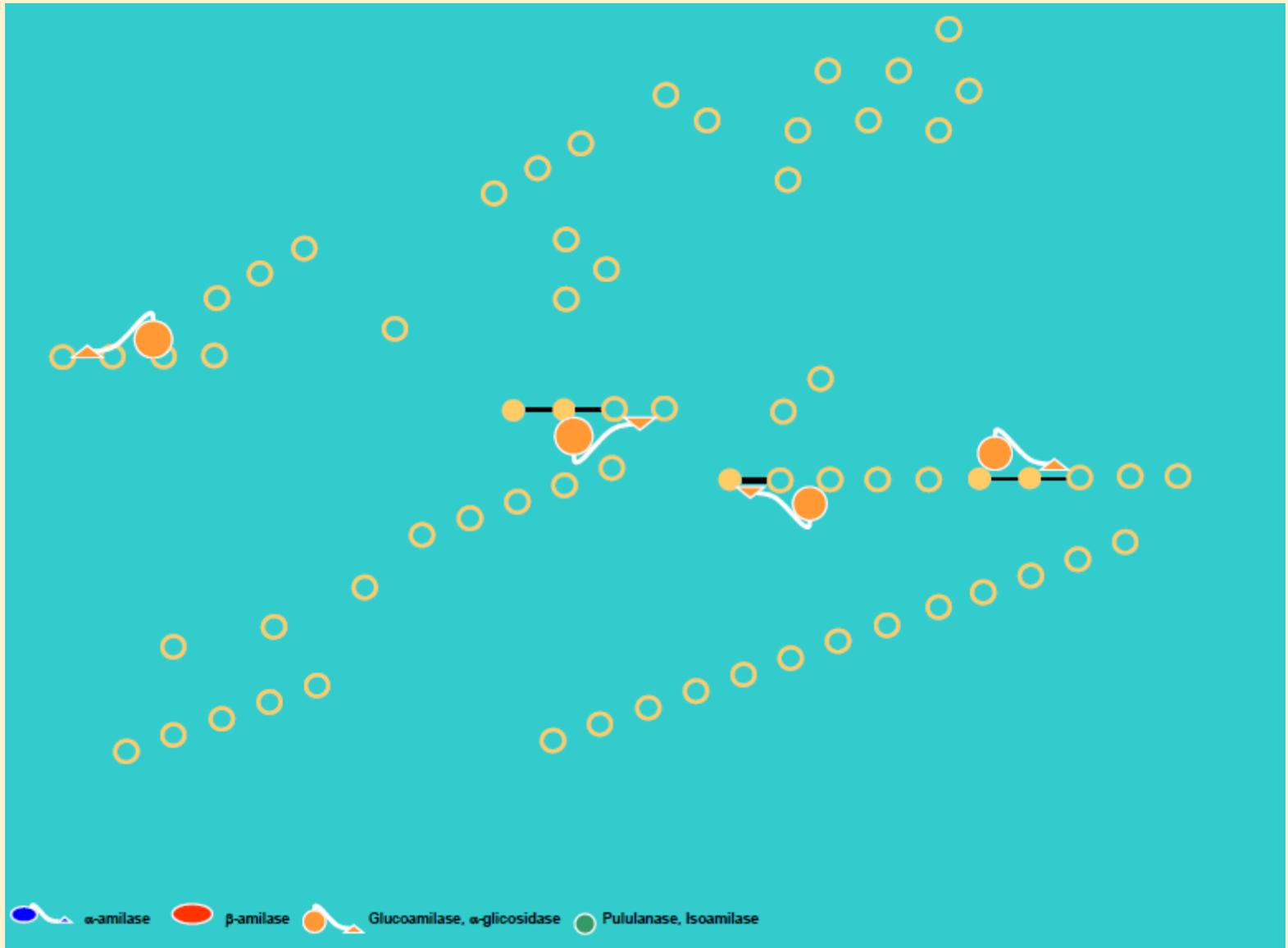


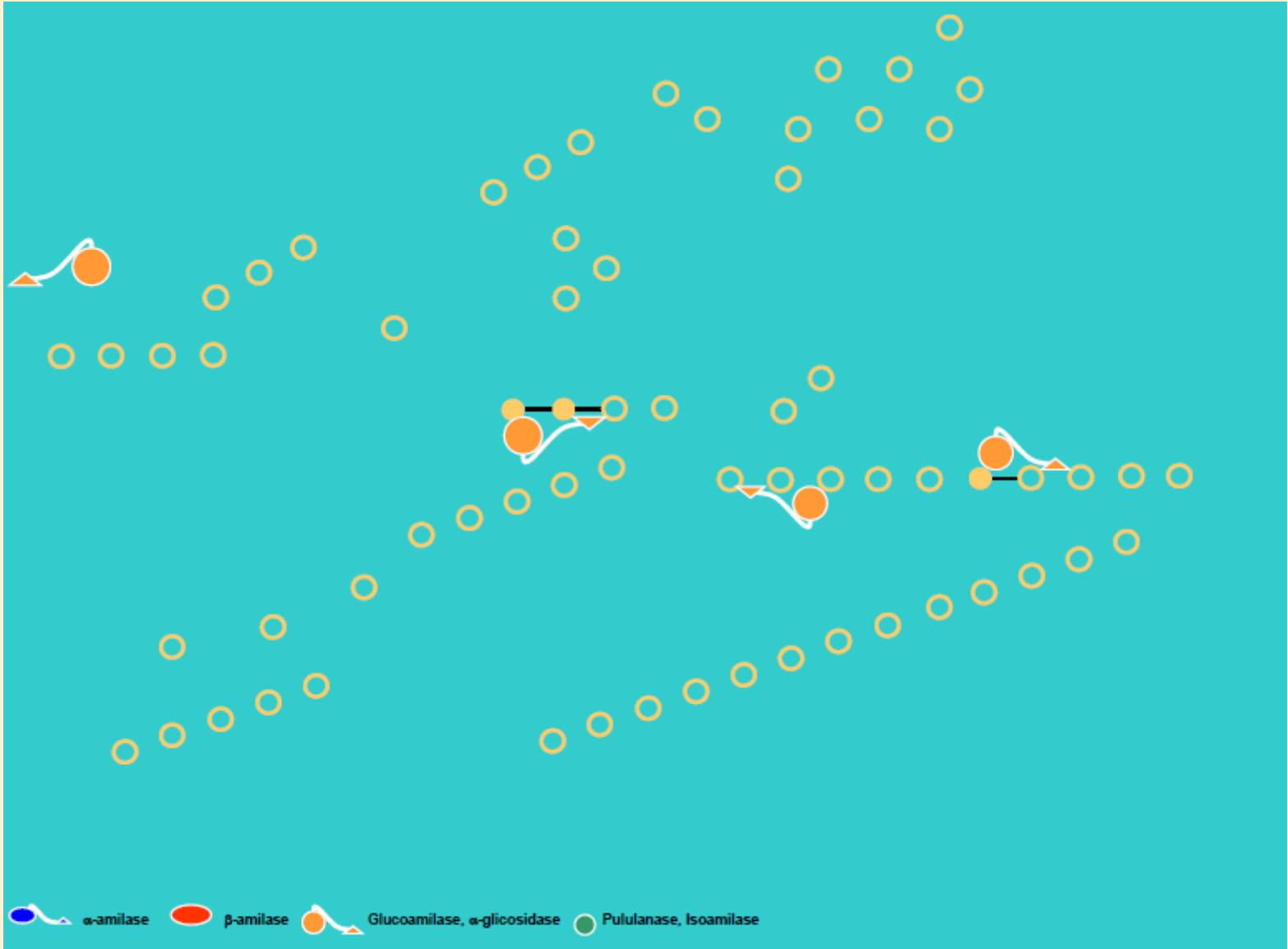


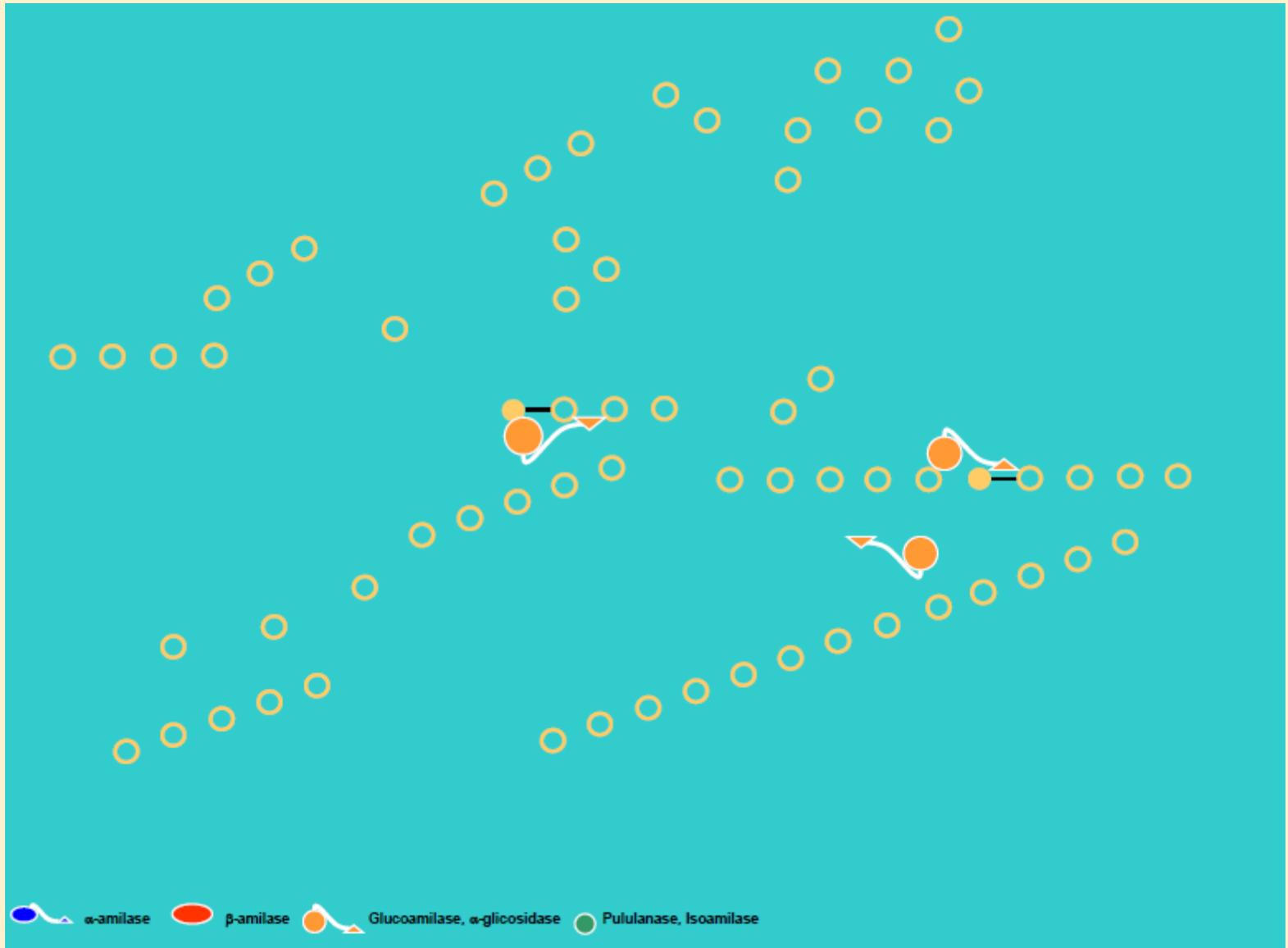


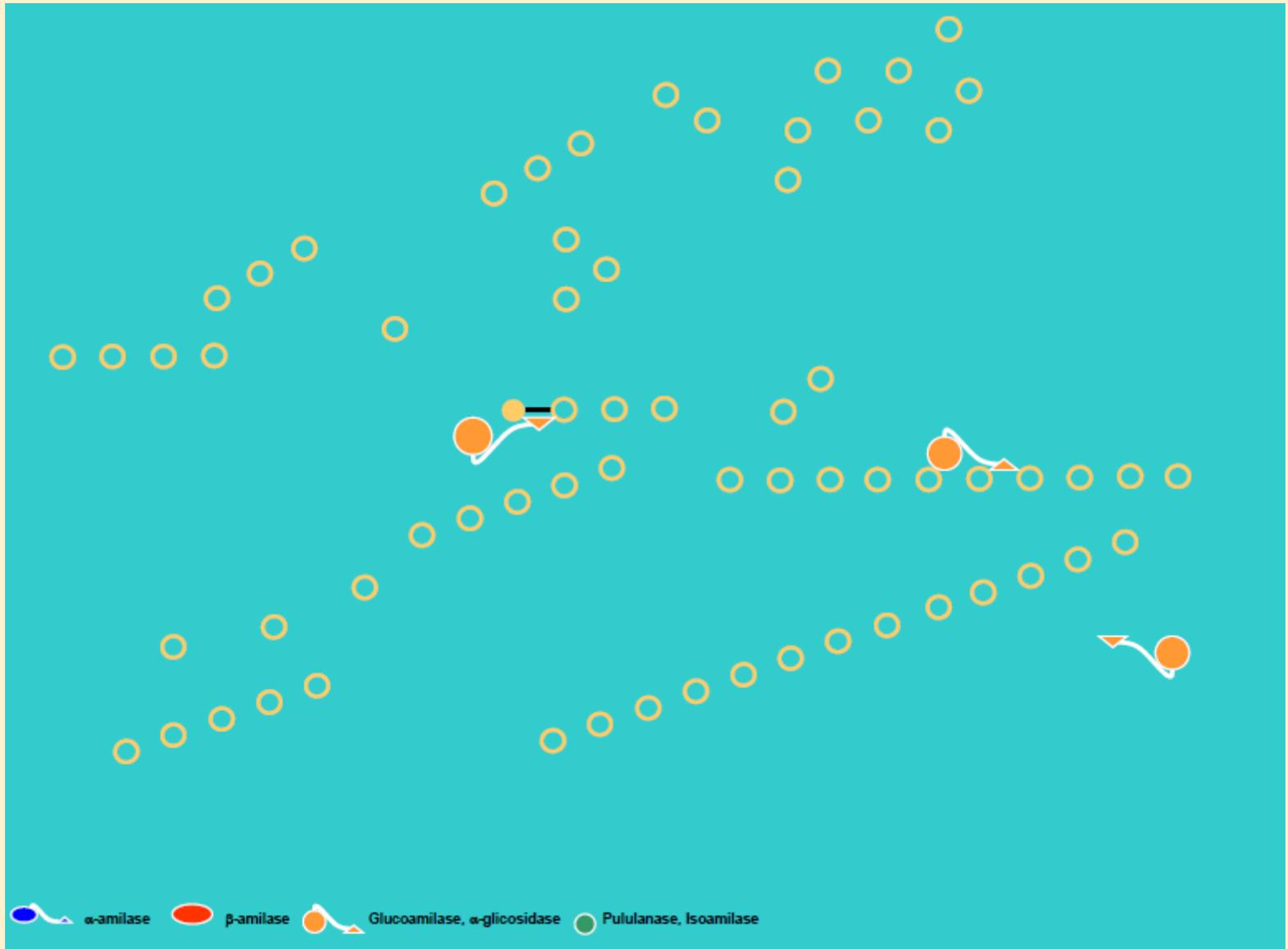


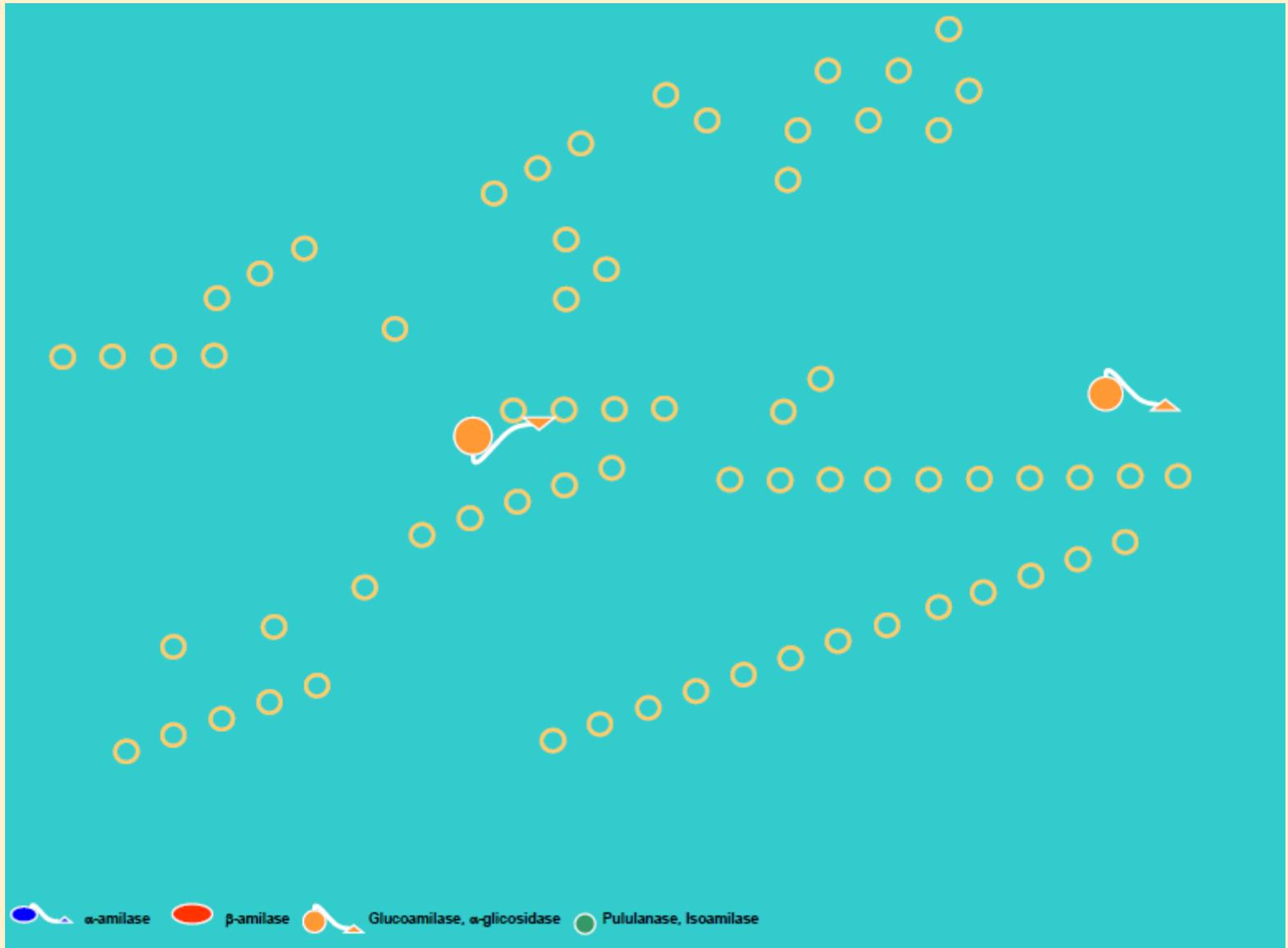












Aula prática

Hidrólise enzimática com α -amilase

Uso de termamyl (α -amilase)

- Preparo de um gel de amido
- Adição de iodo no gel
- Adição de enzima