



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

ZEA – 0561 – BIOQUÍMICA DE ALIMENTOS



Aula 03 – ÓXIDO REDUTASES

1S2019

Profa. Marta Mitsui Kushida

Dica:

Capítulo 12 do livro "QUÍMICA DE ALIMENTOS" de Júlio Araújo

e

Capítulo 5 do livro "BIOQUÍMICA DE ALIMENTOS" de M. G. Koblitz das referências!!!!

e

Capítulos 9 e 10 do livro Enzymes in food processing (Nagodawithana e Reed)

Classes de enzimas

1 – Óxido redutases

2 – Transferases

3 – Hidrolases

4 – Liasas

5 – Isomerases

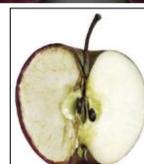
6 – Ligases

1. INTRODUÇÃO

Catalizam reações de óxido redução



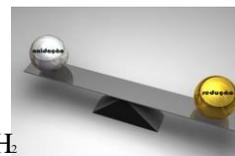
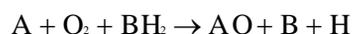
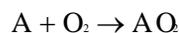
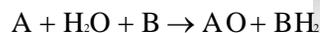
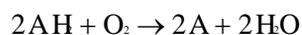
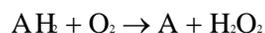
Transferência de um elétron de um reagente para outro
(perda ou ganho de e^-)



Óxido redutases

- O substrato oxidado é um hidrogênio ou doador de elétron.
- O nome mais comum é “Desidrogenase” (sempre que possível). “Oxidase” é também usado quando o O_2 é um aceptor.
- São classificadas em **subclasses** pois atuam em diferentes grupos doadores ou aceptores.
- No caso das oxidorreduções, são 22 grupos (1.1 a 1.21 e 1.97).

REAÇÕES CATALISADAS POR OXIDO REDUTASES (Whitaker, 1994)



No início...



- Alterações indesejadas:
 - Alteração de coloração;
 - Alterações de textura;
 - Rancidez;
 - Perda de aroma;
 - Perda de valor nutricional.
- Alterações principalmente em vegetais.
- Hoje: diversos usos e aplicações industriais.

BRANQUEAMENTO
OU
TRATAMENTO
TÉRMICO

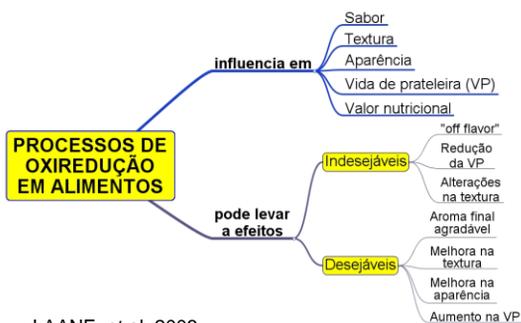
Table 5.1 Enzyme Responsible for Quality Deterioration in Unblanched Vegetables

	Type of Deterioration	Responsible Enzymes
Sensorial	Off-flavor development	Lipoxygenases Proteases Lipases (secondary action)
	Textural changes	Pectinases Cellulase
	Color changes	Polyphenol oxidases Chlorophyllase Peroxidases (laser extend)
Nutritional		Lipoxygenases (secondary action) Ascorbic acid oxidase Thiaminase Polyphenol oxidases Lipoxygenases (secondary action)

Source: Adapted from Williams et al. (1986) and Barrett and Theerakulkait (1995).

Fonte: Gökmen, 2010, in: Bayindirli, 2010.

APLICAÇÕES DE OXIDOREDUÇÕES EM ALIMENTOS



LAANE, et al. 2003

GRUPOS DE ÓXIDO REDUTASES

- Lipoxygenase (LOX)
- Peroxidase (PER)
- Catalase
- Glicose-oxidases (GOX)
- Ácido ascórbico oxidase
- Polifenol oxidase (PFO)
- Outras ...

LIPOXIGENASE - (LOX)

E.C. 1.13.11.12

linoleate: oxygen oxidoreductase

OUTRAS DENOMINAÇÕES

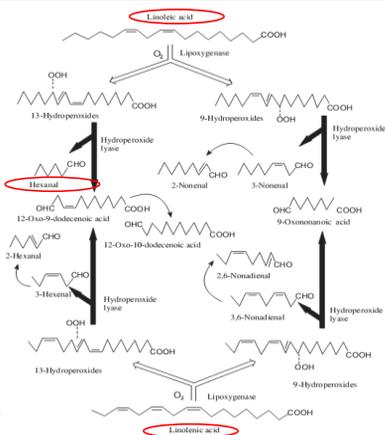
- lipoxidase
- caroteno oxidase

Lipoxigenase

São ácidos graxos essenciais para o homem!

- Oxidação lipídica
 - Catalisa adição de oxigênio molecular em FA poli-insaturados contendo **cis, cis 1,4 pentadieno** (**ácidos linoleico, linolênico e araquidônico**) para o conjugado correspondente cis, trans dienóico monohidroperóxidos = aroma de ranço. (PUFAs) (EFAs)
 - Destruição de ácidos graxos essenciais, proteínas e vitaminas
- Possui um átomo de ferro no centro ativo

Possíveis produtos da oxidação de ácido linoleico catalizada por lipoxigenases



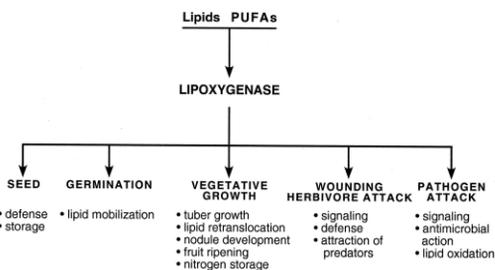
(ROBINSON, 2001)

FONTES:

- VEGETAIS, ANIMAIS E MICRORGANISMOS.
- > interesse são as de origem vegetal
 - Grãos (cereais)
- Exemplos de lipoxigenases estudadas:
 - Óleo de soja;
 - Óleo de canola;
 - Peixes;
 - Batata;
 - Tomate;
 - Etc.



LOX - possui diversas funções em muitos processos durante a vida de vegetais



Porta H, and Rocha-Sosa M Plant Physiol. 2002;130:15-21

©2002 by American Society of Plant Biologists

Importância em alimentos

- *Produção de Off-flavor*
- Influência na textura e propriedades nutritivas dos alimentos;
- Maioria dos vegetais contém ácido linoleico e linolênico = ação da lipoxigenases.
- Óleos vegetais, grãos armazenados, farinhas
 - = rancidez, perda de ác. graxos essenciais, pigmentos e vitaminas

Aplicação industrial

- Benéfico em farinhas e panificação:
 - Branqueamento da farinha por destruição de carotenoides
 - Aumento do volume em pães, melhora da textura (maciez) = "crosslink"
- Também tem sido utilizada para produção de aromas específicos.
 - Principalmente para indústria de bebidas e queijos.



PEROXIDASE

E.C. 1.11.1.7

Peroxidase

- Uma das mais importantes do grupo
 - Mudanças deteriorativas (cor, aroma, gosto e textura) (\downarrow aw e \downarrow temperatura)



- Elevada resistência térmica
- Capacidade de regeneração após desnaturação térmica.

Indicador de inativação de enzimas deteriorativas

Peroxidase – importância em alimentos

- Alteração de cor em vegetais
 - = descoloração de carotenóides e antocianinas.
- Diminuição do valor nutritivo
 - = oxidação de vit. C e aa.
- Degradação de ácidos graxos insaturados
 - = sabor de ranço.
- Desenvolvimento de *off flavor* em vegetais congelados e desidratados.

Tecidos vegetais

- Função biológica:
 - Síntese de fito-hormônios (ácido indol-acético);
 - Maturação e senescência de frutos;
 - Síntese de lignina por plantas
 - Processos de lesão (mecânica e fisiológica) e defesa contra infecções virais.

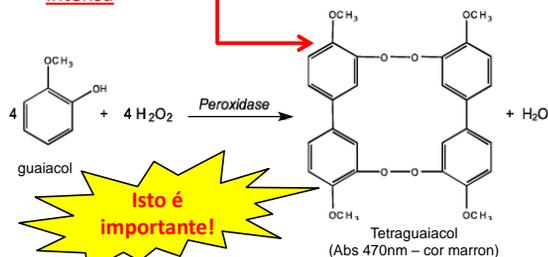
Fontes:

- Peroxidase – encontrada amplamente distribuída no reino animal e vegetal.
- tem sido estudada em:
 - Maçãs (deterioração durante a estocagem);
 - Laranja;
 - Feijão;
 - Couve de Bruxelas;
 - Uva;
 - Especiarias;
 - Batata;
 - Pêra;
 - Tomate;
 - Etc.



Peroxidase

- Peróxido de hidrogênio e guaiacol por ação da peroxidase = formam um composto de **coloração intensa**



Métodos de detecção da atividade

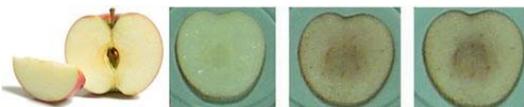
- Espectrofotômetro a 470nm (primeiros 30-90 seg de reação)



inativação

Aplicações de temperaturas de 90 a 100°C/3min;

Presença de NaCl e pH ácido auxiliam no processo

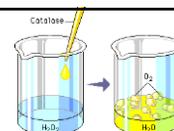


Outros inibidores:

- Dióxido de carbono ou sulfitos:
 - Ex.: Metabissulfito de sódio 0,1%.
- Como? **destruição de H₂O₂**, bloqueando a atividade da enzima, mantendo o substrato na forma reduzida.
- SO₂ + H₂O₂ → SO₃²⁻ + H₂O

CATALASE

E.C. 1.11.1.6



- Catalisa a decomposição de peróxido de hidrogênio



- IMPORTANTE para o metabolismo celular oxidativo! = manutenção da vida.

FONTES:

- Células animais;
- Células vegetais;
- Células microbianas.



- Ex: tomate; batata, especiarias, leite, etc.



Potato
 H_2O_2

Potato
 H_2O_2
HCl

Potato
 H_2O_2
NaOH

Catalase = importância

- Perda de cor e odor de vegetais congelados e desidratados.
- Indicador de branqueamento (menos utilizado).

Aplicação industrial

- Remoção de H_2O_2 , resultante da glicose oxidase
- Remoção de H_2O_2 residual após esterilização de clara de ovo
- Remoção de H_2O_2 intencionalmente adicionado ao leite e detecção de adulteração.

Já já vamos ver isto!!!

Métodos de detecção da atividade

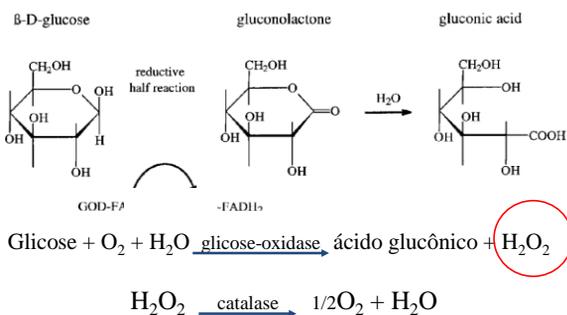
- Espectrofotômetro a 235nm – pela destruição de H_2O_2
- Titulação de H_2O_2 remanescente – Permanganato de potássio em meio ácido



GLICOSE OXIDASE (GOX)

E.C. 1.1.3.4 – β -D-glucose 1-oxidoreductase

Glicose oxidase



GOX - Características

- pH ótimo = 5,6
- pI = 4,2
- Estabilidade frente ao pH entre 4,0 e 6,0, mantendo cerca de 50% de sua atividade inicial em pH entre 3,5 e 7,0.
- Atua bem em temperaturas entre 30 a 40°C
- Torna-se instável acima de 50°C

GOX - FONTES:

- Fungos filamentosos – *Aspergillus* e *Penicillium*.
- Não encontrada em animais e vegetais.
- Ex.: *Aspergillus niger*; *Penicillium crysogenum*; *Penicillium amagasakiense*; *Talaromyces flavus*.

Aplicações Industriais

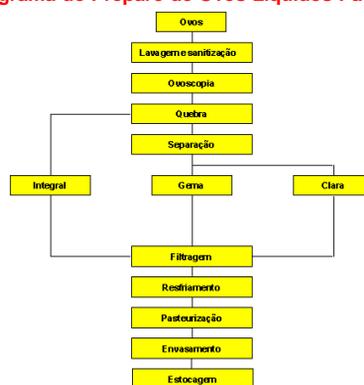
1. Remoção de glicose
2. Remoção de oxigênio
3. Produção de ácido glucônico
4. Produção de Peroxido de Hidrogênio

GOX - Aplicações industriais

- **Desglicosação de ovos** - Remoção de glicose da clara do ovo ou do ovo integral na pasteurização (sofrem escurecimento por Maillard).
- Para remoção da água oxigenada formada, aplica-se conjuntamente catalase



Fluxograma do Preparo de Ovos Líquidos Pasteurizados



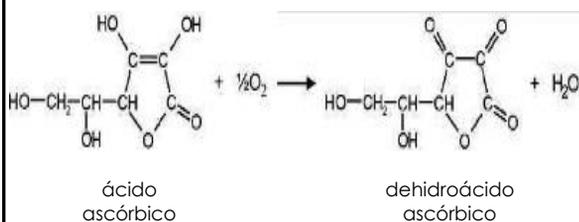


ÁCIDO ASCÓRBICO OXIDASE

E.C. 1.10.3.3

Ácido ascórbico oxidase

Oxidação do ácido ascórbico



45

Ácido ascórbico oxidase

- Presente em grãos, sementes e frutas cítricas
- Redução da concentração de vitamina C.
- Em sucos = perda de Ácido Ascórbico, início do escurecimento não enzimático.

46

Polifenol Oxidase

- EC. 1.14.18.1 =
 - monofenol monooxigenase (tirosinase, fenolase, monofenol oxidase e creolase).
- E.C. 1.10.3.1 =
 - catecol oxidase (difenoil oxidase, fenolase, polifenoloxidase)



NÃO!!! Vamos aprofundar um pouquinho os conhecimentos em POLIFENOL OXIDASES... e escurecimento enzimático na próxima aula.

Outras Referencias

- Gökmen, V. Selection of the Indicator Enzyme for Blanching of Vegetables. Chapter 5. in: **Enzymes in Fruit and Vegetable Processing - Chemistry and Engineering Applications**. BAYINDIRLI, A. (ed.).CRC Press, 2010. p. 123-144.
- Robinson, D. S. The Effect of Oxidative Enzymes in Foods. Chapter 9. in: **Food Shelf life Stability**. D. S. Robinson; N. A. Eskin (eds.). CRC Press, 2001.
- Laane, C.; Bruggeman, Y.; Winkel, C. Applications of Oxidoreductases in Foods. Chapter 13. in: **Handbook of Food Enzymology**. Whitaker, J. R.; Voragen, A. G. J.; Wong, D. W. S. (eds.). Marcel Decker, 2003.
- Ramírez, E. C.; Whitaker, J. R.; Virador, V. M. Polyphenol Oxidase. Chapter 39. in: **Handbook of Food Enzymology**. Whitaker, J. R.; Voragen, A. G. J.; Wong, D. W. S. (eds.). Marcel Decker, 2003.